

ナノ構造を制御した 触媒・光触媒材料の開発

亀川 孝*

1. はじめに

昨今のナノテクノロジーの発展に伴い、ナノスケールで各種材料の構造を精密設計し、その機能・特性を実験的に評価できる様になっている。既存の化学、環境、エネルギー分野はもとより、社会的に関心の高い居住環境の健康・快適性に関する分野、再生可能エネルギーや次世代エネルギー開発に関わる分野でもナノテクノロジーの重要性が益々高まりをみせている。触媒・光触媒の分野では、原子・分子と同スケールのナノレベルの視点から設計し、ナノ構造・形態制御された触媒材料の研究・開発が著しく進展している⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾。触媒活性金属種の局所構造、配位環境、電子状態の制御と共に、触媒反応の舞台となるナノ空間の巧みな制御も併せて考慮すべき重要な因子となる。

ナノスケールで規定された細孔構造とナノ空間を有する材料として、マイクロ細孔(直径 0.5-2 nm)を持つゼオライトやメソ細孔(直径 2-10 nm 程度)を持つメソ多孔性シリカなどの多孔性材料の触媒材料への応用が注目されている。一般的には界面活性剤などの有機分子を鋳型として合成され、その細孔骨格やナノ空間を利用して触媒活性点が設計される⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。ナノ多孔性材料の細孔骨格内に分子サイズの触媒・光触媒活性点として、Ti や Cr などの遷移金属種を少量組み込むことでシングルサイト触媒・光触媒を調製できる⁽¹⁾⁻⁽³⁾。金属種が Si と同形置換し孤立高分散状態で骨格内に組み込まれるため、活性サイトとなる金属種が同一の局所構造(四配位構造)を有する。対応するバルクの酸化物(TiO₂ など)とは金属種の配位構造や光励起機構が全く異なる。中でも、四配位構造の Ti 種を含むシングルサイト Ti 触媒

は、過酸化水素などを酸化剤に用いる反応系にて優れた触媒特性を示し、光触媒として用いると、窒素酸化物の分解やアップヒル反応である二酸化炭素の水による還元固定化反応(人工光合成)を誘起する⁽¹⁾⁻⁽³⁾。また、薄膜化により水滴が良く濡れ広がる親水的な表面コーティングにも応用できるなど、ユニークな特徴を有する。

本稿では、シングルサイト Ti 触媒粉末および薄膜を中心に、メソ細孔よりもやや大きなマクロ細孔(直径 50 nm 以上)サイズで構造・形態制御したナノ多孔性材料の機能・特性および環境調和型材料としての応用に関する筆者らの研究結果について紹介する。

2. ナノ構造制御したシングルサイト Ti 触媒

ナノ多孔性材料の構造制御により、三次元階層構造、コア・シェル型構造、チューブ状構造を導入でき、触媒反応の舞台となるナノ空間をデザインできる⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。一様な大きさの高分子や無機酸化物の微粒子等を鋳型に用いると、それらの形や自己組織化により形成される集合体の構造を反映したナノ構造体が合成可能となる。我々は、二種類の鋳型材料を組み合わせることで、高次ナノ構造、すなわち三次元規則的なマクロ細孔構造とメソ細孔構造を併せ持つ多孔性材料を調製し、触媒・光触媒材料としての応用を進めている(図 1)。

所定量のテトラエトキシシラン、チタンテトライソプロポキシド、界面活性剤を含むシングルサイト Ti 含有メソ多孔性シリカ(Ti-MS)の前駆体溶液を、予め成形した単分散なポリメタクリル酸メチル(PMMA)の球状微粒子集合体に滴下・浸透させ乾燥させた後、823 K で焼成することでシングルサイト Ti 含有高次ナノ構造多孔性シリカ(Ti-MMS)を調

* 大阪大学助教；大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)
Development of Nanostructured Catalyst and Photocatalyst; Takashi Kamegawa(Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)
Keywords: nanostructured materials, mesopore, macropore, single-site, photocatalyst, hydrophilicity, hydrophobicity
2013年1月20日受理

製した。

図 2 (a)–(d)に PMMA 粒子と調製した試料の SEM 写真を示す。PMMA 粒子は直径が約 400 nm のほぼ真球状の粒子である。Ti-MS は平滑な表面構造を有する。同じ前駆体溶液を用い PMMA 粒子集合体を鋳型として調製した Ti-MMS では、粒子全体に規則的なマクロ細孔構造が観測でき、その大きさは用いた PMMA 粒子のサイズに良い対応を示した。Ti-MMS の隣接した細孔を隔てる壁の厚みは約 70 nm であり、Ti-MS の粒子サイズに比べて非常に小さい。

