

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620194

研究課題名(和文) マイクロ波加熱とメソ空間を利用するプラズモニック金属触媒の創成

研究課題名(英文) Design of Plasmonic Metal Catalysts using Microwave Heating and Meso Space

研究代表者

山下 弘巳 (Yamashita, Hiromi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40200688

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ波加熱を利用した均一核生成・核成長とメソポーラスシリカのメソ細孔構造を利用した形状制御によって形態・サイズ・色彩が高次制御されたAgナノ粒子の創製に成功した。このAgナノ粒子触媒はそのサイズに応じて異なる触媒活性を示すだけでなくAgナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)の誘起効果によって特異的な触媒性能の向上が確認された。活性の増加率は照射した光をより吸収する色彩(Ag-LSPR吸収)を持つ試料であるほど顕著となることが確認された。光環境に応じた色彩を持つAgナノ粒子を創製することで、触媒性能を最大限に発揮でき、様々な光環境下での効率的触媒反応を可能とした。

研究成果の概要(英文)：Size- and color-controlled Ag nano particles(NPs) were successfully synthesized within the mesopore of SBA-15 by the microwave-assisted alcohol reduction. The Ag NPs exhibited catalytic activity in the H₂ production from NH₃BH₃ under the dark condition, and higher catalytic performance was observed in smaller Ag NPs. In addition, the catalytic performance was specifically enhanced by light irradiation. It should be noted that the order of increasing catalytic performance was in close agreement with the order of absorption intensity by the Ag-LSPR. From the results of thermal effect, wavelength dependence and charge scavenger, it can be concluded that the H₂ production reaction was promoted by Lewis acid effect of positive charge generated by charge separation derived from Ag-LSPR. This study verified a promising approach for the preparation of highly-ordered metallic NPs and the enhancement of catalytic performance under mild condition.

研究分野：化学

キーワード：プラズモン マイクロ波 メソ空間 金属触媒 ナノ粒子 水素構造 水素貯蔵 銀微粒子

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、形状・サイズにより触媒特性が大きく変化するため、形状・サイズを高次制御した金属ナノ粒子の創製は、触媒設計に重要な技術である。Au や Ag の貴金属ナノ粒子は、“局在表面プラズモン共鳴(LSPR)”により特定領域の可視光や赤外光を吸収し、LSPR 誘起に伴う電荷分離を発現することで、金属表面上の電荷密度を部分的に増加できる。触媒反応は表面反応であるため、LSPR 誘起による表面電荷密度の増大を利用することで、触媒特性の向上が期待できる。金属ナノ粒子の形状やサイズを設計し、LSPR を制御できれば、光吸収域(色彩)も同時に制御可能になり、可視光など温和な光条件下で触媒特性の向上が期待できる。

我々は、メソ空間利用によるユニークな構造・機能を有する触媒・光触媒の設計に実績があり、メソ空間内でマイクロ波急速均一加熱や光触媒特性を利用することで、均一サイズの金属ナノ粒子の調製に成功している。この独創技術を発展し、メソ空間とマイクロ波加熱を融合することで、望みの形状・サイズ・色彩を有する金属ナノ粒子の設計が期待できる。

2. 研究の目的

本研究は、マイクロ波加熱とメソ細孔空間を駆使して、金属ナノ粒子の形状・サイズ・色彩の新規制御法を開拓し、そのサイズ・色彩が制御された金属ナノ粒子(Au や Ag)のプラズモン誘起効果を利用して、金属触媒の性能を飛躍的に向上させることを目的とした。“局在表面プラズモン共鳴(LSPR)”による表面電荷密度の増加が金属ナノ粒子の触媒性能に及ぼす影響について調査し、LSPR 効果を応用することで金属触媒反応の高効率化を試みた。さらに、様々な光環境下に応じた色彩を有する金属ナノ粒子を創製し、温和な光条件下で LSPR 効果を発現することで

