

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05148

研究課題名(和文) 電極反応により中空粒子内部のpHを制御した環境調和型触媒反応系の構築

研究課題名(英文) Development of an environmentally friendly catalytic reaction system by controlling the pH inside hollow particles through electrode reactions

研究代表者

原田 隆史 (Harada, Takashi)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・技術専門職員

研究者番号：00379314

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：酸化チタン粒子をシリカ膜厚の異なる中空シリカに内包させたカプセル型構造体をFTO電極に固定化させて、光電気化学特性を評価した。シリカが厚いものほど光照射した時に検出される光電流が減少した。今回のカプセル型構造体においては約40nmのシリカ膜厚が存在すると、酸化チタンで生成した光電流は電極に到達しないと見積もられた。電極上での電極反応を利用する実際の反応系への適応・検証までには至らなかったが、非導電性のカプセル構造の膜厚によって導電性の制御が可能であることが確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、非導電性の中空粒子に固体触媒を内包したカプセル型構造体を電極表面に配置し、電極上での電極反応により生じる電極近傍の局所的なpH勾配を利用して、中空粒子内部のpH制御を行い、中空内部を微小な反応場とする新たな反応系の構築を目指した。このような電極近傍のpH変化は、電極反応つまり外部につないだ電源によって簡単に細かな制御が可能となる。このような系が達成できれば、カプセル型構造体近傍でのみpHが変化するため、古典的な系の過剰量の酸・塩基による過反応を抑制でき、中和の必要も少なくなることから、現行の様々な有機合成プロセスへのインパクトは大きい。

研究成果の概要(英文)：We immobilized capsule-type structures, which encapsulated titanium dioxide particles in hollow silica with different silica shell thicknesses, onto FTO electrodes and evaluated their photoelectrochemical properties. The findings revealed that the thicker the silica layer, the lesser the photocurrent detected under light irradiation. In the case of our capsule-type structure, it was estimated that with a silica shell thickness of approximately 40 nm, the photocurrent generated by titanium dioxide did not reach the electrode. Although we did not achieve application and verification for actual reaction systems using electrochemical reactions on the electrode, we confirmed that the conductivity can be controlled by the shell thickness of the non-conductive capsule structure.

研究分野：ナノ構造触媒

キーワード：中空粒子 電極反応 カプセル型構造体

1. 研究開始当初の背景

水は我々の身近にありふれているが、有機合成反応における溶媒として用いられることは少ない。その理由として、多くの有機化合物は水に溶けにくいいため反応が進行しにくいという点が挙げられる。しかしながら、有機溶媒に比べて水が低価格で、毒性がなく安全であることを考えると、有機合成反応の溶媒として水を使えば、環境調和型の化学プロセスとなることが期待される。また、古典的に使われる硫酸や水酸化ナトリウムなどの酸・塩基触媒では、系全体が酸または塩基条件となるため、生成物の過反応による選択性の低下や、反応後に後処理を要するという問題がある。近年、水溶液中で有効に機能する触媒の報告もあり、ルイス酸と界面活性剤の機能を組み合わせたルイス酸-界面活性剤一体型触媒が、水中で疎水性反応場を構築し、同時にルイス酸として機能する優れた触媒であることが報告されている。¹⁾しかしながら、均一系であることから触媒の分離・再利用の点ではさらなる改善が求められる。

これまでの検討で様々な金属ナノ粒子を中空状の粒子に内包させたカプセル型構造体の合成に成功している(図1)。このようなカプセル型構造体とすることで、溶液からの分離が難しい金属ナノ粒子を簡単に回収・再利用できること、シェル構造によって親疎水性が制御できることを明らかにしてきた。²⁻³⁾このような背景のもと、中空粒子内部に固体触媒を内包させ、中空粒子内部の微小な空間の pH を制御することができれば、カプセル型構造体近傍でのみ pH が変化するため、古典的な系のような、過剰量の酸・塩基による過反応を抑制でき、中和や触媒分離の必要も少なくなることから、上述の問題を克服した新たな反応系の構築が期待できると考えた。

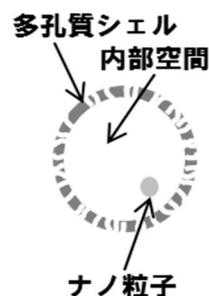


図1 カプセル型構造体

2. 研究の目的

上記の背景のもと電極上に固体触媒を内包させた非導電性の中空粒子を配置することで、中空粒子内部の環境を電極反応により制御する、これまでにない新奇な触媒反応系の構築を目指した。中空粒子内部の pH 制御には、電極上での酸化・還元反応の利用を考えた。例えば水の電気分解では、カソードで水素発生にともなうプロトン消費が、アノードで、酸素発生にともなうプロトン生成が起き、電極近傍では局所的な pH 勾配が形成される。非導電性のカプセル型構造体を電極上に配置し、電極反応で電極上に形成される局所的な pH 勾配を利用すれば、電極反応によりカプセル内部の pH 制御が可能と考えた。また、このような電極近傍の pH 変化は、電極反応、つまり外部につないだ電源によって簡単に変化させることができ、細かな制御も可能となる。

