

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05153

研究課題名(和文) 金属シリサイドのナノ構造制御と触媒機能の創出

研究課題名(英文) Nanostructure control of metal silicide and investigations on the catalytic functions

研究代表者

亀川 孝 (Kamegawa, Takashi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50525136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：鉄シリサイド( $\text{FeSi}_2$ )やカルシウムシリサイド( $\text{CaSi}_2$ )に化学処理を施すと、粒子形態が塊状から花卉状構造へと変化することを見いだした。表面積が大幅に増加することで、 $\text{FeSi}_2$ は水浄化反応において高い触媒活性を示すことがわかった。 $\text{CaSi}_2$ はリン酸イオンや金属イオンの捕集材として利用できることを明らかにした。また、 $\text{CaSi}_2$ の特異な性質を利用すると、化学還元剤の添加や焼成処理をすることなく、サイズのそろった金属や酸化物のナノ粒子を $\text{CaSi}_2$ 上に担持できることを見いだした。不均一系触媒として利用でき、優れた触媒性能を有することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、地殻中に豊富に存在する元素より合成可能な無機材料である金属シリサイドに着目し、機能・特性の飛躍的な向上をもたらすナノ構造制御法を開発した。ナノ構造制御に伴い新たに発現する表面、空間、構造の巧みな利用を図ると共に物質固有の機能を活用することで、環境やエネルギー関連分野で利用可能な吸着材、触媒、触媒調製における担体材料としての特異な機能について明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：A simple chemical treatment of bulk powder such as  $\text{FeSi}_2$  and  $\text{CaSi}_2$  induced the morphology changes to a flower-like structure under precisely controlled conditions. Flower-like structured  $\text{FeSi}_2$  with a high surface area showed a good catalytic performance in the degradation of organic contaminant in water. It was clarified that  $\text{CaSi}_2$  can be used as a good adsorbent of phosphate ions and metal ions in water. Small and highly dispersed metal and metal-oxide nanoparticles were formed on  $\text{CaSi}_2$  by using unique property of  $\text{CaSi}_2$ , which were also worked as heterogeneous catalysts with a high catalytic performance.

研究分野：触媒化学

キーワード：金属シリサイド ナノ構造触媒 化学処理 吸着材 触媒担体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の構築に際し、資源的に豊富な汎用元素の活用に対する社会的要請はますます高まっている。省エネルギー、省資源、低環境負荷に貢献可能な高機能な材料の開発が望まれている。ナノテクノロジーを基盤とする物質の組成・構造・形態などの制御は、新しい物性の発現および機能・特性の飛躍的な向上をもたらす可能性を有する。環境、資源、エネルギー関連分野の諸問題解決に資する機能性材料の探索は継続して取り組む必要がある。

安全無害で地殻中に豊富に存在する元素を主成分として合成可能な無機材料として、シリサイド(珪化物)に関する研究が継続して行われている。特に、シリサイドの半導体、高温構造材料、熱電変換素子用の材料としての応用に関する研究の歴史は長く、主要な基礎研究は物質のバルク部分が有する性質の評価と利用を中心に実施されている。一方で、物質の表面部分の性質が機能・特性に大きく影響を与えると推察される触媒や吸着材料としての応用例は極めて稀であった。合成法の制約により、シリサイドは薄膜や塊状粉末(比表面積の小さな試料)として得られることが多く、用途にもよるが本来の性質を十分には発揮できていない。特に、表面の反応性や機能、ナノサイズでの粒子形態制御に関する知見は乏しい。物質の微細化やナノスケールで形態を制御することで、特異な物性発現や飛躍的な特性の向上を期待できる。高比表面積構造や拡散経路の構築は、吸着剤、触媒、触媒担体材料としての利用や性能向上に直結すると容易に推察された。また、省資源や低環境負荷の観点からも魅力的な物質である。このような背景下において、金属シリサイドのナノ構造制御と触媒機能化に取り組み、環境やエネルギー関連分野への応用を志向したスマートで高機能な材料としての機能・特性の検討を進めることとした。

### 2. 研究の目的

本研究では、汎用元素からなる金属シリサイドの化学処理によるナノ構造制御法を開発し、触媒、触媒担体、吸着材料として応用することを目的とした。特に、カルシウムシリサイド( $\text{CaSi}_2$ )の粒子構造が化学処理により「塊状」から「花弁状構造」へと変化する現象を発見したことを足掛かりとし、化学処理による構造制御の手法の確立、構造変化の一般性の検証を進めた。構造変化により新たに発現するすき間、表面、構造、物性の利用を通し、スマートで高機能な吸着剤や金属触媒調製における担体材料として応用を目指した。具体的には下記の点を取り扱った。

