## 規則性細孔空間を利用したナノ構造制御触媒の設計



技術解説

森 浩 亮\*, 山 下 弘 巳\*\*

Design of Nano-structured Catalysts Using Ordered Pore Space Key Words: Porous Silica, Nanoparticle, Complex, Thin film

### 1. はじめに

ゼオライトは TO<sub>4</sub> 四面体 (T = Si, Al) が頂点の酸素 原子を共有した三次元ネットワーク構造を持つ多孔 質な酸化物結晶である。その細孔径は0.5-1.5 nm のミクロ孔であり、1次元、2次元、3次元的に広 がっている。一方、1992年以降、MCM-41、SBA-15 に代表される 1.5 - 10 nm のメソ孔領域の均一な 細孔を有するメソ多孔質シリカが開発された。ナノ サイズで規定された骨格・細孔構造を有するナノ多 孔質材料は、触媒、触媒担体、吸着材、物質分離材、 光機能素子、電子機能素子など、規則性空間を巧み に利用した新規機能の発現への期待が高く、多方面 で研究されている[1-3]。例えば、ナノ細孔空間の 立体的な制約を利用することで、クラスターやナノ 粒子などの触媒活性金属を内包することができる。 また、光化学反応場としての利用を考えた場合、反 応に必要な波長の光 (~200 nm 以上) を吸収する



\* Kohsuke MORI

1975年7月生

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成 専攻修了

現在、大阪大学大学院 工学研究科マテリアル生産科学専攻マテリアル科学コース 准教授 博士(工学) 触媒化学

TEL: 06-6879-7460 FAX: 06-6879-7460

E-mail: mori@mat.eng.osaka-u.ac.jp



## \*\* Hiromi YAMASHITA

1959年12月生

京都大学大学院工学研究科石油化学専攻 現在、大阪大学大学院 工学研究科マテ リアル生産科学専攻マテリアル科学コー ス 教授 工学博士 マテリアル科学, 触媒科学

TEL: 06-6879-7457 FAX: 06-6879-7457

E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

ことがなく、光化学的に不活性であるため、規定されたミクロ分子環境場を提供し光を透過する透明な分子反応容器(ホスト)としての役割を発揮する。さらに、様々な官能基を有するシランカップリング剤や異種金属種の導入により表面修飾が可能であり、メソポーラスシリカでは、その大きな細孔構造ゆえ、ゲスト分子同士の相互作用を抑制しつつゼオライトには収容不可能な巨大分子をも内包することができる。本稿では、ナノ細孔空間と触媒をキーワードとし、最近著者らが取組んでいるナノ構造制御された新規触媒材料の設計・開発について紹介する。

# 2. メソ細孔を利用した金属ナノ粒子・ナノロッド触媒の合成

自動車の排気ガスの処理や環境浄化、日常用いる 化成品や医薬品などの合成に至るまで、白金やパラ ジウムなどの貴金属を含む触媒が幅広く用いられて いる。また、貴金属資源の使用量を低減するために、 より微細かつ高分散に貴金属ナノ粒子を担持できる 触媒調製法の開発が注目されている。我々は、微細 で均一な貴金属ナノ粒子を含有した触媒材料の調製 プロセスにおけるシングルサイト Ti 光触媒の応用 を進めている[4-9]。シングルサイトTi光触媒では、 四配位構造の Ti に隣接した O<sup>2-</sup> から中心金属であ る Ti<sup>4+</sup>への局所的な電荷移動に基づき形成される 電荷移動型励起状態が重要な役割を担い、ユニーク な反応性を実現する。金属前駆体を含む溶液にシン グルサイト Ti を含むゼオライト (TS-1) やメソポー ラスシリカ(Ti-HMS)を加えた後に光照射するこ とで、光励起したTiと金属の前駆体との相互作用 を通し、最終的に微細かつ高分散な金属ナノ粒子を 担持できる(図1)。水素と酸素からの過酸化水素 の直接合成、選択酸化や水素化などの各種反応系に おいて、一般的な含浸法で調製した触媒に比べ優れ

