

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14478

研究課題名(和文) 光照射下での表面電荷制御による分子認識能の発現と光触媒的選択水素化反応の実現

研究課題名(英文) Molecular recognition by the surface electrical charge control under the solar-light irradiation and photocatalytic selective hydrogenation

研究代表者

森 浩亮 (Mori, Kohsuke)

大阪大学・工学研究科 准教授

研究者番号：90423087

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、太陽エネルギーを利用し、高効率かつ選択的な水素化反応を駆動とする、全く新しい機能をもった光触媒の開発を行った。具体的にはプラズモニックAgナノ粒子とその表面に高分散に担持されたPdなどの触媒活性ナノ粒子からなる二元系合金ナノ粒子触媒を設計した。表面プラズモン共鳴誘起効果により、隣接した触媒活性Pd種の電子状態を制御することで特異的な分子認識能を発現させ、水素化反応速度の飛躍的な加速ならびに選択性の向上に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research, I developed the photocatalysts with novel functions enabling efficient and selective hydrogenation under solar-light irradiation. For example, the Pd/Ag bimetallic nanostructures were developed, in which Pd NPs were synthesized by a facile LSPR-assisted deposition on the highly dispersed Ag NPs with different sizes and morphologies under visible light irradiation. It can be envisaged and herein demonstrated that the plasmonic metal (Ag) with catalytically active component (Pd) can create a heterostructure exhibiting efficient catalytic activity and selectivity in the photocatalytic selective hydrogenation by the molecular recognition induced by the surface electrical charge control.

研究分野：触媒化学

キーワード：プラズモン 選択水素化

## 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子触媒を利用した選択的水素化反応は、高付加価値生成物合成プロセスとして極めて重要であるが、これまでの触媒設計では、金属粒子径の制御や表面修飾、あるいは被毒を利用した活性点コントロールが主流であった。一方で、金属間の電子的配位子効果や、幾何学的協奏効果により活性・選択性の制御が可能な合金ナノ粒子触媒の開発も検討されている。しかしながら、更なる高機能化のためには、全く新しい機能をもった金属ナノ粒子触媒開発の斬新で画期的な方法論を提供する必要がある。

申請者はこれまで、Ag ナノ粒子の形状・サイズ・色彩制御に成功し、さらに、表面プラズモン共鳴(LSPR)誘起効果により、表面電荷が局所的に変化して光触媒活性が飛躍的に向上することを見出した(Angew. Chem., 2013, Chem. Eur. J., 2015)。本研究では、この成果を基に、Pd ナノ粒子触媒と複合化した二元系合金ナノ粒子触媒へと発展させ新たな展開を図る。具体的には、光照射下でのAg-LSPR 効果を隣接した触媒活性金属種に伝播させることで電子状態の精密に制御を行う。すなわち、電子リッチなカルボニル基吸着サイト(Pd ナノ粒子)と、電子欠損のC=C二重結合配位サイト(Ag ナノ粒子)を反応系中で創り出すことで分子認識能を発現させ、水素化反応速度や選択性の飛躍的向上を試みる。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、太陽エネルギーを利用し、高効率かつ選択的な水素化反応を駆動とする、全く新しい機能をもった光触媒を開発する。具体的にはプラズモニック Ag ナノ粒子とその表面に高分散に担持された Pd ナノ粒子からなる二元系合金ナノ粒子触媒を設計する。表面プラズモン共鳴誘起効果により、隣接した触媒活性 Pd 種の電子状態を制御することで特異的な分子認識能を発現させ、水素化反応速度の飛躍的な加速ならびに選択性の向上を狙う。

## 3. 研究の方法

## (1) 光触媒の設計・開発

局在表面プラズモン共鳴(localized surface plasmon resonance: LSPR)とは、Ag などの金属ナノ粒子表面の自由電子の集団振動が入射光と共鳴することで、分極が起こる現象である。本研究課題を実現するためには、第一に光照射下での Ag-LSPR 効果を隣接した触媒活性金属種に伝播させることのできる二元系合金ナノ粒子触媒を合成する必要がある。本研究では、Ag-LSPR の特異な光吸収特性を利用し、光照射下で Ag ナノ粒子を活性化させ、相互作用した Pd 前駆体を還元固定化する

