

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/052103

発行日 令和1年8月15日(2019.8.15)

(43) 国際公開日 平成30年3月22日(2018.3.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 37/00 (2006.01)	CO1B 37/00	4C204
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08	4G073
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 37/02 3O1Z	4G169
BO1J 29/03 (2006.01)	BO1J 29/03 Z	4H006
BO1J 37/04 (2006.01)	BO1J 37/04 1O2	4H039
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く		

出願番号 特願2018-539797 (P2018-539797)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2017/033378
 (22) 国際出願日 平成29年9月15日(2017.9.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-180502 (P2016-180502)
 (32) 優先日 平成28年9月15日(2016.9.15)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)

(71) 出願人 503360115
 国立研究開発法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (74) 代理人 110000084
 特許業務法人アルガ特許事務所
 (72) 発明者 野村 淳子
 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大
 学法人東京工業大学内
 (72) 発明者 大須賀 遼太
 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大
 学法人東京工業大学内
 Fターム(参考) 4C204 CB03 DB01 EB01 FB01 GB01

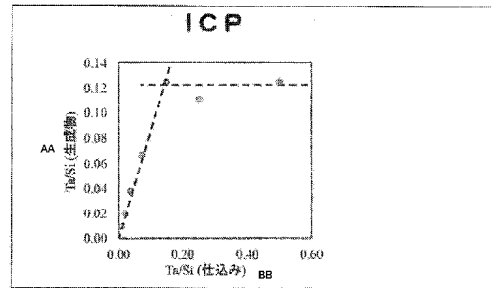
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物複合体

(57) 【要約】

固体金属触媒や担体として有用な新たな形態の遷移金属酸化物の提供。

メソポーラスシリカと遷移金属酸化物とを含む酸化物複合体であって、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在することを特徴とする酸化物複合体。



AA Product
 BB Charge

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

メソポーラスシリカと遷移金属酸化物とを含む酸化物複合体であって、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在することを特徴とする酸化物複合体。

【請求項 2】

前記酸化物複合体の表面で測定した X 線回折測定において、 $2\theta = 20^\circ$ 以上 50° 以下の範囲に回折ピークが観測されない請求項 1 記載の酸化物複合体。

【請求項 3】

前記酸化物複合体の表面で測定した元素分析において、 $> 200 \text{ nm}$ の範囲に少なくとも 1 つ以上の吸収ピークが観測される請求項 1 又は 2 記載の酸化物複合体。

10

【請求項 4】

前記メソポーラスシリカの表面水酸基量に対する前記酸化物複合体の表面水酸基量が、40 モル % 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の酸化物複合体。

【請求項 5】

前記遷移金属酸化物が、第 4 ~ 第 10 族から選ばれる金属の酸化物である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の酸化物複合体。

【請求項 6】

前記遷移金属酸化物が、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び酸化セリウムから選ばれる酸化物である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の酸化物複合体。

20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の酸化物複合体を含有する触媒。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の酸化物複合体を担体とする触媒。

【請求項 9】

メソポーラスシリカと遷移金属アルコキシドとを非極性溶媒中で反応させる工程、及び得られた反応物を空气中で焼成する工程を含む、メソポーラスシリカと遷移金属酸化物とを含む酸化物複合体であって、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在することを特徴とする酸化物複合体の製造法。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、固体触媒、触媒の担体等として利用できる酸化物複合体に関する。

【背景技術】**【0002】**

金属を担体に固定化した固体金属触媒反応は、その担体の構造や種類によって大きく相違することが知られている。例えば、金触媒の場合、アナターゼ型酸化チタン上に担持された粒子径 2 nm を超える金触媒はプロピレンをエポキシ化し、アナターゼ型酸化チタン上に担持された粒子径 2 nm 未満の金触媒はプロピレンをプロパンに還元することができる。またルチル型酸化チタン上に担持された金触媒は高温ではプロピレンを二酸化炭素に酸化し、低温ではプロピレンをアセトンに酸化する（非特許文献 1）。従って、固体金属触媒の新たな触媒活性や選択性を引き出すには、触媒の担体やそれ自体が触媒になり得る金属酸化物の新たな形態を開発することが重要である。

40

【0003】

一方、メソポーラスシリカは、均一で規則的な細孔（メソ孔）を有することから触媒や吸着材料として研究されている。例えば、メソポーラスシリカに金属酸化物やセリア - ジルコニア固溶体を担持した触媒が報告されている（特許文献 1 ~ 3 等）。

【先行技術文献】**【特許文献】**

50

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 9 - 5 6 4 5 6 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 0 - 5 1 8 3 6 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 0 - 2 0 1 3 9 8 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 非特許文献 1 】 T. Hayashi et al., J. Catalysis 178(1998)566

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

10

しかしながら、酸化チタン等の遷移金属酸化物は、通常 4 0 0 以下の温度で結晶化するため、従来報告されているメソポーラスシリカ細孔内に固定化したとしても結晶状態で存在する。結晶状態で固定化されている場合には、メソポーラスシリカ内に固定化されていたとしても大きな特性変化は望めない。また、特許文献 1 ~ 3 等の触媒は、メソポーラスシリカと金属化合物との反応を水やアルコール等の溶媒中で行っているため、固定化された金属酸化物は結晶又は固溶体であり、大きな特性変化は認められない。

従って、本発明の課題は、固体金属触媒や触媒の担体として有用な新たな形態の遷移金属酸化物を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

20

そこで本発明者は、メソポーラスシリカに種々の遷移金属酸化物を担持する検討をしてきたところ、非極性溶媒中でメソポーラスシリカに遷移金属アルコキシドを反応させた後、空气中で焼成して得られた複合体が、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在するという特殊な形態をとり、全く意外にも、そのアモルファス状態が 1 0 0 0 付近まで維持され、触媒活性が飛躍的に向上することを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、次の〔 1 〕 ~ 〔 8 〕を提供するものである。

【 0 0 0 9 】

30

〔 1 〕メソポーラスシリカと遷移金属酸化物とを含む酸化物複合体であって、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在することを特徴とする酸化物複合体。

〔 2 〕前記酸化物複合体表面で測定した X 線回折測定において、 $2\theta = 20^\circ$ 以上 50° 以下の範囲に回折ピークが観測されない〔 1 〕記載の酸化物複合体。