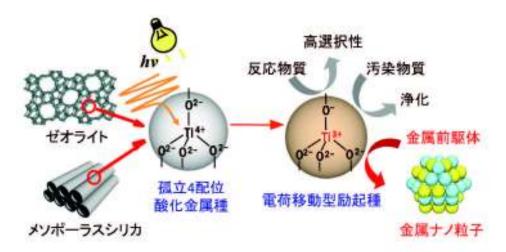


図1. 光照射プロセスとシングルサイト光触媒を利用した金属ナノ粒子触媒の合成

た活性を示す。最近では貴金属ナノ粒子のみならず 合金ナノ粒子の調製にも本手法を適用し、パラジウムー金やパラジウムーニッケルなどのナノ合金の担 持に成功している [10]。

より微細な貴金属ナノ粒子の新しい担持方法とし てマイクロ波加熱の利用を進めている[11]。マイク 口波を用いた誘導加熱は電子レンジなどの形で一般 家庭にも広く普及しており、通常加熱に比べ、均一 に溶媒や担体を急速加熱することが可能である。一 般家庭で使用される電子レンジと同一出力(2.45 GHz) で、金属前駆体とシングルサイト触媒を含む溶液に マイクロ照射することで、通常加熱による調製に比 べより微細で高分散な貴金属ナノ粒子を担持できる [12]。さらに、この技術を発展させ、サイズ・色彩 制御されたAgナノ粒子の合成も可能である(図2) [13]。表面配位子としてラウリン酸 (Lau) を用いて、 マイクロ波を3分間照射した(a)Lau-3では、約 4nmの球状 Agナノ粒子が、高分散状態で担持され た。一方、表面配位子を用いず3または5分間照射 した (b) Without-3、(c) Without-5 では、メソポーラ スシリカの細孔構造に沿って直径約9 nm のAgナ ノロッドが生成し、そのアスペクト比は、照射時間 を延ばすに従い増加した。サイズ・形状の制御され たAgナノ粒子は、色彩にも顕著な違いが確認され、 それぞれ黄色 (Lau-3)、赤色 (Without-3)、青色 (Without-5) に変化することから、身の回りで使用 される様々な光環境下において、効率的な触媒反応 への応用が期待できる。

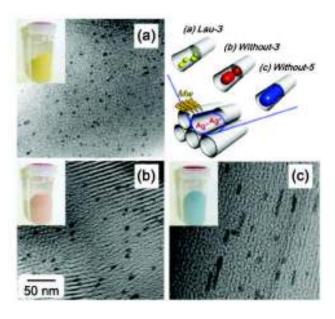


図 2. Ag/メソポーラスシリカ (Ag/SBA-15) の TEM 像: (a) Lau-3, (b) Without-3 and (c) Without-5.

## 3. コアシェル型 Pd/SiO2@Ti 含有メソポーラ スシリカ触媒

ナノ多孔性材料に二種類以上の触媒を集積すると、 二つ以上の反応ステップを一つの容器内で一度に行 うワンポット反応に応用できる。ワンポット反応で は中間生成物の単離・生成の工程を省略できること から、省エネルギーな反応方法として注目されてい る。我々は、Pd 触媒を用いて水素と酸素から直接 合成した低濃度の過酸化水素を、分離・濃縮せずに 連続してシングルサイト Ti 触媒による酸化反応に 効率良く利用可能なコアシェル型触媒の開発に成功 した(図3)[14, 15]。過酸化水素は反応副生成物が