従来触媒を凌駕する触媒特性の高効率化を目指した。

3. 研究の方法

触媒調製：サイズ・色彩制御された Ag ナノ粒子の設計は、担体として SBA-15 メソポーラスシリカ、表面配位子としてラウリン酸ナトリウム(Lau)を用いて、マイクロ波加熱によるアルコール還元法で行った。SBA-15 は構造規制剤に P123 を用いたゾルゲル法によって合成した。SBA-15 を含む 1-ヘキサノール中に、AgNO₃ と Lau を加え、Ar 雰囲気下でマイクロ波(500 W、2450 MHz)を照射することで、1wt% Ag 担持 SBA-15(Ag/SBA-15)を調製した。サイズ・形状制御は、表面配位子の有無およびマイクロ波照射時間の調節(3, 5 min)によって行い、3 種類の Ag/SBA-15(Lau-3, Without-3, Withou-5)を調製した。

触媒活性試験：モデル反応として、アンモニアボラン(NH₃BH₃)からの水素製造反応を検討した。Ag/SBA-15 の水懸濁液を、Ar で無酸素雰囲気にした後、NH₃BH₃ (20 mol) を加え、室温(25)で激しく攪拌しながら光照射を行った。光源には、Xe ランプと赤色 LED ランプを用いて、可視・赤外光($\lambda > 420$ nm)および可視光線のみ($\lambda = 400, 440, 460$ nm, $\lambda_{\max} = 650$ nm)の照射を行い、様々な光環境下での効率的触媒反応を目指した。水素の定量には GC を用いた。

4. 研究成果

1: Ag ナノ粒子のサイズ・色彩制御

調製した Ag 触媒の TEM 像を観察した。Lau を用い、マイクロ波を 3 分間照射した Lau-3 では、約 4 nm の均一な球状 Ag ナノ粒子が担持される。一方、表面配位子を用いずマイクロ波を 3 または 5 分間照射した Without-3、Without-5 では、SBA-15 の細孔構造に沿ってロッド状の Ag ナノワイヤーが生成し、そのアスペクト比は、波照射時間を

延ばすに従い増加した。また、Ag ナノロッドの直径は約 9 nm であり、メソポーラスシリカ平均細孔径と一致した。サイズ・形状の制御されたこれらの 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)を呈した。UV-vis スペクトルからも Ag ナノ粒子のサイズ・形状の違いによって、異なる Ag-LSPR 由来の光吸収が確認された。さらに、オイルバスを利用した単純加熱ではこのような色彩制御は達成されず、マイクロ波加熱が Ag のサイズ・色彩制御に有用な手法であることが分かった。マイクロ波誘導加熱によって、急速かつ均一な核生成および核成長が SBA-15 メソポーラスシリカ上で発現したことにより、狭い粒子径分布での Ag ナノ粒子の生成と、独特な色彩制御が達成できた。

2: サイズ・色彩制御した Ag ナノ粒子のプラズマモニタリング光触媒特性

水素ガスを用いるよりも水素化物という安定なかたちで高密度の水素を安全に貯蔵・運搬し、必要な場所で適切な触媒を用いて水素を発生させる化学的水素貯蔵・発生システムが代替法として有望視されている。なかでもアンモニアボラン(NH_3BH_3)は、ガス生成物が水素のみで、極めて高い質量貯蔵密度(17.6 wt%)を有している常温常圧で固体物質であることから、次世代の水素貯蔵材料として注目されている。最近では、Au、Ru、Pd、Ag などの貴金属を利用した NH_3BH_3 からの触媒的水素製造に関して、様々な検討がなされているが、高価な貴金属の使用量を削減するためにも、触媒性能の更なる高効率化が求められる。そこで、サイズの異なる Ag ナノ粒子の触媒性能を、室温・暗所下における NH_3BH_3 からの水素生成反応にて評価した。