〔 3 〕前記酸化物複合体表面で測定した元素分析において、 > 200 nm の範囲に少なくとも 1 つ以上の吸収ピークが観測される〔 1 〕又は〔 2 〕記載の酸化物複合体。

〔 4 〕前記メソポーラスシリカの表面水酸基量に対する前記酸化物複合体の表面水酸基量が、40 モル% 以上である〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のいずれかに記載の酸化物複合体。

〔 5 〕前記遷移金属酸化物が、第 4 族 ~ 第 10 族から選ばれる金属の酸化物である〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれかに記載の酸化物複合体。

40

〔 6 〕前記遷移金属酸化物が、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び酸化セリウムから選ばれる酸化物である〔 1 〕 ~ 〔 5 〕のいずれかに記載の酸化物複合体。

〔 7 〕〔 1 〕 ~ 〔 6 〕のいずれかに記載の酸化物複合体を含有する触媒。

〔 8 〕〔 1 〕 ~ 〔 6 〕のいずれかに記載の酸化物複合体を担体とする触媒。

〔 9 〕メソポーラスシリカと遷移金属アルコキシドとを非極性溶媒中で反応させる工程、及び得られた反応物を空气中で焼成する工程を含む、メソポーラスシリカと遷移金属酸化物とを含む酸化物複合体であって、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在することを特徴とする酸化物複合体の製造法。

【 発明の効果 】

50

【 0 0 1 0 】

本発明の酸化物複合体は、遷移金属酸化物がメソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態で膜状に存在するにもかかわらず、1000 付近まで結晶化せずアモルファス状態を維持し、遷移金属酸化物では全く触媒活性を示さなかった反応に対しても優れた触媒活性を示す。また、本発明の酸化物複合体は、金ナノ粒子のような金属の担体としても有用である。また、本発明の酸化物複合体を用いればニオブ酸ナトリウムのような強誘電材料の前駆体が容易に製造できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 1 】

【 図 1 】メソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体の ICP 発光分光分析結果の例を示す。 10

【 図 2 】メソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体の XPS 分析結果の例を示す。

【 図 3 】メソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体の UV - vis スペクトルの例を示す。

【 図 4 】メソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体のバンドギャップと Ta/Si 比との関係を示す。

【 図 5 】メソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体の XRD パターンを示す。

【 図 6 】メソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体を 800 で 5 時間加熱した後の XRD パターンを示す。

【 図 7 】メソポーラスシリカ - Nb_2O_5 複合体の小角 XRD パターンを示す。

【 図 8 】メソポーラスシリカ - Nb_2O_5 複合体の窒素吸着等温線を示す。

【 図 9 】メソポーラスシリカ - Nb_2O_5 複合体の XRD パターンを示す。 20

【 図 10 】メソポーラスシリカ - Nb_2O_5 複合体の TG - DTA 分析結果を示す。

【 図 11 】メソポーラスシリカ - TiO_2 複合体の XRD パターンを示す。

【 図 12 】メソポーラスシリカ - ZrO_2 のパターンを示す。

【 図 13 】 $Au/Nb_2O_5/SBA - 15$ の TEM 像を示す。

【 図 14 】 $Au/Nb_2O_5/SBA - 15$ の CO の酸化活性を示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 2 】

本発明の酸化物複合体は、メソポーラスシリカと遷移金属酸化物とを含む酸化物複合体であって、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在することを特徴とする。 30

【 0 0 1 3 】

本発明の酸化物複合体の担体であるメソポーラスシリカとは、二酸化ケイ素（シリカ）を材質として、一般に直径 2 ~ 50 nm の均一で規則的な細孔（メソ孔）を有する物質である。

【 0 0 1 4 】

メソポーラスシリカとしては、例えば、SBA - 15（細孔直径 6 ~ 30 nm）、SBA - 16（細孔直径 6 ~ 15 nm）、MCM - 41（細孔直径 1.5 ~ 5.0 nm）、MCM - 48（細孔直径 2 ~ 5 nm）、FMS - 16（細孔直径 1.5 ~ 30 nm）等を使用することができる。これらのメソポーラスシリカは、当業者に公知の任意の方法によって製造することができ、一般的には界面活性剤を鋳型としたゾルゲル法によって製造することができる。 40

【 0 0 1 5 】

遷移金属酸化物としては、周期表第 4 族 ~ 第 12 族金属の酸化物が挙げられるが、第 4 族 ~ 第 10 族から選ばれる遷移金属の酸化物が好ましく、第 4 族及び第 5 族から選ばれる遷移金属の酸化物がより好ましく、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化セリウム、酸化サマリウム、酸化ランタンがさらに好ましく、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 がさらに好ましい。より具体的には、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面に薄膜を形成する観点から、原料として用いる遷移金属アルコキシドが非極性溶媒に溶解する遷移金属の酸化物が好ましく、第 4 族及び第 5 族から選ばれる遷移金属の酸化物がより好ましく、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化タンタ 50

ル、酸化セレンがさらに好ましく、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 がさらに好ましい。

【0016】

本発明の酸化物複合体は、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在することに特徴がある。ここで、メソポーラスシリカの表面及び細孔表面に遷移金属酸化物が存在することは、例えば酸化物複合体表面で測定した元素分析において、 $> 200\text{ nm}$ の範囲に少なくとも1つ以上の吸収ピークが観測されることで確認できる。すなわち、メソポーラスシリカ表面の元素分析で遷移金属化合物であることが確認でき、酸化物であることは遷移金属酸化物のバンドギャップに対応するUV-visの吸収($> 200\text{ nm}$)があることで確認できる。なお、メソポーラスシリカには紫外可視光(UV-vis)の吸収はない。従って、元素分析において、 $> 200\text{ nm}$ の範囲に少なくとも1つ以上の吸収ピークがあれば、メソポーラスシリカの表面に遷移金属酸化物が存在することがわかる。元素分析は、ICP、XPS、TEMやSEMのEDSを採用することができる。

