ナノ構造を制御した 触媒・光触媒材料の開発

新疆氯额

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

亀川 孝*

shinshinkiei

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*

Keywords: nanostructured materials, mesopore, macropore, single-site, photocatalyst, hydrophilicity, hydrophobi 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 構造の存在が見て取れ,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 θ=0.025°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 θ =2.5°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 m²/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 Ti⁴⁺ 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 Kedge の XANES スペクトルでは 4970 eV 付近に一本の明瞭 なプレエ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, TiO₂ 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

α-オレフィンの炭素数

 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⁾.前駆体ゾルをスピンコーティング法や ディプコーティング法で基板上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、予め基板上に 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、スピンコートの条 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 上に直接成膜した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.



図7 紫外光照射前の各薄膜上に滴下した水滴の写真と 紫外光照射前後の水滴の接触角.

応したサイズの細孔を構築でき, 膜厚は PMMA 粒子の半径 にほぼ一致した.メソ多孔性シリカ薄膜(MSF)へのシング ルサイト Ti 種の導入とマクロ細孔の構築後も高い透明性を 有し,意匠性が損なわれないコーティング材として使用でき る.

作成した薄膜試料の表面濡れ性を水滴の接触角測定により 評価した. 図7は光照射前後での各薄膜上の水滴の接触角の 値をまとめたグラフである. 一般的な TiO2 薄膜上の水滴の 接触角は約70°である.紫外光の照射により水滴が濡れ広が り接触角がほぼ0°になる光誘起超親水化特性を示す.メソ ポーラスシリカ薄膜(MSF)は TiO2 薄膜に比べ低い接触角を 示すが、光応答性は持たない. Ti-MSF は紫外光照射前か らより低い接触角を示し、紫外光照射後には水滴が濡れ広が る.シングルサイト Ti 種が濡れ性の向上に寄与しているこ とがわかる.また、メソ細孔とマクロ細孔を併せ持つ Ti-MMSF では、紫外光照射前後でさらに優れた表面濡れ性を 示し,水滴がほぼ完全に濡れ広がる.表面ナノ構造の構築に より、緻密で平坦な薄膜に比べ優れた表面特性を示す薄膜材 料を設計できる.現在のところ、細孔構造の導入による表面 粗さの増加と毛管凝縮作用により,表面濡れ性が大きく向上 したものと考えている.

4. 結 言

構造・形態制御したシングルサイト Ti 触媒の調製および 応用例を紹介した.ナノ多孔性材料を用いて設計される触媒 材料の応用分野は多岐に渡る.各反応系に適した触媒材料の 開発には、ナノレベルでの構造の精密設計と形態制御・最適 化は有効である。自然エネルギーの利用、環境浄化やバイオ マス変換など、触媒材料の応用分野は更なる広がりが見られ る.基礎・応用の両面において、ナノ多孔性材料の特徴を巧 みに用いた機能性材料に関する研究が今後も進展することを 期待する.

最後に,超小角X線散乱測定は㈱リガクの協力の下で行われました.また,実験の遂行には大阪大学大学院工学研究科の山下弘巳教授,森浩亮准教授,および研究室学生の皆様の多大な協力を賜りました.この場を借りて深く御礼申し上げます.

文 献

- (1) H. Yamashita and K. Mori: Chem. Lett., 36(2007), 348-353.
- (2) H. Yamashita, K. Mori, S. Shironita and Y. Horiuchi: Catal. Surv. Asia, 12(2008), 88–100.
- (3) T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita: Electrochemistry, **81**(2013), 98–102.
- (4) T. Kamegawa, D. Yamahana and H. Yamashita: J. Phys. Chem. C, 114(2010), 15049–15053.
- (5) T. Kamegawa, R. Kido, D. Yamahana and H. Yamashita: Micropore. Mesopore. Mater., 165 (2013), 142–147.
- (6) Y. Kuwahara, K. Nisizawa, T. Nakajima, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita: J. Am. Chem. Soc., 133(2011), 12462–12465.
- (7) T. Kamegawa, H. Seto, S. Matsuura and H. Yamashita: ACS Appl. Mater. Interfaces, 4(2012), 6635–6639.
- (8) T. Kamegawa. S. Matsuura, H. Seto and H. Yamashita: Angew. Chem. Int. Ed., 52(2013), 916–919.
- (9) T. Kamegawa, N. Suzuki, M. Che and H. Yamashita: Langmuir, 27 (2011), 2873–2879.
- (10) T. Kamegawa, D. Yamahana, H. Seto and H. Yamashita: J. Mater. Chem. A, 1(2013), 891–897.
- (11) S. Okada, K. Mori, T. Kamegawa, M. Che and H. Yamashita: Chem. Eur. J., 17 (2011), 9047–9051.
- (12) Y. Horiuchi, H. Ura, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita: J. Phys. Chem. C, 115 (2011), 15410–15415.
- (13) T. Kamegawa, Y. Masuda, N. Suzuki, Y. Horiuchi and H. Yamashita: ACS Appl. Mater. Interfaces, 3 (2011), 4561–4565.
- (14) T. Kamegawa, N. Suzuki and H. Yamashita: Energy Environ. Sci., 4(2011), 1411–1416.
- (15) T. Kamegawa, Y. Shimizu and H. Yamashita: Adv. Mater., 24 (2012), 3697–3700.



2008年3月 大阪府立大学大学院工学研究科物質・ 化学系専攻修了博士(工学) 2008年4月より現職 専門分野:触媒化学,多孔性材料 ◎ナノ触媒・光機能性材料の新規設計・開発,および

 ⑦ / 庶妹・儿候能住村村の利凡成計「HH元, およ○ 環境調和型物質・エネルギー変換プロセスへの応用 に従事.
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

亀川 孝