Ag ナノ粒子のサイズによって触媒性能に大きな違いが見られ、より微粒子な Ag ナノ

粒子であ Lau-3 で最も高い水素生成活性を示した。さらに Ag ナノ粒子の触媒性能を最大限に引き出すために、光照射下($\lambda > 420$ nm)においても検討したところ、いずれの Ag ナノ粒子においても活性の向上が確認された。活性の増加率は、Ag ナノ粒子の種類によって大きく異なり、Lau-3 (29 mol%) < Without-3 (66mol%) < Without-5 (124 mol%)の順に増加した。照射した $\lambda > 420$ nm の光には、赤外光も含まれていることから、性能向上の要因として、Ag-LSPR による表面電荷密度の増大の他に、赤外吸収による加熱効果の影響も含まれていることが考えられるが、実験的、理論的にもその影響は極めて低いことを明らかにした。

赤色 LED(最大波長: $\lambda_{\text{max}} = 650$ nm: 25 mW cm^{-2})を用いた赤外光を含まない可視光のみを照射した反応においても、全ての Ag ナノ粒子において同様の活性向上し、その増加率は $\lambda > 420$ nm の光照射下と同様、Lau-3 < Without-3 < Without-5 の順に増加した。これら増加率の順は、Ag ナノ粒子の UV-vis 測定によって算出された照射波長($\lambda_{\text{max}} = 650$ nm)の Kubelka-Munk (KM) 関数強度と一致しており、照射した光をより吸収する色彩を持つ試料であるほど、触媒性能が顕著に向上した。さらに色彩の異なる各種 Ag ナノ粒子の触媒性能に及ぼす照射波長の依存性について、単色光($\lambda = 400, 440, 460$ nm: 6 mW cm^{-2})を用いて調査したところ、いずれも光照射による触媒性能の向上は、Ag-LSPR 由来の色彩に依存した。これらの結果から、光環境に応じた色彩を有する Ag ナノ粒子の LSPR 誘起効果によって、その触媒性能が最大限に発揮され、触媒反応の高効率化へ応用可能であると言える。

3: Pd 担持 Ag/SBA-15 の触媒の開発

これまで我々は、シングルサイト Ti 種を含むゼオライト(TS-1)やメソポーラスシリカ

(Ti-HMS)の特異な光触媒特性を利用し、金属前駆体を含む溶液を加えた後に光照射することで、光励起した Ti と金属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光析出法を開発してきた。この概念をさらに応用することで、調製した Ag ナノ粒子の LSPR 効果を利用した Pd ナノ粒子の担持に成功した。すなわち、LSPR に相当する可視光を照射することで Ag ナノ粒子を活性化させ、そこに相互作用した Pd 前駆体を還元固定するため、Ag ナノ粒子近傍に Pd を選択的に固定化することができた。UV-vis 吸収スペクトルから、Pd 固定化後も Ag ナノ粒子のプラズモン吸収が維持していた。EDS 元素マッピングの結果、メソポーラスシリカの細孔内に Ag ナノ粒子が存在し、さらにその周辺に Pd が選択的かつ高分散な状態で存在していることが確認できた。また、Pd-K-edge XAFS において金属結合由来のピークが確認されることから、Pd ナノ粒子で存在していることが確認できた。

室温・暗所下における NH_3BH_3 からの水素生成反応を検討したところ、黄色、赤色、青色を呈する Ag ナノ粒子いずれの触媒においても Pd を固定化することで、触媒活性の向上が見られた。Ag ナノ粒子のサイズによって触媒性能に違いが見られ、より微粒子な Ag ナノ粒子であるほど高い水素生成活性を示した。この傾向は Pd 固定化前のものと一致した。光照射下での反応では、いずれの Ag ナノ粒子においても水素生成活性の向上が確認された。LSPR に誘起された Ag ナノ粒子の表面電荷の変化が Pd ナノ粒子にも伝播し、触媒活性が向上したと考えられる。活性の増加率は Ag ナノ粒子の種類によって大きく異なり青色のナノロッドで最も活性が向上したことから、二元系触媒においても色彩の違いにより LSPR 効果を制御できることが分かった。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 30 件)

1. Priyanka Verma, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, Hiromi Yamashita, “Design of Plasmonic Pd/Ag Bimetallic Nanocatalyst on SBA-15 Mesoporous Silica”, *Journal of Material Chemistry A*, 3, 18889-18897 (2015). 査読有 DOI: 10.1039/C5TA04818D