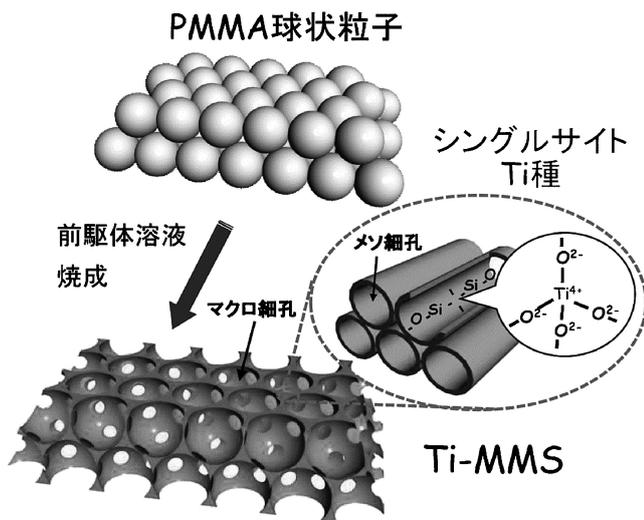


図 1 シングルサイト Ti 含有高次ナノ構造多孔性シリカ (Ti-MMS) 触媒の調製イメージ。

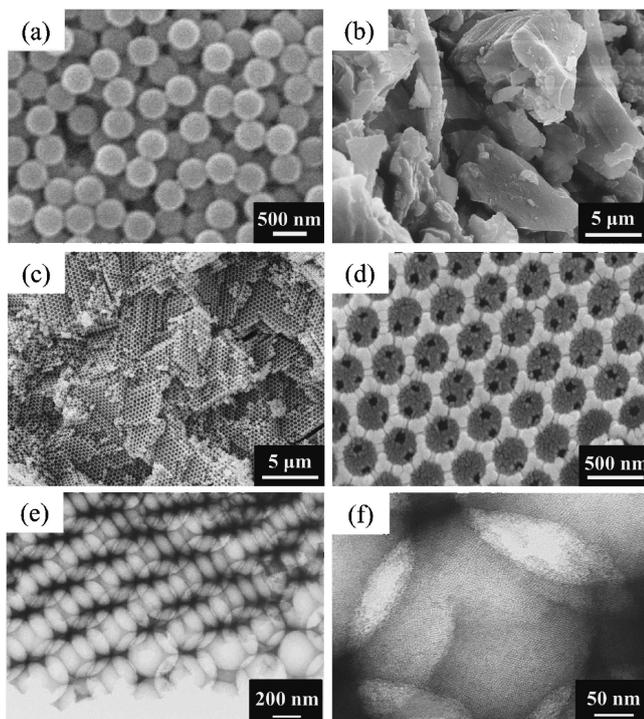


図 2 (a)–(d) SEM と (e), (f) TEM 写真: (a) PMMA 粒子, (b) Ti-MS, (c)–(f) Ti-MMS.

図 2(e), (f)には Ti-MMS の TEM 写真を示す。円状の部分がマクロ細孔であり、黒い部分が壁である。三次元的な階層構造の存在が見取れ、その壁がメソ細孔構造を有することを確認できた。Ti-MS は白色粉末であるが、規則的な三次元階層構造に基づき Ti-MMS ではオパール様の構造色が見られた。

X 線の回折・散乱測定によりナノ構造を解析した。図 3 (A)に Ti-MS および Ti-MMS の超小角 X 線散乱測定結果を示す。本測定法は固体試料中のサブミクロンオーダーの周期的な密度のゆらぎを検出するのに優れた手法である。Ti-MMS は周期性のピークを示し、 $2d \sin \theta = \lambda$ ($\lambda = 0.15406$ nm) より、 $2\theta = 0.025^\circ$ とすると、面間隔 d は約 350 nm と求まる。マクロ細孔のサイズとほぼ一致し、Ti-MMS 中に均一にマクロ細孔空間が存在することが示唆された。また、XRD 測定では、 $2\theta = 2.5^\circ$ 付近に鋭いピークが観測される (図 3(B))。規則的に配列したメソ細孔の (100) 面由来のピークであり、ヘキサゴナル構造の細孔の存在を示す。これら試料の窒素吸脱着曲線は、メソポーラス構造に特有なタイプ IV に分類される。BET 法から算出した Ti-MS と Ti-MMS の表面積は順に 972, 1053 m^2/g であり大差はない。細孔構造を持たない緻密なバルク酸化物では、三次元階層構造の構築により表面積が大きく増加するが、細孔内表面積が外表面積に比して大きい Ti-MS では、構造制御が表面積の増加に大きくは寄与しない。