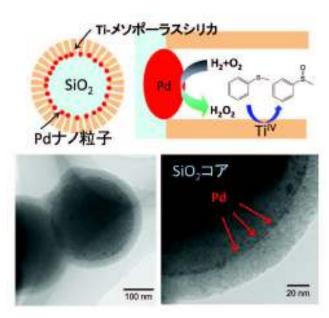


図3. コアシェル型 Pd/SiO2@Ti 含有メソポーラスシリカ 触媒によるワンポット酸化反応の模式図と TEM 像

水のみであることからクリーンな酸化剤としての魅 力を有する。透過型電子顕微鏡写真から、Pd を担 持した球状シリカ粒子(コア)表面をシングルサイ トTi含有メソ多孔性シリカ(シェル)で被覆した Pd/SiO<sub>2</sub>@Ti-MSと、Pdをシェル表面にランダム担 持した SiO<sub>2</sub>@Pd/Ti-MS では Pd の存在位置が異な ることを確認している。ワンポット反応条件下での スルフィドの酸化反応を行ったところ、ナノ構造を 最適化した Pd/SiO2@Ti-MS は SiO2@Pd/Ti-MS の 約20倍の触媒活性を示すことがわかった。本反応 では、水素と酸素の反応により Pd 上で生成した過 酸化水素がシングルサイト Ti 触媒上に移動し反応 に寄与する。Pd 触媒が外表面に位置する SiO2@Pd/ Ti-MS では、反応溶液中に生成した過酸化水素が容 易に拡散するのに対し、Pd/SiO<sub>2</sub>@Ti-MSではPd触 媒が内部に位置するため、シェルを形成するシング ルサイト Ti 触媒に効率良く供給されることで反応 活性が大幅に向上したものと考えている。

### 4. ナノ細孔空間に構築した金属錯体光触媒

光応答性金属錯体・有機触媒の光増感性を利用した可視光照射下での選択酸化反応や、多電子還元触媒と組み合わせた水素生成反応が数多く報告されている。均一系では、反応機構が比較的明確であり、分子軌道計算に基づいた配位子設計や分子設計により、より精密な触媒デザインが可能であることから、

今後更なる発展が期待できる分野である。しかしながら、これら金属錯体・有機系光触媒は均一系で用いることがほとんどであるため、その実用性を向上させることも課題の一つである。そこで、操作性、耐久性の向上を目的として、ナノ多孔性材料への固定化が検討されている [16, 17]。光励起された分子の反応過程は、励起分子を取り囲む環境場に支配されるため、このような無機ナノ多孔体に固定化されたゲスト分子は、液相や気相の均一分散系とは異なった光化学過程や、その他現象が発現する場合がある。

[Fe(bpy) $_3$ ] $^{2+}$  (bpy: 2,2'-bipyridine) 錯体を Y型ゼオライト細孔内に内包すると、可視光照射下( $\lambda > 430\,\mathrm{nm}$ )、酸素を用いた  $\alpha$  - メチルスチレンの酸化反応に活性を示し、選択的にアセトフェノンを与える光触媒となる(図 4A)[18]。均一系の [Fe(bpy) $_3$ ] $^{2+}$  錯体のみでは反応は進行せず、ゼオライト細孔内に内包して初めて光触媒活性が発現する。また、Ru(bpy) $_3$  $^{2+}$  錯体を各種アルカリ金属カチオン交換ゼオライトに内包し、Ru 錯体の局所構造、光増感活性に与える影響を調べている [19]。

メソポーラスシリカをアミノプロピルトリメトキシシランで修飾すると、光応答性 Pt 錯体 [Pt(tpy)Cl]Cl (tpy: terpyridine)を固定化できる(図4B)[20-22]。Pt 錯体は溶液中室温にて発光しないが、シリカ担体に固定化することで室温にて発光し、低担持量領域では 3MLCT 由来の発光が見られ、さらに分子状酸素による光酸化反応に高い活性を示すようになる。一方、高担持量領域では Pt 錯体同士の相互作用に起因する 3MMLCT 由来の発光が優先的になり、水からの水素生成反応に有効な光触媒となる。また、ニオブ酸カリウムに代表される層状化合

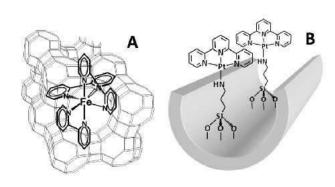


図4. (A) [Fe(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>内包ゼオライト、 (B) [Pt(tpy)Cl] 固定化メソポーラスシリカの模式図

物のナノ層間に Pt 錯体をインターカレートすると、 活性、触媒耐久性が向上することも見出している [23]。

## シングルサイト光触媒を組み込んだメソポーラスシリカ薄膜

通常は粉末である二酸化チタン光触媒を薄膜化して紫外光照射すると、薄膜表面の水の接触角が大幅に減少する「光誘起超親水性」が発現し、この特性を応用して酸化チタン薄膜は防曇・防汚のための新材料として利用されている。一方、通常の製法で合成したメソポーラスシリカは粉末状であり応用する対象が限定される。これを薄膜化し、さらにシングルサイト光触媒を組み込むことで、従来にはない新しい界面光機能特性の発現が期待できる。