2. Kohsuke Mori, Priyanka Verma, Ryunosuke Hayashi, Kojirou Fuku, Hiromi Yamashita, “Color-controlled Ag Nanoparticles and Nanorods within Confined Mesopores: Microwave-assisted Rapid Synthesis and Application in Plasmonic Catalysis under Visible-light Irradiation”, *Chemistry - A European Journal*, 21, 11885-11893 (2015). 査読有 DOI: 10.1002/chem.201501361

3. Yasutaka Kuwahara, Yukihiro Yoshimura, Hiromi Yamashita, “In situ-created Mn(III) Complex Active for Liquid-phase Oxidation of Alkylaromatics to Aromatic Ketones with Molecular Oxygen”, *Catalysis Science & Technology*, 6, 442-448 (2016). 査読有 DOI: 10.1039/c5cy01308a

4. Meicheng Wen, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, Hiromi Yamashita, “Efficient Visible-Light-Responsive CO_2 Reduction System Using Rhenium Complex Intercalated into Zirconium Phosphate Layered Matrix”, *ChemCatChem*, 7, 3519-3525 (2015). 査読有 DOI: 10.1002/cctc.201500480

5. Hefeng Cheng, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, Hiroshi Yamashita, "Plasmonic Molybdenum Oxide Hybrid with Reversible Tunability for Visible-Light-Enhanced Catalytic Reactions", *Advanced Materials*, 27, 4616-4621 (2015). 査読有 DOI: 10.1002/adma.201501172
6. Meicheng Wen, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, Hiroshi Yamashita, "Synthesis of Ce Ions Doped Metal-Organic Framework for Promoting Catalytic H₂ Production from Ammonia Borane under Visible Light Irradiation", *Journal of Material Chemistry A*, 3, 14134-14141 (2015) 査読有 DOI: 10.1039/C5TA02320C, Paper
7. Kohsuke Mori, Hiromasa Tanaka, Masahiro Dojo, Kazunari Yoshizawa, Hiroshi Yamashita, "Synergic Catalysis of PdCu Alloy Nanoparticles within a Macroporous Basic Resin for Hydrogen Production from Formic Acid", *Chemistry - A European Journal*, 21, 12085-12092 (2015). 査読有 DOI: 10.1002/chem.201501760
8. Kohsuke Mori, Tomohisa Taga, Hiroshi Yamashita, "Synthesis of Fe-Ni alloy on a Ceria Support as a Noble-Metal-Free Catalyst for Hydrogen Production from Chemical Hydrogen Storage Materials", *ChemCatChem*, 7, 1285-1291 (2015). 査読有 DOI: 10.1002/cctc.201500101R1
9. Hefeng Cheng, Kojiro Fuku, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, Hiroshi Yamashita, "Harnessing Single-active Plasmonic Nanostructures for Enhanced Photocatalysis under Visible Light", *Journal of Material Chemistry A*, 3, 5225-5732 (2015). 査読有 DOI: 10.1039/C4TA06484D
10. Meicheng Wen, Shuhei Takakura, Kojiro Fuku, Kohsuke Mori, Hiroshi Yamashita, "Enhancement of Pd-catalyzed Suzuki Miyaura Coupling Reaction Assisted by Localized Surface Plasmon Resonance of Au nanorods", *Catalysis Today*, 242, 381-385 (2015). 査読有 DOI: 10.1016/j.cattod.2014.05.019
11. Xufang Qian, Yasutaka Kuwahara, Kohsuke Mori, and Hiroshi Yamashita, "Ag nanoparticles supported on CeO₂-SBA-15 by microwave irradiation possessing metal-support interaction and enhanced catalytic activity", *Chemistry - A European Journal*, 20, 15746-15752 (2014). 査読有 DOI: 10.1002/chem.201404307
12. Meicheng Wen, Kohsuke Mori, Takashi Kamegawa, Hiroshi Yamashita, "Amine-Functionalized MIL-101(Cr) with Imbedded Platinum Nanoparticles as a Durable Photocatalyst for Hydrogen Production from Water", *Chemical Communications*, 50, 1164-11648 (2014). 査読有 DOI: 10.1039/C4CC02994A
13. Xufang Qian, Kojiro Fuku, Yasutaka Kuwahara, Takashi Kamegawa, Kohsuke Mori, Hiroshi Yamashita, "Design and Functionalization of Photocatalytic System within Mesoporous Silica", *ChemSusChem*, 7, 1528-1536 (2014). 査読有 DOI: 10.1002/cssc.20140111
14. Hefeng Cheng, Takashi Kamegawa, Kohsuke Mori, Hiroshi Yamashita,