- (1) 汎用元素からなる金属シリサイドの化学処理によるナノ構造制御法の検討
- (2) 鉄シリサイド( $\text{FeSi}_2$ )の触媒作用におけるナノ構造制御の優位性の検討
- (3)  $\text{CaSi}_2$ の処理条件の詳細な検討と吸着剤としての特性の評価
- (4)  $\text{CaSi}_2$ に固有の機能を活用した金属および金属酸化物担持触媒の調製と評価

### 3. 研究の方法

#### (1) 化学処理によるナノ構造制御の検討

金属( $\text{Ca}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ など)と $\text{Si}$ から成るシリサイドを中心に取り扱った。遊星型ボールミルで試料を粉碎後、ふるいにかけて粒度を調節した。化学処理には酸や塩基の水溶液を用い、濃度、時間、温度等の構造変化に及ぼす影響を検討した。特に、 $\text{CaSi}_2$ では、化学処理を $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NH}_3$ 水溶液中で行い、種類と濃度がその形態変化および影響について詳細に検討した。溶液中で所定時間の振とう、攪拌を行った後、イオン交換水で洗浄した。真空乾燥後に試料は回収した。

#### (2) $\text{FeSi}_2$ を触媒とする水浄化反応の検討

水浄化への応用を目的として、 $\text{FeSi}_2$ の不均一系のフェントン反応における触媒活性を評価した。過酸化水素を酸化剤に用い、分解対象物質は色素(メチレンブルー)とした。紫外可視分光光度計を用いて水溶液の色の経時変化を測定した。

#### (3) $\text{CaSi}_2$ の吸着剤としての機能の評価

枯渇が懸念されているリンや付加価値の高い貴金属などの水中からの回収への応用を検討した。金属イオンやリン酸イオンを含む水溶液中に $\text{CaSi}_2$ を加え、298 Kにて濃度変化をモニターした。化学処理による粒子形態制御の有無による吸着性能の差異について比較検討を行った。金属イオンを含む水溶液の調製には、硫酸銅、硝酸銀、塩化金酸、硝酸パラジウムを用いた。濃度の変化は、紫外可視分光光度計を用いてモニターした。また、リン酸イオンの濃度は、溶液をモリブデン・ブルー法により分析し求めた。

#### (4) $\text{CaSi}_2$ の金属および金属酸化物担持触媒調製への応用

金属の塩として、硝酸銀、塩化金酸、硝酸パラジウムや硝酸ニッケルなどを用いた。化学処理前後の $\text{CaSi}_2$ を、例えば、硝酸パラジウム水溶液中298 Kにて攪拌し、水洗・真空乾燥後に回収した。金属 $\text{Pd}$ として担持量が1 wt%になる様に溶液濃度を調節した。 $\text{NaBH}_4$ を化学還元剤として $\text{SiO}_2$ (表面積:  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ )上に $\text{Pd}$ を担持した試料( $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ )も調製し比較に用いた。水素還元を473 Kにて2時間行った後、触媒反応試験を実施した。反応物、および生成物の分析はガスクロマトグラフおよび高速液体クロマトグラフにて行った。

## (5) 試料の解析

調製した試料のキャラクタリゼーションは、粉末 X 線回折 (XRD)、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線吸収微細構造 (XAFS)、窒素ガス吸脱着測定などを用いて実施した。各測定は、適宜前処理を行った後に行った。