10

【0017】

本発明においてメソポーラスシリカの表面に存在する遷移金属酸化物は、アモルファス状態で存在する。遷移金属酸化物がアモルファス状態で存在することは、メソポーラスシリカ表面で測定したX線回折測定において、 $2\theta = 20^\circ$ 以上 50° 以下の範囲に回折ピークが観測されないことで確認できる。すなわち、結晶相の場合、オングストローム単位のくり返し周期性を持ち、それに由来する回折ピークが $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ に現れる。これらのピークがないことが「不均一性」、すなわちアモルファス状態であることを表わす。なお、メソポーラス構造に由来するナノメートル単位の周期性に対応する回折ピークは、 $2\theta < 10^\circ$ に現れる。従って、X線回折において、 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に回折ピークが観測されなければ、メソポーラスシリカ表面上の遷移金属酸化物はアモルファス状態であると確認できる。

20

【0018】

また、本発明において、メソポーラスシリカの表面及び細孔表面に遷移金属酸化物が膜状に存在する。この膜状に存在するとは、単層膜か、又はその単層膜が複数積層された形態であることを意味する。

ここで、膜調製の際に、シリカ上に表面水酸基との反応により固定化する遷移金属酸化物の前駆体(遷移金属アルコキシド)の量を変化させ、一回の固定化反応で「いくら増やしてもそれ以上は固定化できない」という最大量が存在することで、その量で形成される遷移金属酸化膜を「単層膜」と定義する。量については各種元素分析にて、基板のシリカに対する相対量で確認できる(J. N. Kondo, H. Yamazaki, A. Ishikawa, R. Osuga, S. Takeo, T. Yokoi, S. Kikkawa, K. Teramura and T. Tanaka, "Nibikater tabtakyn oxide on mesoporous silica substrate", ChemistrySelect, 1, 3124-3131(2016), DOI: 10.1002/slct.201600507.)。

30

基板となるメソポーラスシリカの表面水酸基量密度は、室温でのピリジン吸着により見積もられ、 $1.0 \sim 2.0\text{ site} \cdot \text{nm}^{-2}$ となっている。遷移金属酸化物薄膜を調製した際にはその表面水酸基量は、メソポーラスシリカのものの40モル%以上である。

40

ここで、メソポーラスシリカの表面酸点は、例えば表面にピリジンを吸着させてIR法、昇温脱離法等でブレンステッド酸点(BAS)とルイス酸点(LAS)を区別して測定する方法により測定できる。本発明においては、例えば、メソポーラスシリカの表面をピリジン処理し、シリカと弱く相互作用したピリジンを、室温付近でIRで観測する。このときのシラノールのピークの減少と、ピリジンのピークの増加が一次の関係にあることを確認し、導入しているピリジンの量が分かっているので、全シラノールを覆うのに必要なピリジンの量を算出する。

【0019】

本発明の酸化物複合体は、例えば(1)メソポーラスシリカと遷移金属アルコキシドとを非極性溶媒中で反応させる工程(工程(1))、及び(2)得られた反応物を空气中で

50

焼成する工程（工程（２））を含む方法により製造できる。

【００２０】

工程（１）に用いられる遷移金属アルコキシドとしては、遷移金属メトキシド、遷移金属エトキシド、遷移金属イソプロポキシド等の遷移金属 $C_1 - C_6$ アルコキシドが挙げられる。原料として硝酸ジルコニル等の遷移金属無機酸塩を用いた場合には、メソポーラスシリカの表面に薄膜が形成されないため、メソポーラスシリカの表面にアモルファス状の膜が形成されない。

工程（１）の反応は、特に限定されないが、通常非極性溶媒中で行う。非極性溶媒を用いることで、極性溶媒、特に酸素を含有するような極性溶媒を使用した場合に比べて、メソポーラスシリカ表面の水酸基と溶媒との反応が起こりにくいため、メソポーラスシリカ表面の水酸基と遷移金属アルコキシドとの反応を十分に進行させることができ、薄膜を形成する上で有利である。

また溶媒中の含水量は、特に限定はされないが、極力少ないことが好ましく、無水溶媒を使用することがより好ましい。溶媒中に含まれる水は、遷移金属アルコキシドやメソポーラスシリカ表面の水酸基と反応し、遷移金属アルコキシドとメソポーラスシリカ表面の水酸基との反応の進行を阻害することがあるため、薄膜の形成には、含水量の少ない溶媒が好ましい。従って、工程（１）を行う上では、無水の非極性溶媒を用いることが好ましい。好ましい非極性溶媒としては、飽和炭化水素、芳香族炭化水素が好ましく、芳香族炭化水素がより好ましい。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が特に好ましい。

【００２１】

工程（１）に用いられる遷移金属アルコキシドとしては、前記の非極性溶媒に溶解する化合物が好ましい。具体的にはメソポーラスシリカ表面に単層膜を形成させる点から、用いる非極性溶媒に対する遷移金属アルコキシドの溶解度としては、特に限定されないが、通常 1 g/L 以上であり、 5 g/L 以上が好ましく、 8 g/L 以上がより好ましい。このような遷移金属アルコキシドとしては、Nbアルコキシド、Taアルコキシド、Tiアルコキシド、Zrアルコキシド、Vアルコキシド、Yアルコキシド、Ceアルコキシド、Smアルコキシド、Laアルコキシド、Gdアルコキシド、Prアルコキシド、Snアルコキシド、Biアルコキシド、Hfアルコキシド、Geアルコキシド等が挙げられる。このうち、第４族又は第５族の金属アルコキシドが好ましく、Taアルコキシド、Nbアルコキシド、Tiアルコキシド、Zrアルコキシドが特に好ましい。

【００２２】

遷移金属アルコキシドの使用量は、特に限定されないが、用いるメソポーラスシリカ１質量部に対し、通常、 0.1 質量部以上、好ましくは 0.15 質量部以上、通常 1.0 質量部以下、好ましくは 0.5 質量部以下である。

【００２３】

工程（１）の反応条件は本発明の効果を満たす限りにおいて特に限定されず、適宜公知の方法に基づいて設定することができる。

工程（１）における反応温度は、通常、 100 以上、 200 以下、好ましくは 150 以下である。

工程（１）は、空気中でも、不活性ガス雰囲気下で行ってもよいが、不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。

【００２４】

工程（１）の反応は、具体的には非極性溶媒中、メソポーラスシリカ１質量部に対して、遷移金属アルコキシド 0.15 質量部以上 0.50 質量部以下を、温度 100 以上 150 以下で、不活性ガス雰囲気下で１時間以上５時間以下反応させればよい。工程（１）により、メソポーラスシリカ表面に存在する水酸基と遷移金属アルコキシドが膜状に積層する。