3. 研究の方法

電極に固定化する非導電性のカプセル型構造体は、金属有機構造体(MOF)を鋳型として、MOF 粒子の周りに非導電性のシリカで被覆することで合成した。具体的には、文献を参考にテレフタル酸とチタントetraブトキシドを原料として DMF-メタノール混合溶媒中、150 度で水熱合成することで MIL-125 を合成した。⁴⁾得られた MIL-125 粒子の周りにテトラエトキシシランを用いてシリカで被覆し、500 度で焼成することで TiO₂ 粒子を中空シリカに内包したカプセル型構造体を合成した。合成スキームを図2に示す。

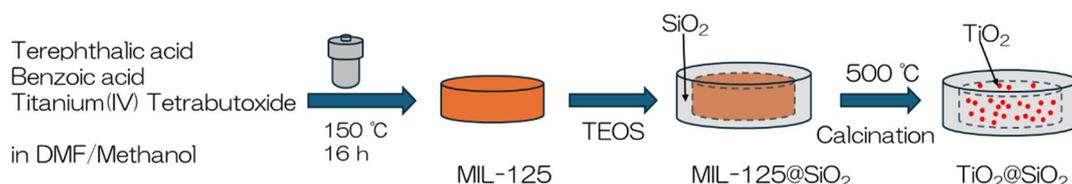


図2 カプセル型構造体の合成スキーム

調製したカプセル型構造体を含むインクを調製し、スピコートで FTO 電極上に塗布、乾燥してカプセル型構造体が固定化された FTO 電極を得た。カプセル型構造体の導電性は、1 M Na₂SO₃ を含む 0.01 M NaOH 水溶液中で、300 W キセノンランプを光源として電極に光照射し、ポテンショスタットを用いて 0 V から -1 V まで電位を掃引し、発生する光電流を測定することによって評価した。

4. 研究成果

図3に各段階で得られた粉末のXRDパターンを示す。XRDパターンから、MIL-125が合成できていること、MIL-125をシリカで被覆してもMIL-125の構造は変化しておらず、このことから、MIL-125の構造を維持したままシリカ層が形成できていることがわかる。焼成後にはMIL-125の結晶構造は消失し、アナターゼ型のTiO₂に帰属されるXRDパターンを示したことから、MIL-125に含まれるTi種が酸化・凝集してTiO₂として粒子化したと考えられる。

上記の変化を確認するため、各段階で得られた粉末のTEM観察を行った。結果を図4に示す。TEM像から合成したMIL-125粒子は700 nm程度の円柱状の形状をしており、シリカで被覆した後もその形状を維持していた。また、被覆されたシリカの厚みは20 nm程度でMIL-125粒子表面に均一にシリカ層が形成されていることが確認された(図4(b))。焼成によってMIL-125を熱分解すると、約7 nmのTiO₂粒子が多数中空状のシリカ粒子に内包されていることが確認された(図4(c))。シリカ被覆せずに同様の熱処理を行った場合は、約36 nmのTiO₂粒子がTEM観察から確認されたことから、シリカ被覆によってTiO₂粒子の凝集が抑制されていることがわかった。熱重量分析からカプセル型構造体中のTiO₂量は25 wt%であった。