細孔骨格内に組み込んだ Ti 酸化物種の局所構造は UV-Vis 吸収や XAFS 測定により解析できる。200–250 nm 付近に四配位 Ti 酸化物種に特徴的な O^{2-} から Ti^{4+} への電荷移動に基づく吸収ピークを示す。また、両触媒共に、Ti K-edge の XANES スペクトルでは 4970 eV 付近に一本の明瞭なプレッジピークが観測できる。EXAFS のフーリエ変換スペクトルでは、隣接酸素原子 (Ti-O) 由来のピークのみが観測され、 TiO_2 が示す Ti-O-Ti 結合に起因するピークは観測されない。これらの結果より、シリカ骨格内に組み込んだ

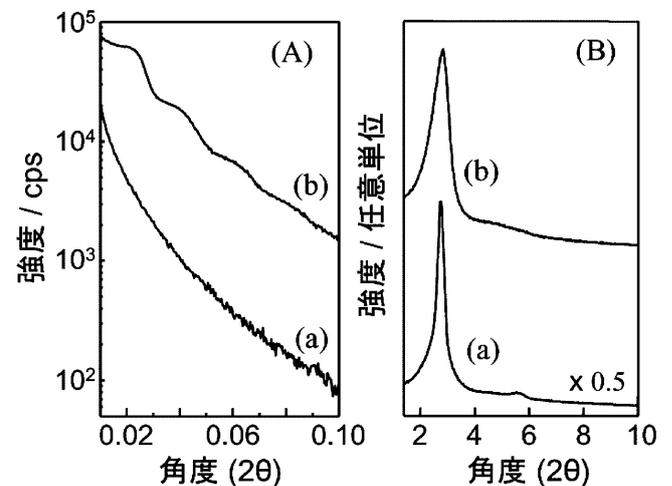


図 3 (A) 超小角 X 線散乱と (B) XRD 測定結果: (a) Ti-MS, (b) Ti-MMS.

Ti種が四配位構造を有し、孤立・高分散状態で存在していることがわかる。

Ti-MS および Ti-MMS の触媒特性をアルキル鎖長の異なる直鎖 α -オレフィンのエポキシ化をモデル反応として検討した。一般的に、サイズの大きな反応基質では細孔内へのスムーズな拡散が阻害されるため反応速度は低下する。 α -オレフィンの分子鎖が1-オクテンから1-ヘキサデセンへと長くなるにつれ反応速度は徐々に低下したが、いずれの反応系においても Ti-MMS は Ti-MS よりも高い触媒活性を示した(図4)。1-オクテン(C8)では約1.5倍、1-ドデセン(C12: 約1.7倍)、1-ヘキサデセン(C16: 約2.4倍)と、Ti-MMS はよりサイズの大きな分子の関与する反応系において高い触媒活性を示すことを見いだした。Ti-MMS の三次元的な階層構造を構成するメソ多孔性シリカ骨格は、Ti-MS 粒子サイズに比べ非常に小さく、厚みが薄い。階層構造の構築によるメソ多孔性シリカの微細化は、細孔入口の増加と細孔長さの短縮を伴う。それにより、サイズの大きな分子のスムーズな拡散が実現され、Ti-MMS は Ti-MS に比べ高い触媒活性を示すと考えられる。

これらの結果を踏まえ、比較的サイズの大きな植物由来の化合物の高付加価値物質への変換を志向した反応系への応用にも取り組んでいる。例えば、オレイン酸メチルのエポキシ化では、Ti-MMS は Ti-MS に比べ2倍程度高い触媒活性を示し、対応するエポキシドが約97%の選択率で得られた。また、光触媒材料としての応用や他の金属種を含有した高次ナノ構造多孔性シリカについても研究を進めている。シングルサイト Ti および Cr を含む触媒では、高次ナノ構造の構築によりオレフィンの部分酸化やエチレンの重合反応等における光触媒活性が大きく向上する。