【００２５】

工程（２）の空気中の焼成温度は $300 \sim 600$ が好ましく、さらに $400 \sim 6$

10

20

30

40

50

00 がより好ましい。工程(2)により、メソポーラスシリカ表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に生成する。

【0026】

本発明の酸化物複合体は、メソポーラスシリカ表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在し、その遷移金属酸化物は1000 付近まで結晶化せず、アモルファス状態を維持する。このように結晶化温度が高くなる理由は、明らかではないが、同一遷移金属酸化物のネットワークが広がっておらず、さらに一方向で(膜状で)シリカと強く結合しているため、より安定な結晶相となるための物質移動が抑制されているため、すなわち結晶化するための活性化エネルギーが大きくなっているためと考えられる。

10

【0027】

このようにメソポーラスシリカ表面及び細孔内表面に、アモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に安定に存在するため、遷移金属酸化物の触媒活性が格別顕著に向上する。また、触媒担体としても有用である。例えば、後記実施例に示すように、本発明の酸化物複合体は、遷移金属酸化物単体又はメソポーラスシリカの触媒活性に比べて、例えばアニリンのN-アルキル化、酸化環化、プリンス反応等の触媒活性が飛躍的に向上している。また、本発明の酸化物複合体には、金ナノ粒子のような触媒として有用な貴金属粒子を担持することもできる。

従って、本発明の酸化物複合体は、酸化、還元、付加又は縮合反応等の触媒及び触媒担体として有用である。

20

さらには、本発明の酸化物複合体をアルカリ処理すると、 $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ のような NaNbO_3 前駆体が容易に得られる。ここで NaNbO_3 等の遷移金属酸アルカリ金属塩は、強誘電材料として有用である。

【実施例】

【0028】

次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0029】

実施例1

(1)メソポーラスシリカ(SBA-15)2.0gに $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ 2.70-6.76gを添加し、125 でトルエン200mL中で還流した。100 で乾燥後、空気中、500 で5時間焼成した。

30

(2)得られた酸化物複合体のICP発光分光分析結果を図1に示す。ICP発光分光分析は、ICP-visにより、 $>100\text{nm}$ の吸収を測定した。図1の結果より、メソポーラスシリカの表面及び細孔内表面に Ta_2O_5 の存在が確認され、 Ta/Si 比が約0.2で飽和することが判明した。また、得られた複合体のXPS分析結果を図2に示す。XPSでも、ICPと同様の結果が得られた。

【0030】

(3)得られた酸化物複合体のUV-visスペクトルを図3に、図4にバンドギャップと Ta/Si 比との関係を示す。

図3及び図4から、原料メソポーラスシリカにはUV-visの吸収がないのに対し遷移金属酸化物(Ta_2O_5)のバンドギャップに由来する吸収ピークが存在することがわかる。

40

【0031】

(4)図5に、酸化物複合体のXRDパターンを示す。図5より、得られた酸化物複合体は、アモルファス状態であることがわかる。

さらに、得られた酸化物複合体を800 5時間加熱した後のXRDパターンを図6に示す。図6より、本発明の酸化物複合体は、800 に加熱してもアモルファス状態を維持することが判明した。

【0032】

(5)(水酸基量の測定)

50

メソポーラスシリカの表面水酸基の定量は、室温で弱く相互作用したピリジンを赤外分光法で観測することで行った。孤立した状態のシラノールのピークの減少と、相互作用をしたピリジンのピークの増加が一次の関係にあることを確認し、全シラノールを覆うのに必要なピリジンの量で見積もった (J. N. Kondo, H. Yamazaki, A. Ishikawa, R. Osuga, S. Takeo, T. Yokoi, S. Kikkawa, K. Teramura and T. Tanaka, "Nibikater tabtakyn oxide on mesoporous silica substrate", ChemistrySelect, 1, 3124-3131(2016), DOI: 10.1002/slct.201600507.)。

その結果、メソポーラスシリカ Ta_2O_5 複合体の表面水酸基量は、基材であるメソポーラスシリカの表面水酸基量の 40 質量%以上であることが判明した。

【0033】

実施例 2

原料として、 $Nb(OEt)_5$ 、 $Ti(O^iPr)_4$ 及び $Zr(O^iPr)_4$ を用い、実施例 1 と同様にしてメソポーラスシリカ表面及び細孔内表面にアモルファス状態の遷移金属酸化物が膜状に存在する複合体を製造した。

図 7 に、 Nb_2O_5 複合体の小角 XRD パターンを示し、図 8 に窒素吸着等温線を示す。図 7 から、メソポーラスシリカ表面に Nb_2O_5 が積層してもメソポーラスシリカに由来する二次元ヘキサゴナル構造の崩壊が起こっていないことがわかる。

図 8 より、相対圧 0.6 ~ 0.8 の立ち上がり由来するメソポーラスシリカに存在する均一な大きさでシリンダー状の細孔が維持されていることが確認できる。

図 9 に、 Nb_2O_5 複合体の XRD パターンと、500 ~ 1000 に加熱した後の XRD パターンを示す。図 9 より Nb_2O_5 複合体は、 Nb_2O_5 がアモルファス状態で存在し、800 ~ 900 までアモルファス状態を維持することがわかる。

図 10 に、 Nb_2O_5 複合体の TG-DTA 分析結果を示す。図 10 より、 Nb_2O_5 複合体は、1000 付近まで結晶化しないことがわかる。

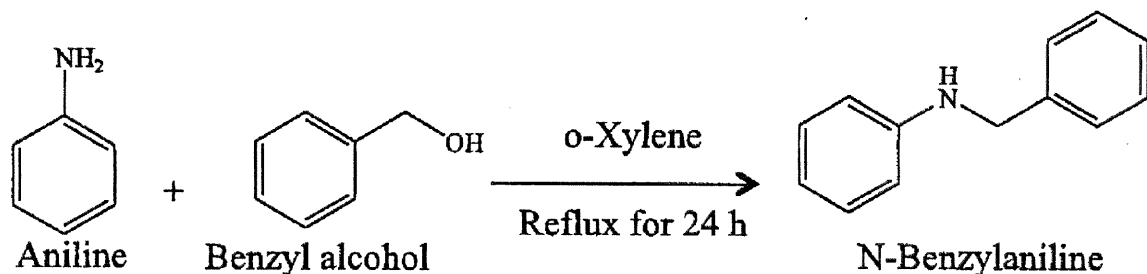
図 11 に、 TiO_2 複合体、図 12 に ZrO_2 複合体の XRD パターンを示す。 TiO_2 複合体及び ZrO_2 複合体のいずれもアモルファス状態でメソポーラスシリカ表面に存在することがわかる。