石英基板上に前駆体溶液を滴下し、ゾルーゲル/スピンコーティング法を用いてTi含有メソポーラスシリカ薄膜(Ti-MSF)を容易に作製できる。Ti含有メソポーラスシリカ薄膜は無色透明であり、石英基板に強く固定化されている(図5)[24,25]。XRD測定の結果、Ti低濃度試料では多孔質なヘキサゴナル構造をもっていることがわかった。UV-vis吸収、XAFS測定の結果から、Tiはメソポーラスシリカ内の一部のSiと置き換わった四配位孤立Ti種として存在していることが確認できる。

薄膜試料上で水滴の接触角を測定した結果を図5に示す。紫外光照射前においても、メソポーラスシリカ薄膜(MSF)上での接触角はTiO<sub>2</sub>薄膜に比べて小さい。メソポーラスシリカには多数の欠陥や表面OH基があることが親水性の原因と考えられる。また、メソポーラスシリカは細孔構造をもつため、その表面には凹凸がある。この表面の細かな凹凸により親水性のものはより親水性に)を示すようになると思われる。

Ti-MSFではTiを含有しないMSFよりもさらに接触角が小さくなる。これはSiO2骨格のSiの一部がTiと置換することによって電子の偏りができ、水が引き寄せられて親水性が増したためと推測される。界面活性剤を加えていない場合、つまり細孔をもたないTi含有シリカ薄膜では高い親水性を示さない。すなわち、高い親水性を発現させるためにはメソポーラス構造が重要な役割をしていると考えられる。紫外光照射することでTi-MSF上では、光照射時間とともに水の接触角はさらに減少する。この



図5. メソポーラスシリカ薄膜の写真と接触角測定

結果は、Ti-MSFが光誘起超親水性をもつことを示す。また、Ti 以外にも Cr、V、Mo、W などを骨格に組込んだメソポーラスシリカ薄膜を合成している [26]。中でも W を導入した WMS は、光照射前で TMS よりも高い超親水性を示すことを見出している。さらに、Ti 種の光触媒作用により焼成することなくテンプレートを取り除くことで、耐熱性に乏しいプラスチックなどの基板上にも親水性のメソポーラスシリカ透明薄膜コーティングを施すことができる [27]。

親水性とは逆の特性である超撥水性を示す材料の 開発も重要である。水滴が丸くなり弾かれる超撥水 性表面の設計においては、表面エネルギーの低減と 表面微細構造の構築が重要な役割を果たす。例えば Crを組み込んだ CMS 薄膜上でエチレンからポリエ チレンの合成を行ったところ、ポリエチレン合成後 も膜の透明性が保たれていることを確認し、FT-IR 測定を用いてポリエチレンの合成を確認した [28]。ポリエチレン合成後は撥水表面に改質できることを見出した。さらに、シングルサイト光触媒含有薄膜上にポリマーやカーボンナノチューブをコートすることで、水滴の接触角が 150°を超える超撥水性表面を構築できる [29,30]。

#### 6. おわりに

ナノ細孔空間物質の使い道は多種多様である。今回紹介した研究も、光やマイクロ波と組み合わせた 金属ナノ粒子合成のツールとして、金属錯体のホストとして、あるいは薄膜化による新機能の発現など 多岐にわたっている。規則性ナノ空間のユニークさ ゆえ現在もなお数多くの研究がなされているが、既 存の材料の大表面積代替物質として、あるいは形の 揃った触媒担体や反応場としての利用に留まった研 究が多いのも事実である。構造と合成法が多様なナ ノ細孔空間物質にはまだまだ大きな可能性が秘められている。環境浄化やエネルギー変換に適用可能な 複合材料をナノ細孔空間に導入し、固有の特徴をも つ新機能性触媒に関する基礎・応用研究が今後も進 展することを期待する。