## 4. 研究成果

### (1) 化学処理による金属シリサイドのナノ構造制御の検討

金属(Ca, Ni, Fe など)と Si から成るシリサイドを中心に、化学処理方法や条件を検討した。シリサイドの組成と結晶構造、金属種の性質などに基づき整理したところ、組成や粒子形態変化の有無など化学処理後の試料の状態が大きく異なることがわかった。例えば、鉄シリサイド( $\text{FeSi}_2$ )においては、高濃度の NaOH 水溶液で処理すると  $\text{FeSi}_2$  は純鉄に変化した。XRD 測定では純鉄の(110)、(200)面に由来する回折ピークが短時間の処理後に観測でき、組成分析から Si が溶出したことを確認した。一方で、低濃度の NaOH 水溶液を用いた場合は処理時間に応じて  $\text{FeSi}_2$  の粒子形態が塊状から次第に変化することを見いだした。図 1 には処理前後の試料の FE-SEM 写真を示す。拡大写真からも明らかな様に、処理前の  $\text{FeSi}_2$  は平滑な表面を有する。6 時間処理した試料(f- $\text{FeSi}_2$ )では花弁状構造が形成されており、比表面積も約 20 倍大きくなった。各種測定により  $\text{FeSi}_2$  の結晶構造と組成が保持されていることや、粒子内部まで空隙が均一に導入されていることも明らかにした。

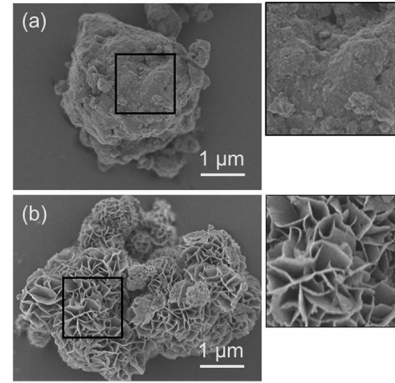


図 1 化学処理前後の  $\text{FeSi}_2$  の FE-SEM 写真((a)  $\text{FeSi}_2$ 、(b) f- $\text{FeSi}_2$ 、右図は黒枠部分の拡大図)

また、 $\text{CaSi}_2$  は図 2(A)に模式図を示す通り、三配位の Si よりなる層の間に Ca が位置する層状構造をもつ物質である。図 2 (B)に遊星型ボールミルにて粉碎した  $\text{CaSi}_2$  の FE-SEM 写真を示す。 $\text{CaSi}_2$  は平滑な表面構造を有する塊状の粒子である。窒素吸脱着測定から求めた比表面積は、約  $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  と小さい。NH<sub>3</sub> 水溶液中で  $\text{CaSi}_2$  を 24 時間処理した際は、粒子の形態に大きな変化は見られなかった。比表面積は約  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  と求まり、やや増加することがわかった。一方、NaOH、KOH 水溶液を用い同じ時間処理した場合、 $\text{CaSi}_2$  構造変化の程度は異なるがいずれの場合も高比表面積な花弁状の構造へと変化することを確認した。図 2 (B)には NaOH 水溶液中で処理した  $\text{CaSi}_2$  の FE-SEM 写真を示す (試料名: f- $\text{CaSi}_2$ )。花弁状構造が形成され、比表面積は約  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  と大幅に増加した。処理時間に対応して粒子形態は変化し、同時に比表面積も増加することを確認した。また、f- $\text{CaSi}_2$  の窒素吸脱着等温線にはヒステリシスが観測でき、粒子内部まで花弁状構造の構築に伴い空隙が均一に導入されていることがわかった。EDX 分析においては、組成変化は見られず Na も検出されなかった。XRD 測定より、処理前後で  $\text{CaSi}_2$  由来の回折ピークに大きな変化は見られず、結晶構造を保持したまま形態が変化していることも確認できた。

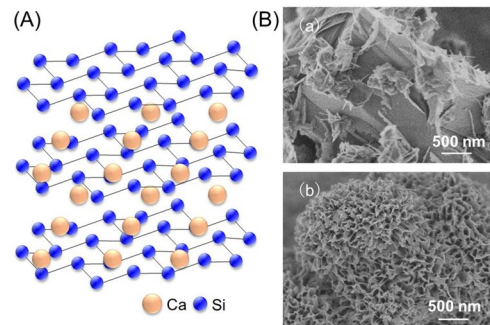


図 2 (A)  $\text{CaSi}_2$  の模式図と(B) FE-SEM 写真 ((a)  $\text{CaSi}_2$ 、(b) f- $\text{CaSi}_2$ )

### (2) $\text{FeSi}_2$ を触媒とする水浄化反応の検討

過酸化水素を酸化剤とする水中の色素(メチレンブルー)の分解反応において、 $\text{FeSi}_2$  の構造制御の有無による触媒性能の差異について評価した。 $\text{FeSi}_2$ 、f- $\text{FeSi}_2$ 、および Fe とその酸化物を触媒とし、比較検討を行った結果を図 3 に示す。f- $\text{FeSi}_2$  が粒子サイズの類似した他の試料に比べ、優れた分解活性を示すことを見いだした。試料の比表面積と反応活性には良い対応関係が見られた。花弁状構造をもつ f- $\text{FeSi}_2$  では、反応基質の活性点への移動も効率的に起こるため、触媒活性が大きく向上すると考えられる。また、3 回の再利用試験においても活性の低下は見られず、花弁状構造も保持されていた。この様に、ナノ構造制御により高比表面積化を図ることで、触媒反応活性を大きく向上させることに成功した。