【0034】

実施例 3

【0035】

【化 1】



【0036】

O-キシレン 1.5 mL に、アニリン 1.0 mmol、ベンジルアルコール 1.2 mmol を添加した。これにメソポーラスシリカ 50 mg、 Ta_2O_5 50 mg 又は実施例 1 で得たメソポーラス- Ta_2O_5 複合体 50 mg を添加し、155 で 24 時間加熱還流し、N-ベンジルアニリンを得た。

【0037】

実施例 4

【0038】

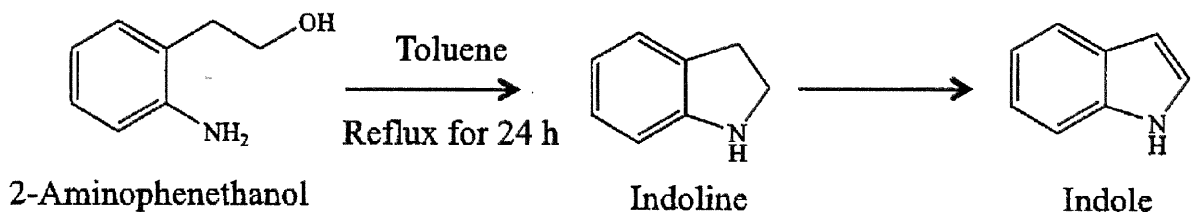
10

20

30

40

【化2】



【0039】

トルエン 5 mL に、2 - アミノフェニルアルコール 1 . 0 mmol を添加した。これにメソポーラスシリカ 50 mg、 Ta_2O_5 50 mg 又は実施例 1 で得たメソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体 50 mg を添加し、24 時間加熱還流し、酸化還元反応を行い、インドールを生成させた（副生物：インドリン）。

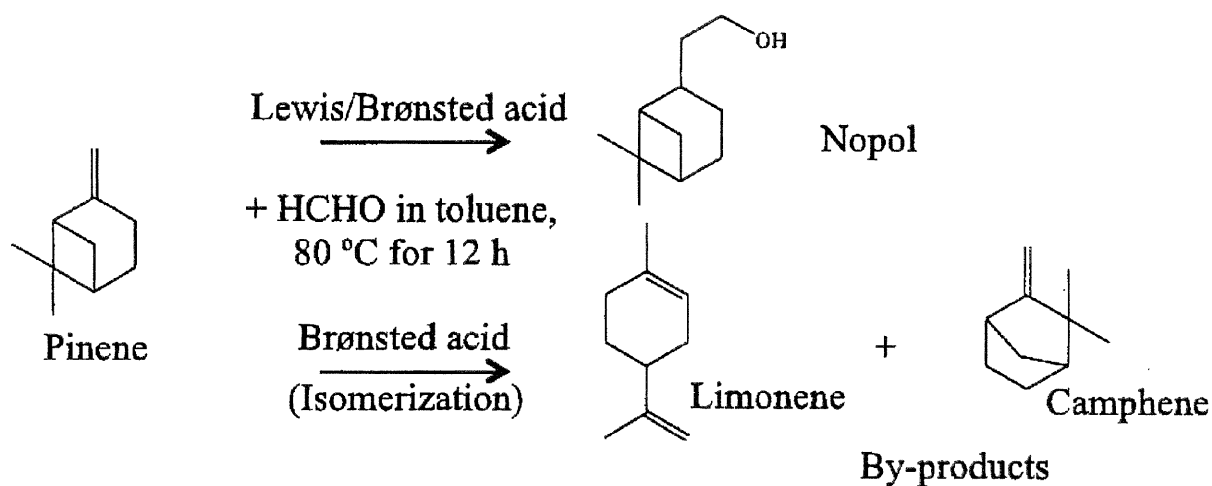
10

【0040】

実施例 5

【0041】

【化3】



20

30

【0042】

トルエン 5 mL に、ホルムアルデヒド 2 . 0 mmol 及びピネン 1 . 0 mmol を加えた。これにメソポーラスシリカ 50 mg、 Ta_2O_5 50 mg 又は実施例 1 で得られたメソポーラスシリカ - Ta_2O_5 複合体 50 mg を添加し 80 で 12 時間反応させ、ノポールを生成させた（副生物：リモンエン及びカンフェン）。

【0043】

実施例 3 ~ 5 の反応結果を表 1 に示す。

【0044】

【表 1】

触媒	表面積/ m^2g^{-1}	N-アルキル化 (実施例 3)		酸化環化 (実施例 4)		プリンス反応 (実施例 5)		
		変換率/%	N-ベンジルアミン の収率	変換率 /%	インドリンの収率 /%	変換率 /%	ノボールの収率 /%	副生物の収率 /%
メソポーラスシリカ- Ta_2O_5 複合体	525	72	62	40	21	60	34	4
バルク体 Ta_2O_5	26	0	0	0	0	5	2	2
メソポーラスシリカ	873	0	0	0	0	6	0	1

実施例 6

実施例 2 で得られたメソポーラスシリカ - Nb_2O_5 複合体 ($\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{SBA} - 15$) 0.25 g に、Au ドデカンチオール疎水コロイド (Au の粒径 3 nm) 0.0025 ~ 0.025 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。次いで、溶媒を蒸発させ、120 で乾燥した。次に 300 に 2 時間加熱し、Au ナノ粒子担持 $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{SBA} - 15$ を 0.251 ~ 0.275 g 得た。得られた複合体 ($\text{Au} / \text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{SBA} - 15$) の TEM 像を図 13 に示す。図 13 には、メソポーラスシリカ - Nb_2O_5 複合体 ($\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{SBA} - 15$) に代えて、メソポーラス $\text{Nb}_2\text{O}_5 /$ アモルファス水酸化ニオブ (JRC - NBO - 1) を用いて同様に Au を担持させた複合体 ($\text{Au} / \text{JRC} - \text{NBO} - 1$) の TEM 像も示した。