謝辞:本研究の一部は、文部科学省から受託した 元素戦略拠点形成型プロジェクト「触媒・電池の元 素戦略研究拠点(ESICB)」に関するものであり、 関係者各位に感謝の意を表します。

## 対文

- [1] H. Yamashita, K. Mori, S. Shironita, Y. Horiuchi, Catal. Surv. Asia, **12**, 88 (2008).
- [2] H. Yamashita, K. Mori, Chem. Lett., 36, 348 (2007).
- [3] K. Mori, H. Yamashita, Phys. Chem. Chem. Phys., **12**, 14420 (2010).
- [4] H. Yamashita, Y. Miura, K. Mori, T. Ohmichi, M. Sakata, H. Mori, Catal. Lett., 114, 75 (2007).
- [5] H. Yamashita, Y. Miura, K. Mori, S. Shironita, Y. Masui, N. Mimura, T. Ohmichi, T. Sakata, H. Mori, Pure Appl. Chem., 79, 2095 (2007).
- [6] K. Mori, T. Araki, S. Shironita, J. Sonoda, H. Yamashita, Catal. Lett., 131, 337 (2009).

- [7] K. Mori, T. Araki, T. Takasaki, S. Shironita, H. Yamashita, Photochem. Photobiol. Sci., 8, 652 (2009).
- [8] S. Shironita, K. Mori, T. Ohmichi, E. Taguchi, H. Mori, H. Yamashita, J. Nanosci. Nanotechnol., 9, 557 (2009).
- [9] Y. Horiuchi, M. Shimada, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Mater. Chem., 19, 6745 (2009).
- [10] K. Fuku, T. Sakano, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Mater. Chem., 22, 16243 (2012).
- [11] S. Shironita, T. Takasaki, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, Catal. Lett., 129, 404 (2009).
- [12] K. Fuku, S. Takakura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, Chem. Lett., 41, 614 (2012).
- [13] K. Fuku, R. Hayashi, S. Takakura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, Angew. Chem., Int. Ed., **52**, 7446 (2013).
- [14] S. Okada, K. Mori, T. Kamegawa, M. Che, H. Yamashita, Chem. Eur. J., 17, 9047 (2011).
- [15] S. Okada, S. Ikurumi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 116, 14360 (2012).
- [16] K. Mori, M. Tottori, K. Watanabe, M. Che, H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 115, 21358 (2011).
- [17] K. Mori, M. Kawashima, M. Che, H. Yamashita, Angew. Chem., Int. Ed., 49, 8598 (2010).
- [18] K. Mori, K. Kagohara, H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 112, 2593 (2008).
- [19] K. Mori, M. Kawashima, K. Kagohara, H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 112, 19449 (2008).
- [20] K. Mori, K. Watanabe, M. Kawashima, M. Che,H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 115, 1044 (2011).
- [21] K. Mori, K. Watanabe, K. Fuku, H. Yamashita, Chem. Eur. J., 18, 415 (2012).
- [22] K. Mori, K. Watanabe, Y. Terai, Y. Fujiwara, H. Yamashita, Chem. Eur. J., **18**, 11371 (2012).
- [23] K. Mori, S. Ogawa, M. Martis, H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 116, 18873 (2012).
- [24] Y. Horiuchi, H. Ura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, Appl. Catal., A, 387, 95 (2010).
- [25] Y. Horiuchi, H. Ura, T. Kamegawa, K. Mori, H.

- Yamashita, J. Phys. Chem. C, 115, 15410 (2011).
- [26] Y. Horiuchi, K. Mori, N. Nishiyama, H. Yamashita, Chem. Lett., 37, 748 (2008).
- [27] Y. Horiuchi, H. Ura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Mater. Chem., **21**, 236 (2011).
- [28] K. Mori, S. Imaoka, S. Nishio, Y. Nishiyama, N. Nishiyama, H. Yamashita, Micropor. Mesopor.
- Mater., 101, 288 (2007).
- [29] Y. Horiuchi, K. Fujiwara, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Mater. Chem., **21**, 8543 (2011).
- [30] Y. Horiuchi, Y. Shimizu, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 6309 (2011).