“Surfactant-Free Nonaqueous Synthesis of Plasmonic Molybdenum Oxide Nanosheets with Enhanced Catalytic Activity for Hydrogen Generation from Ammonia Borane under Visible Light”, *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 2910-2914 (2014). 査読有 DOI: 10.1002/anie.201309759

〔学会発表〕(計 35 件)

1. Hiromi Yamashita, Kohsuke Mori, Yasutaka Kuwahara, “Design of Plasmonic Nanocatalysts for Efficient H₂ Production from H₂ Carrier Molecules under Visible light Irradiation”, (Invited,Plenary), 2016 ISRC(International Symposium on Resource Chemistry), Shanghai Normal Univ.(Shanghai,China), 14 Jan.2016
2. Hiromi Yamashita, (Plenary,Invited), “Design and Applications of Nanostructured Photocatalysts” The 7th China-Japan Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials, South China University of Technology(Guangzhou,China),8 Nov.(2015)
3. Hiromi Yamashita, (Invited,Plenary), “Photocatalytic Degradation of Organics Diluted in Water and Air Using TiO₂ Designed with Porous Silica Materials”, The 8th National Conference on Environmental Chemistry,Century Hall,Guangzhou Baiyun International Convention Center(Guangzhou,China), 8 Nov.(2015)
4. Hiromi Yamashita, Kohsuke Mori, Yasutaka Kuwahara, Hefeng Cheng, Kojirou Fuku,Verma Priyanka, (Invited Lecture), “Design of Plasmonic Catalysts for Efficient H₂ Production from Ammonia Borane”, ICP2015(27th International Conference on Photochemistry),

ICC JEJU(Jeju Island,Korea), 3Jul.(2015)

5. Hiromi Yamashita, (Invited, Plenary), “Design and Applications of Nanostructured Photocatalysts and Catalysts Using Well-Defined Nanospace”, ISRC(International Symposium on Resource Chemistry), Shanghai Normal Univ.(Shanghai,China), 29 Sep.(2014)

〔図書〕(計 5 件)

1. Hiromi Yamashita, Hexing Li (Eds.), “Nanostructured Photocatalysts: Advanced Functional Materials”, Springer, 544 pages.(2016)
2. 森 浩亮, 山下 弘巳「異種ユニット導入と触媒作用」*ナノ空間材料,エヌ・ティー・エス*,監修:有賀克彦、45-54 (2016) (分担執筆)
3. 桑原泰隆, 山下 弘巳「ゼオライトを利用した光触媒反応」*高機能ゼオライトの最新技術,シーエムシー出版*,監修:馬場俊秀, 198-207 (2015) (分担執筆)

〔産業財産権〕
出願状況(計 1 件)

名称:シリカ含有中空粒子およびその製造法、ならびにシリカ含有中空粒子を含む触媒および吸着材
発明者:桑原泰隆、山下弘巳、森浩亮、安藤孝浩、住田裕樹
権利者:同上
種類:特願
番号:2015-029778
出願年月日:2015年2月18日
国内外の別:国内

〔その他〕
山下研究室ホームページ
<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp1/MSP1-HomeJ.htm>

6. 研究組織
(1)研究代表者
山下 弘巳 (YAMASHITA HIROMI)
大阪大学大学院工学研究科・教授
研究者番号:40200688