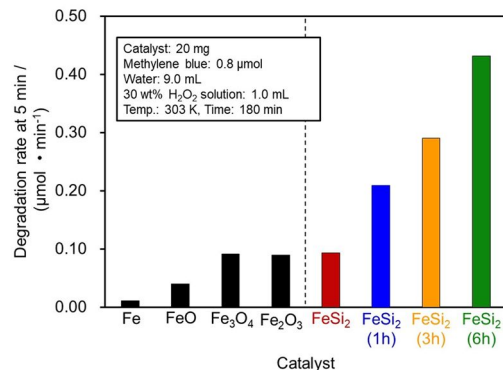


図 3 メチレンブルーの分解反応の結果 ( $\text{FeSi}_2$ (t h)、t=1、3、6 は化学処理の時間)

### (3) CaSi<sub>2</sub>の吸着剤としての応用

水系における富栄養化原因物質の一つであり、環境保全の観点からも除去が検討されているリン酸イオンの吸着除去試験を行った。図 4(A)には 60 分後の吸着量を示すが、未処理の CaSi<sub>2</sub> に比べ f-CaSi<sub>2</sub> は優れた吸着性能を示すことがわかった。各試料の吸着性能と表面積には良い相関関係が見られた。CaSi<sub>2</sub> 中の Ca<sup>2+</sup>が、リン酸イオンの吸着には重要な役割を果たす。f-CaSi<sub>2</sub> では、60 分後には約 70 %のリン酸イオンを捕集することができた。

一方で、塩化金酸の水溶液中に CaSi<sub>2</sub> や f-CaSi<sub>2</sub> を加えて攪拌すると、溶液の色は速やかに消失した。回収後の試料には、仕込み量に対応した Au 種が含まれていた。SiO<sub>2</sub> を加えても溶液の色はほとんど変化しなかった。Au L<sub>3</sub> 端での XAFS 測定を行い X 線吸収端近傍スペクトル(XANES)の比較と広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)の解析から、イオンや酸化物ではなく金属 Au が CaSi<sub>2</sub> 上に生成していることがわかった。硝酸銀水溶液を用いると、同様に金属 Ag が表面に析出していた。CaSi<sub>2</sub> や f-CaSi<sub>2</sub> においては、金属イオンと Si 層間の Ca<sup>2+</sup>とのイオン交換は起こらず、Si 層に非局在化した電子の働きにより金属 Au や Ag へと還元されると推察している。一般的に吸着剤として広く用いられ、イオン交換により対象物質を捕集するゼオライトやイオン交換樹脂などとは特性が大きく異なることを見いだした。また、硝酸パラジウム水溶液に CaSi<sub>2</sub> や f-CaSi<sub>2</sub> を加えて処理した場合、XAFS 測定において酸化物 (PdO) に基づくスペクトルが観測された。Pd イオンや Pd 金属ではなく PdO として固定化されることがわかった。理由については現在検討中である。硝酸パラジウム水溶液に NaBH<sub>4</sub> などの化学還元剤を加えると金属 Pd が生成するので、PdO の生成は CaSi<sub>2</sub> の性質に基づく特徴的な変化と言える。また、硫酸銅水溶液に CaSi<sub>2</sub> や f-CaSi<sub>2</sub> を加えて処理した場合には、金属 Cu と CuO が混在して固定化されることがわかった。これらの結果を踏まえ、銅イオンの捕集について評価した結果を図 4(B)に示す。花弁状構造の構築は捕集量の増加に大きく寄与し、有効性は明確である。f-CaSi<sub>2</sub> では金属 Cu 換算で約 25 wt%に当たる、多量の銅イオンを金属または酸化物として捕集でき、既存の吸着剤と比べ優れた捕集性能を有することを明らかにした。