10

図 13 から明らかなように、 $\text{Au} / \text{JRC} - \text{NBO} - 1$ では、金ナノ粒子が均一に分散して担持されていなかったが、 $\text{Au} / \text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{SBA} - 15$ では、メソポーラスシリカの細孔に存在する Nb_2O_5 膜上に、金ナノ粒子が均一に分散している。

【0046】

実施例 7

実施例 6 で得られた金ナノ粒子担持メソポーラスシリカ - Nb_2O_5 複合体の触媒活性を測定した。触媒 0.15 g に空気 50 mL / 分供給して 250 で 1 時間前処理した。次いで、1% $\text{CO} /$ 空気を 50 mL / 分供給し、 CO_2 への変換を試みた。反応温度と CO から CO_2 への変換率との関係を図 14 に示す。

図 14 から明らかなように、 $\text{Au} / \text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{SBA} - 15$ は、より低温で CO を CO_2 に変換でき、優れた触媒活性を示した。

20

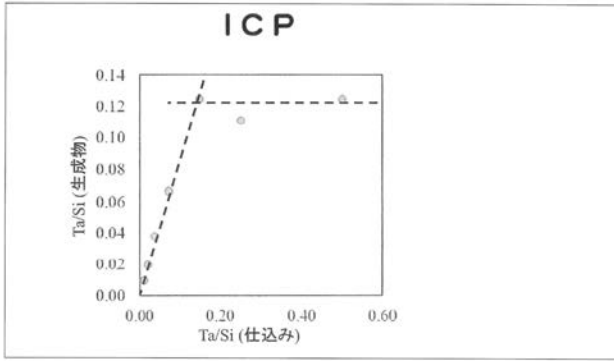
【0047】

実施例 8

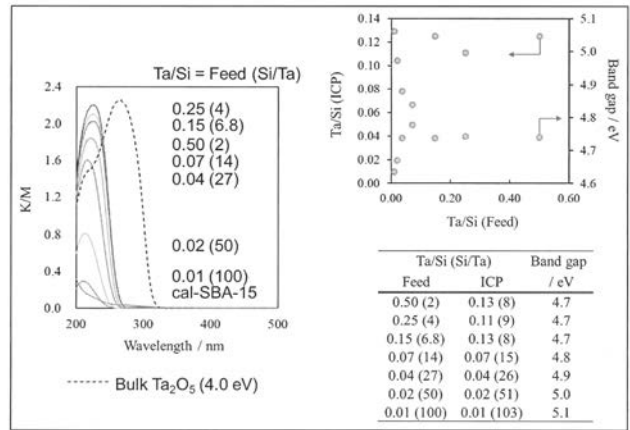
実施例 2 で得られたメソポーラスシリカ - Nb_2O_5 複合体を pH 13 の水酸化ナトリウム水溶液で 24 時間攪拌した。その結果、メソポーラスシリカは完全に溶解し、白色粉末が沈殿した。

得られた結晶を XRD 解析したところ、得られた結晶は $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ であった。この化合物は、加熱することにより容易に強誘電材料として有用な NaNbO_3 に変換できた。