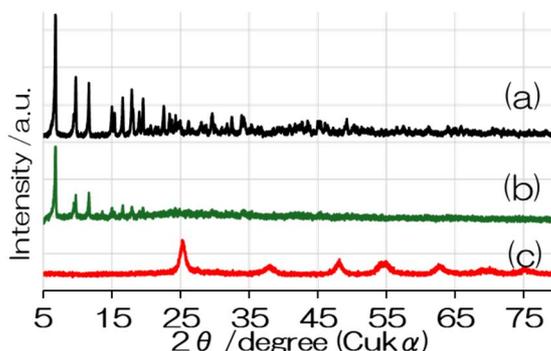


図3 (a)MIL-125、(b)MIL-125@SiO₂、(c)TiO₂@SiO₂のXRDパターン

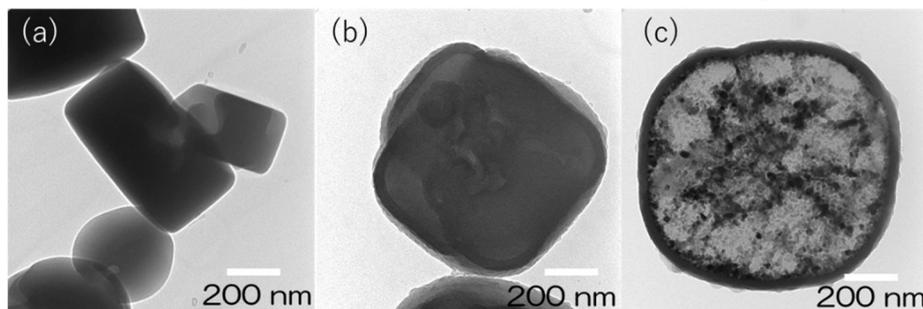


図4 (a)MIL-125、(b)MIL-125@SiO₂、(c)TiO₂@SiO₂のTEM像

窒素吸着測定によりカプセル型構造体の細孔構造の評価を行った。MIL-125の構造が残っているMIL-125、MIL-125@SiO₂では、MIL-125のミクロ孔に由来する急激な立ち上がり、相対圧0付近で確認され、カプセル型構造体であるTiO₂@SiO₂では中空構造に見られるヒステリシスが確認された。MIL-125、MIL-125@SiO₂、TiO₂@SiO₂の表面積はそれぞれ1601 m²/g、1087 m²/g、156 m²/gを示した。

シリカの導電性を調べるため、カプセル型構造体を固定化したFTO電極に、光を間欠照射して光電気化学特性を調べた(図6)。シリカの膜厚が20 nmおよび30 nmのカプセル型構造体、比較としてシリカ被覆せずに合成したTiO₂を固定化させたFTO電極を作成した。各電極ではTiO₂の量が同一になるように、固定化するサンプル量を変えて作成した。カプセル構造を持たないTiO₂粒子を固定化したFTO電極では、20 nmのシリカ膜厚の場合は、発生する光電流が-0.1 Vの印可電圧で6分の1に、30 nmのシリカ膜厚の場合は19分の1に減少した。これらの結果から、シリカの膜厚を増やすと触媒から電極に流れる電流量は減少し、今回用いたカプセル型構造体においては約40 nmのシリカ膜厚が存在すると酸化チタンで生成した

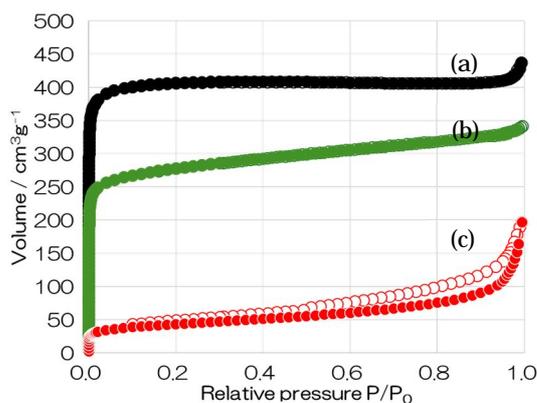


図5 (a)MIL-125、(b)MIL-125@SiO₂、(c)TiO₂@SiO₂の窒素吸着等温線

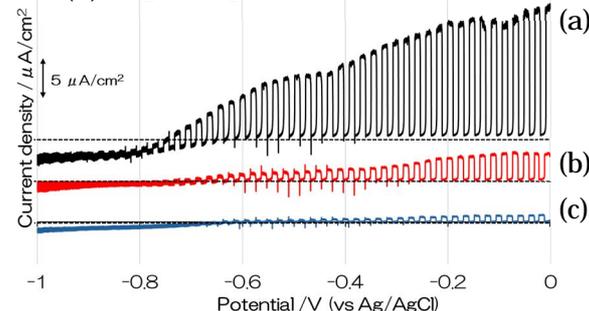


図6 (a)TiO₂、(b)TiO₂@SiO₂(20nm)、(c)TiO₂@SiO₂(30nm)の光電気化学特性

光電流はほぼ電極に到達しないと見積もられた。

- 1) W. M. C. Sameera, M. Hatanaka, T. Kitanosono, S. Kobayashi, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 11085-11094 (2015).
- 2) S. Ikeda, S. Ishino, T. Harada, N. Okamoto, T. Sakata, H. Mori, S. Kuwabata, T. Torimoto, M. Matsumura, *Angew. Chem.Int. Edit.*, 45, 7063-7066 (2006).
- 3) T. Harada, S. Ikeda, Y.H. Ng, T. Sakata, H. Mori, T. Torimoto and M. Matsumura, *Adv. Funct. Mater.*, 18, 2190-2196 (2008).
- 4) K.Fabrizio, E.L. Gormley, A.M. Davenport, C.H. Hendon, C.K. Brozek, *Chem. Sci.*, 14, 8946-8955 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 原田 隆史、神谷 和秀、中西 周次
2. 発表標題 TiO ₂ ナノ粒子内包中空シリカの合成と電極固定化による機能化
3. 学会等名 日本化学会104回春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------