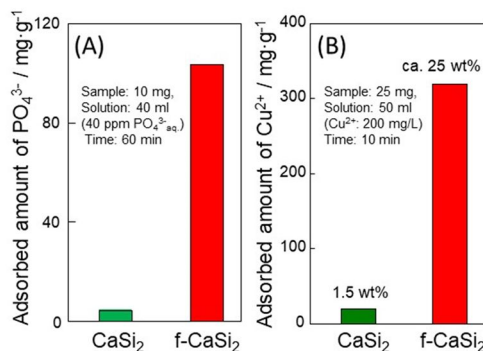


図 4 (A) リン酸イオンと(B) Cu<sup>2+</sup>イオンの吸着試験結果

### (4) CaSi<sub>2</sub>の金属および金属酸化物担持触媒調製への応用

実験を進める上で CaSi<sub>2</sub> や f-CaSi<sub>2</sub> 上に化学還元剤の添加や加熱処理なしに金属の Au や Ag、および PdO が固定化できることを見いだしたので、金属担持触媒調製における担体材料としての応用を検討した。各種担体に金属酸化物を固定化する手法として古くより用いられるのは、蒸発乾固法、平衡吸着法、Incipient wetness 法などであるが、前駆体の分解のための高温加熱処理が必要不可欠である。サイズ・形状制御した金属酸化物の固体表面上での合成は未だ改善の余地が多分にあり、新規手法の開発や新しい担体材料の探索は重要な研究対象である。

例えば、硝酸パラジウム水溶液に CaSi<sub>2</sub> や f-CaSi<sub>2</sub> を加えて攪拌すると、PdO が固定化される。水素還元後には金属 Pd へと変化する。FE-SEM 観察において、塊状構造と花弁状構造は PdO 固定化後も保持していることを確認した。図 5 は各試料の TEM 写真と金属 Pd 粒子径の分布図である。平均粒子径は、Pd/CaSi<sub>2</sub> (4.0 nm)、Pd/f-CaSi<sub>2</sub> (3.1 nm)、Pd/SiO<sub>2</sub> (3.4 nm)と見積もることができた。CaSi<sub>2</sub> 上には比較的広いサイズ分布を持つ Pd 粒子が形成されており、より大きな Pd 粒子が Pd/CaSi<sub>2</sub> と Pd/SiO<sub>2</sub> では観察された。これらに対し、f-CaSi<sub>2</sub> 上では、前駆体塩の熱分解処理や化学還元剤の添加なしに、微細で大きさのそろった Pd 粒子が担持できることを見いだした。図 6 はオクテンの水素化反応の結果であるが、Pd が高分散担持された Pd/f-CaSi<sub>2</sub> は優れた触媒活性を示すことがわかった。

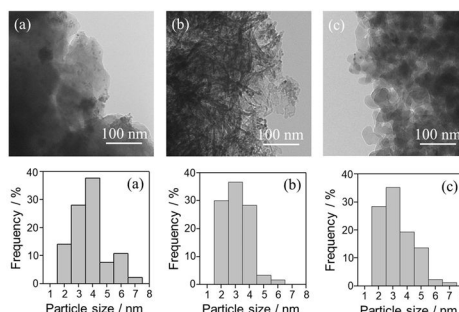


図 5 TEM 写真と Pd 粒子径の分布図 (a) Pd/CaSi<sub>2</sub>、(b) Pd/f-CaSi<sub>2</sub>、(c) Pd/SiO<sub>2</sub>)

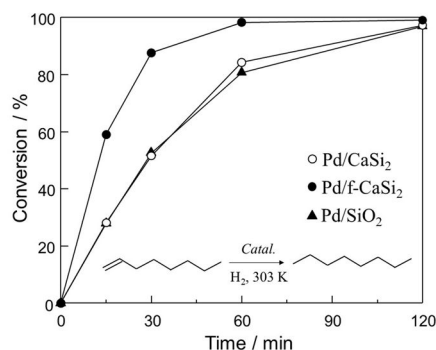


図 6 オクテンの水素化反応の経時変化

また、食物の腐敗を進めることから除去することが望まれているエチレンガスの酸化分解を検討した。各触媒を用いたエチレン酸化分解反応における CO<sub>2</sub> 生成量とエチレンの転化率を比較した。Pd/f-CaSi<sub>2</sub> は Pd/CaSi<sub>2</sub> に比べ高い触媒活性を示し、Pd/SiO<sub>2</sub> と比較しても約 2 倍高活性であ