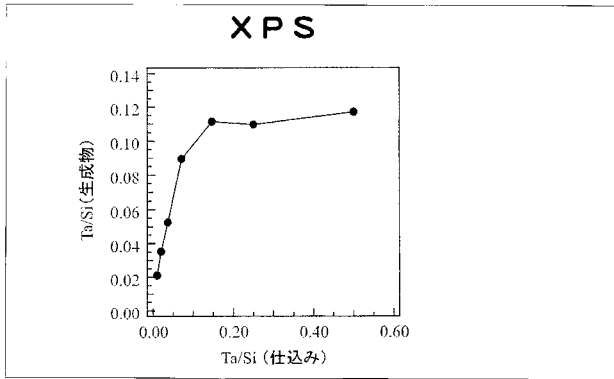
【 図 1 】



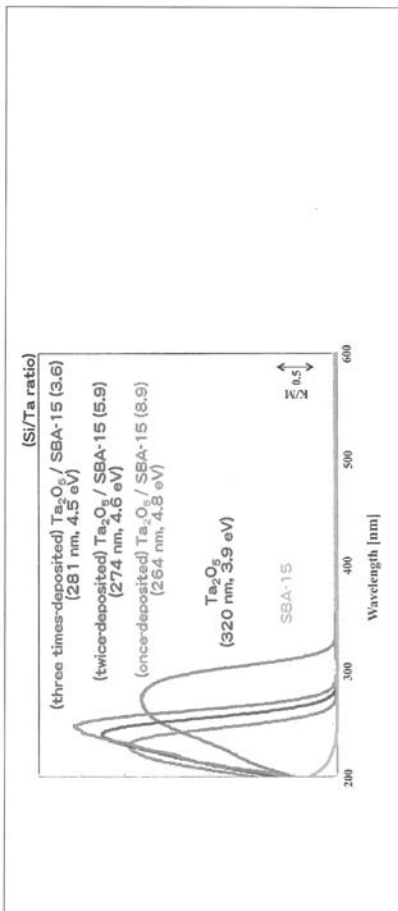
【 図 3 】



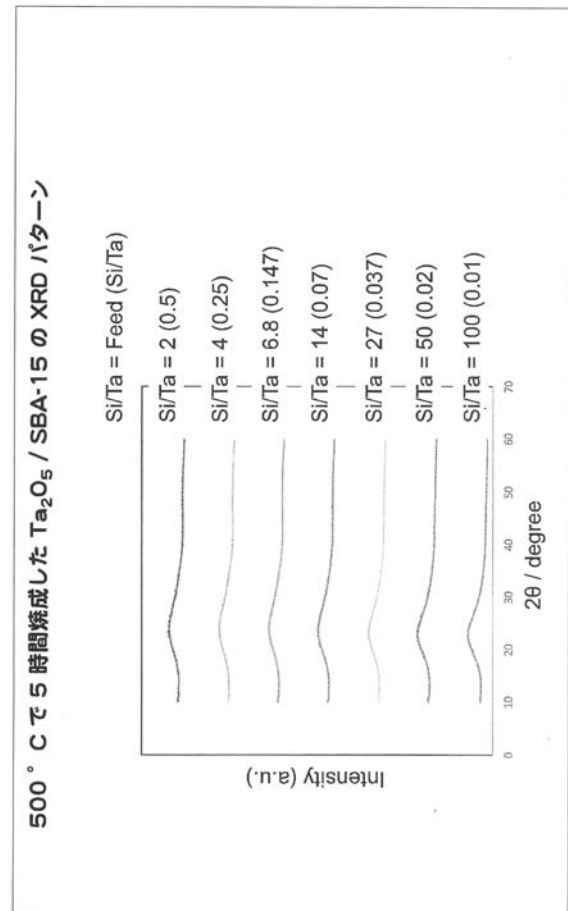
【 図 2 】



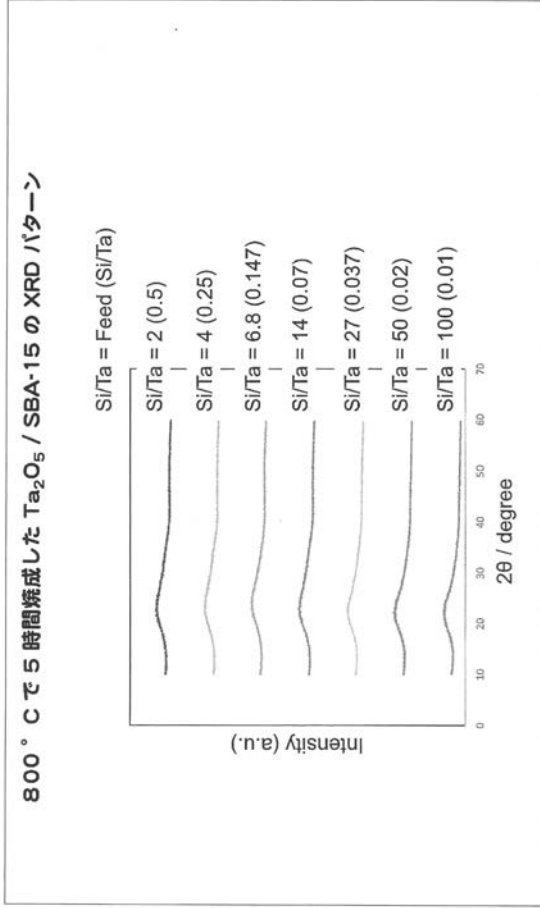
【 図 4 】



【 図 5 】



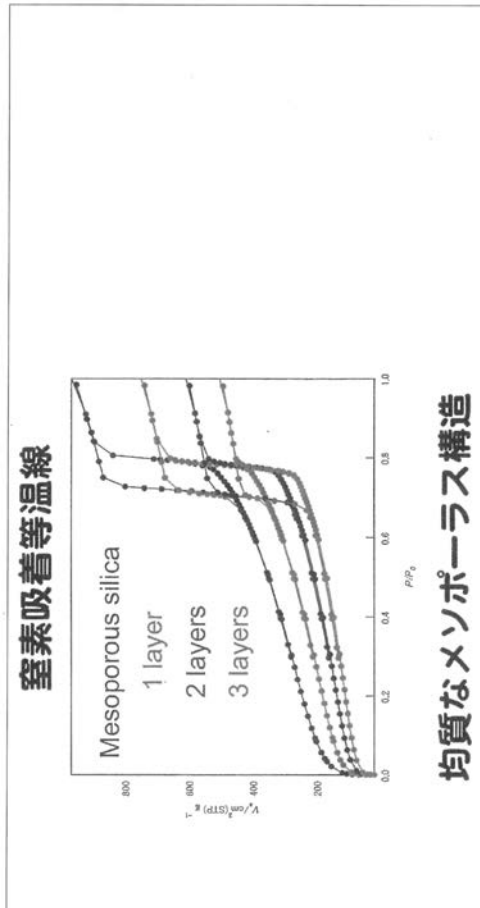
【 図 6 】



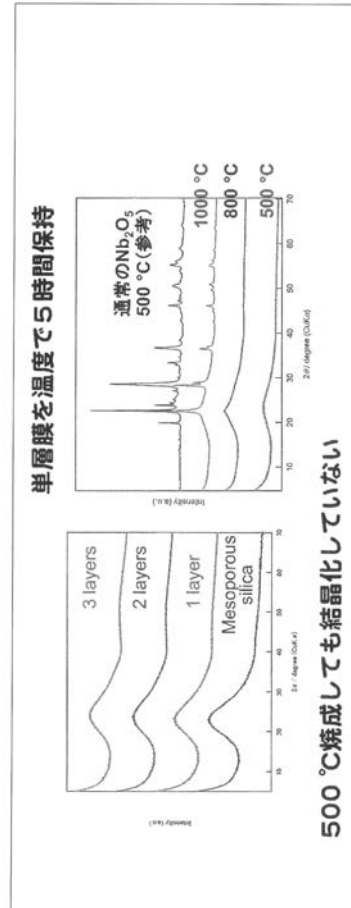
【 図 7 】



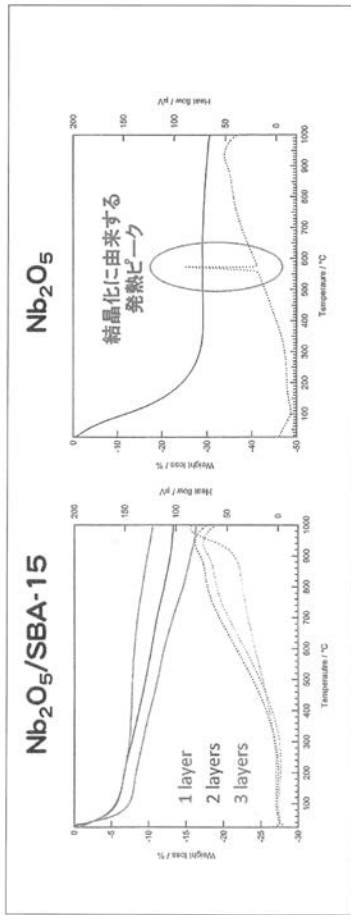
【 図 8 】



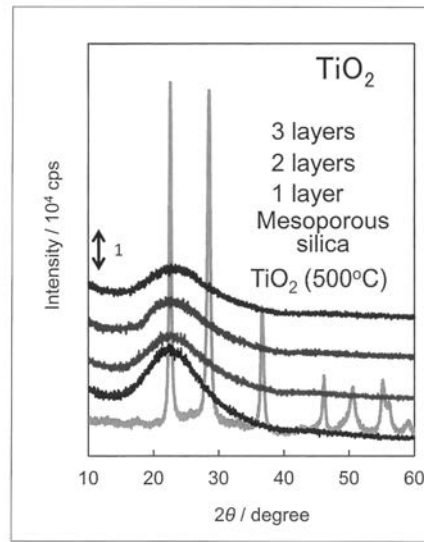
【 図 9 】



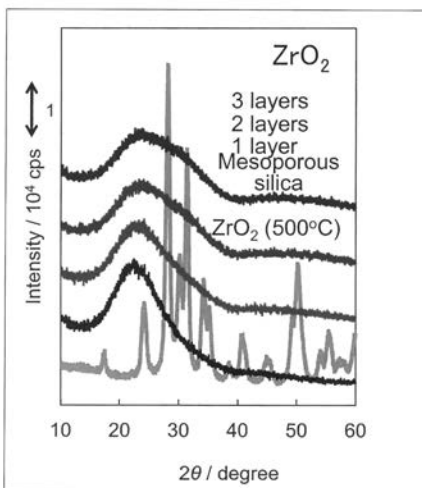
【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



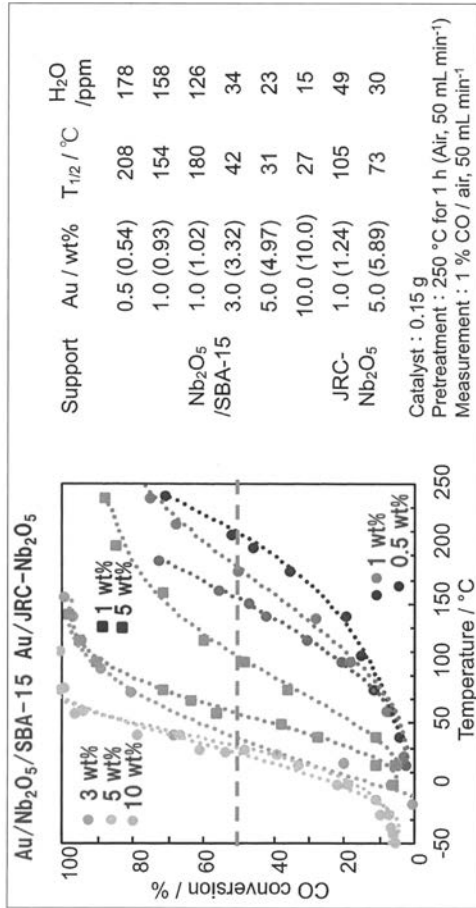
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】

sample	Au loading / wt%	
	0.5	1
Au/Nb ₂ O ₅ /SBA-15		
Au/JRC-NBO-1		

【 図 1 4 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2017/033378
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. C01B37/00 (2006. 01) i, B01J29/03 (2006. 01) i, B01J37/04 (2006. 01) i, B01J37/08 (2006. 01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C01B37/00, B01J29/03, B01J37/04, B01J37/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Japanese Published Examined Utility Model Applications		1922-1996
Japanese Published Unexamined Utility Model Applications		1971-2017
Japanese Examined Utility Model Registrations		1996-2017
Japanese Registered Utility Model Specifications		1994-2017
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-221203 A (BABCOCK-HITACHI K. K.) 25 September 2008, claims, paragraphs [0079], [0083], [0091] & US 2009/0263304 A1, claims, paragraphs [0115], [0119], [0127] & WO 2008/099814 A1 & EP 2100665 A1 & KR 10-2009-0079882 A & CN 101547740 A	1-9
A	JP 2015-145355 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 August 2015, claims, examples (Family: none)	1-9
A	JP 2009-56456 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 19 March 2009, claims, examples 3-5 (Family: none)	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 November 2017 (14.11.2017)		Date of mailing of the international search report 05 December 2017 (05.12.2017)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 3 3 3 7 8													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B37/00(2006,01)i, B01J29/03(2006,01)i, B01J37/04(2006,01)i, B01J37/08(2006,01)i															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B37/00, B01J29/03, B01J37/04, B01J37/08															