3. ナノ構造制御したシングルサイト Ti 薄膜触媒

ガラスや金属などの固体表面の濡れ性制御により、特異な

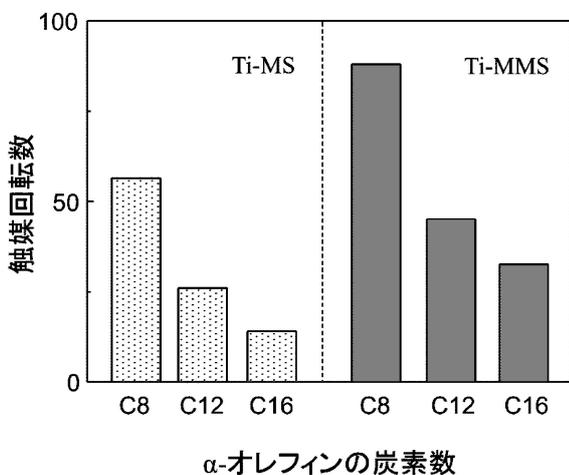


図4 サイズの異なる α -オレフィン(1-オクテン(C8), 1-ドデセン(C12), 1-ヘキサデセン(C16))のエポキシ化反応における活性比較。

表面機能を有する材料の開発を進めている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾。特に、光で誘起される表面濡れ性の変化や自浄作用に注目している。制御方法としては水滴が薄く濡れ広がる親水化処理、および水滴が丸くなり弾かれる撥水化処理がある。前者は防曇や防滴などに、後者は防水や着雪防止などに効果を発揮する。また、表面のナノ構造・形態制御がそれら機能に大きく影響する。

ナノ多孔性材料の調製法を工夫すると、薄膜コーティングが可能となる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。前駆体ゾルをスピニング法やディープコーティング法で基板に塗布した後に焼成することで、シングルサイト Ti 含有メソ多孔性シリカ薄膜(Ti-MSF)が作成できる。また、図5に示す様に、予め基板にPMMA 球状粒子を塗布し、それらの空隙にて前駆体溶液を固化させることで、粒子の形状を反映した表面構造が構築できる⁽¹³⁾。PMMA 粒子の分散液の濃度、スピニングの条件、および基板の引き上げ速度の最適化によりマクロな細孔が単層に配列し、それらを隔てる壁が Ti 含有メソ多孔性シリカで構成された薄膜(Ti-MMSF)を調製した。粉末試料同様、XRD 測定では2°付近にメソポーラス構造由来のピークが観測でき、UV-Vis 吸収や XAFS 測定から高分散な四配位構造の Ti 種の存在を確認した。

図6に作成した薄膜のSEM写真を示す。石英ガラス基板に直接成膜した Ti-MSF は緻密で平滑な表面構造を有する。Ti-MMSF では、PMMA 粒子分散液の濃度を調整することで細孔の数は容易にコントロールできる。部分的に構造の乱れが見られるものの、鋳型であるPMMAの粒子径に対

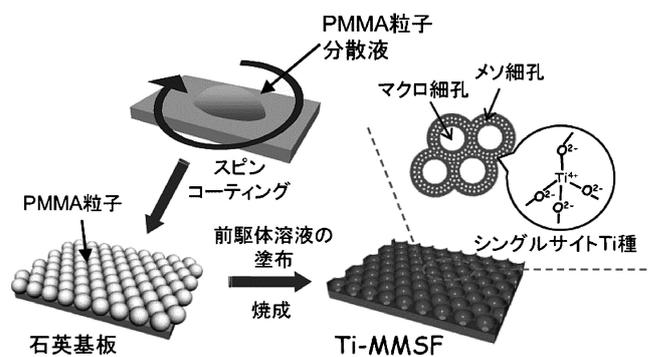


図5 ナノ構造制御したシングルサイト Ti 含有多孔性シリカ薄膜(Ti-MMSF)の調製イメージ。

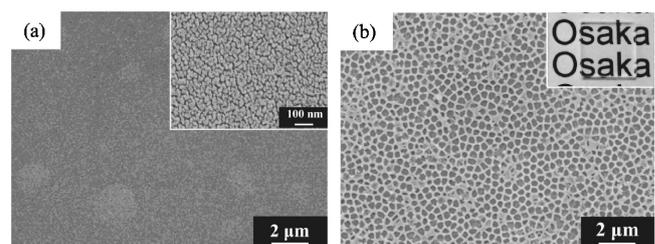


図6 SEM および薄膜の写真：(a) Ti-MSF, (b) Ti-MMSF。