った。エチレンの酸化分解により生成する  $\text{CO}_2$  量とエチレン吸着特性には良い相関が見られることがわかった。f- $\text{CaSi}_2$  では  $\text{Ca}^{2+}$  とエチレン間の相互作用(カチオン - パイ相互作用)によりエチレン表面濃度が高まるため、Pd/f- $\text{CaSi}_2$  ではエチレンが  $\text{CO}_2$  へと酸化分解されやすい環境が創出されているものと考えている。また、水蒸気の吸着測定から  $\text{CaSi}_2$  が疎水的な性質を示すことを確認しており、反応中に生成する水が吸着しにくいことも有利に働いていると推察された。

さらに、貴金属のみならず鉄やニッケルなどの卑金属の塩の水溶液に  $\text{CaSi}_2$  を加えた場合において、それらの酸化物が  $\text{CaSi}_2$  表面に固定化されることを見いだした。酸化物担持触媒の調製では前駆体物質の分解のために、空気中での高温加熱処理が一般的に必要である。例えば、 $\text{SiO}_2$  などの他の触媒担体とは異なり、加熱処理せずとも  $\text{CaSi}_2$  表面には酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )粒子を担持できる点は特異的である。EXAFS のフーリエ変換スペクトルにおいて、 $\text{NiO}/\text{f-}\text{CaSi}_2$  では  $\text{NiO}$  の第2近接の  $\text{Ni}(\text{O})\text{-Ni}$  に由来する  $2.8 \text{ \AA}$  付近のピークの強度が  $\text{NiO}$  粉末や  $\text{NiO}/\text{CaSi}_2$  に比べて小さい。条件を制御すると共に高比表面積構造を活かすことで微細な  $\text{NiO}$  粒子を f- $\text{CaSi}_2$  に担持できることを明らかにした。 $\text{Ni}(\text{O})\text{-Ni}$  の結合ピークについてカーブフィッティングを行うことで算出した配位数と触媒活性の評価結果には良い相関が見られた。 $\text{NiO}/\text{f-}\text{CaSi}_2$  はベンジルアルコールのベンズアルデヒドへの酸化反応やベンゼンチオールへの酸化カップリングによるジフェニルジスルフィドの合成反応において、優れた触媒活性を示すことを見いだした。

以上の様に、本研究では安全、無害で地殻中に豊富に存在する元素より合成可能な無機材料として金属シリサイドに着目し、粒子構造制御法の開発と触媒・触媒担体材料としての金属シリサイドの新しい用途と応用方法について検討した。化学処理を施すことで得た f- $\text{FeSi}_2$  では水浄化反応における触媒活性が大幅に向上し、ナノ構造制御の優位性を明示することができた。また、f- $\text{CaSi}_2$  では花卉状構造と固有の機能を巧みに用いることで、カチオン・アニオンの両方に捕集性能を示す吸着剤として活用できるのみならず、金属や酸化物担持触媒調製時に加熱や化学還元剤の添加が不要で、ユニークな機能を持つ担体材料としても活用できることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takashi Kamegawa, Shoki Kawakami, Misumi Okamoto, Ryoichi Katsumi	4. 巻 94
2. 論文標題 Synthesis of Flower-Like Structured Calcium Silicide and Its Application in the Preparation of Palladium-Loaded Catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2089 ~ 2091
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20210158	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 川上将生, 亀川孝
2. 発表標題 花弁状構造のカルシウムシリサイドを用いた金担持触媒の調製と評価
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川上 将生, 中植 貴之, 亀川 孝
2. 発表標題 炭化カルシウムを用いたニッケル担持触媒の調製と反応特性の評価
3. 学会等名 第30回キャラクターゼーション講習会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石田光児, 岡本美澄, 亀川 孝
2. 発表標題 化学処理したカルシウムシリサイドの構造解析とその特性評価
3. 学会等名 第29回キャラクターゼーション講習会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 亀川 孝, 南 樹生
2. 発表標題 化学処理した鉄シリサイドの構造解析と触媒特性の評価
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shoki Kawakami, Misumi Okamoto, Takashi Kamegawa
2. 発表標題 Application of flower-like structured CaSi <sub>2</sub> in the preparation of Pd-loaded catalysts and investigation on their catalytic activities
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (18th JKSC) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="https://kyoiku-kenkyudb.omu.ac.jp/html/100002082_ja.html">https://kyoiku-kenkyudb.omu.ac.jp/html/100002082_ja.html</a>
---

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------