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2017年														
日本国実用新案登録公報	1996-2017年														
日本国登録実用新案公報	1994-2017年														
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)															
C. 関連すると認められる文献															
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
X	JP 2008-221203 A (バブコック日立株式会社) 2008.09.25, 特許請求の範囲、[0079]、[0083]、[0091] & US 2009/0263304 A1, 特許請求の範囲、[0115]、「0119」、[0127] & WO 2008/099814 A1 & EP 2100665 A1 & KR 10-2009-0079882 A & CN 101547740 A	1-9													
A	JP 2015-145355 A (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 2015.08.13, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの														
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの														
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの														
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献														
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 14.11.2017		国際調査報告の発送日 05.12.2017													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 手島 理	4G 5083												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 3 3 3 7 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-56456 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.03.19, 特許請求の 範囲、実施例3-5 (ファミリーなし)	1-9

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 7 C 209/18	(2006.01)	C 0 7 C	209/18	
C 0 7 C 211/48	(2006.01)	C 0 7 C	211/48	
C 0 7 C 31/13	(2006.01)	C 0 7 C	31/13	
C 0 7 D 209/04	(2006.01)	C 0 7 D	209/04	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

特許法第30条第2項適用申請有り (1) 2016年8月1日「chemistry Select, 2016, Volume 1, Issue 12, p3124-3131」に発表 (2) 2016年8月1日 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.201600507/full>

Fターム(参考) 4G073 BA17 BA20 BA21 BA25 BA26 BA50 BA75 BA86 BB03 BB04
 BB05 BB13 BB24 BB66 BD03 BD15 BD18 BD21 CZ53 DZ02
 DZ08 FB42 FC18 FD23 GA03 GB02 GB03 GB07 GB08 UA02
 UA03
 4G169 AA03 AA08 BA02A BA02B BA07A BA07B BB04A BB04B BC43A BC50A
 BC50B BC51A BC51B BC55A BC55B BC56A BC56B BE01C BE37C CA07
 CA14 CB25 CB67 EC25 EC26 EC27 FA02 FB30 FB57 ZA35A
 ZA35B ZC01 ZC02 ZE09
 4H006 AA02 AC52 BA12 BA30
 4H039 CA42 CA60 CA71 CF10 CH20

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。