光析出法により本目的を達成させる。Pd 前駆体は Ag ナノ粒子の励起電子により還元されるため、その表面に選択的固定化できる。ここでのポイントは、電子リッチな Pd サイトと、電子欠損の Ag サイトから成る 2 元系合金ナノ粒子触媒を、互いの機能が最大限発揮できるようにいかに集積するかである。この課題を本申請研究では、金属前駆体の選択、光析出プロセスにおける光量・波長・雰囲気・溶媒の最適化等により解決する。一方で表面プラズモン共鳴の影響は、金属の種類(Au, Ag)、粒子径、形状(球状、ロッド状)集合状態により大きく異なる。実際、申請者らは Ag ナノロッドが球状ナノ粒子に比べて、可視光照射下で強い Ag-LSPR 効果を発現し、優れた光触媒として機能することを見出している。その影響を詳細に検討し、本反応に最適なナノ構造制御された光触媒を開発する。

## (2) 触媒性能評価

項目(1)で調製した触媒の性能を、室温・可視光照射下、選択的水素化反応にて評価する。ここでの課題は、それぞれの触媒が高効率かつ高選択的にプロダクトを生成する反応条件の探索である。溶媒、触媒量、基質濃度といった基本的なパラメーターを変えるだけでなく、得られた結果を触媒の設計・開発にフィードバックし、それぞれの触媒が各反応に最適な性能を発揮できる触媒と反応条件の組み合わせを提案する。光源は、研究期間前半では Xe ランプを用いた可視光照射下、後半では太陽光シミュレーターでの反応を試みる。さらに、再利用を含めた触媒寿命も検討する。

## (3) 触媒の構造・物性解析

XRD、SEM、TEM により触媒のバルク構造を解析する。また、XPS、IR、XANES/EXAFS 等を用いて行い、触媒活性種近傍の微細構造と触媒機能の関連を明確にする。これらの分析機器は、既設もしくは借用が可能である。また、高エネルギー加速器研究機構(KEK-PF)の研究課題が採択されており、XANES/EXAFS 測定も可能である。さらに高輝度光科学研究センター(SPring-8)での研究課題も随時申請予定である。種々の分光的手法を駆使した触媒活性種近傍の微細構造に関する知見と触媒機能の関連性を解明することで、更なる高性能光触媒の設計指針にフィードバックする。

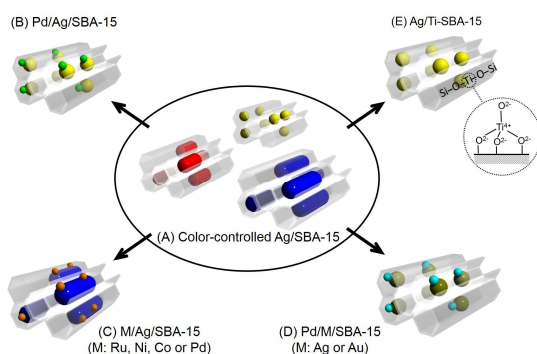
## (4) 反応メカニズムの解明

触媒キャラクタリゼーションと併せて、in-situ での XANES/EXAFS 測定に重点を置き反応メカニズム、電子移動による向上効果の要因を明らかにする。様々な反応ステージでの活性点近傍構造の同定によって、反応基質の吸着・配位により生成する中間体の微細構造をも高精度で決定する。さらに理論計算の

支援により、金属錯体構造、金属ナノ粒子の粒子径変化など、触媒活性種や反応に影響を及ぼすと考えられる様々な局所的効果の定量的データを取得する。これら結果と、触媒活性、構造との相関を見出し、『選択的水素化反応を促進する光触媒』という新しい概念を創出する。この指針を提案することが本研究のブレイクスルーの一つである。

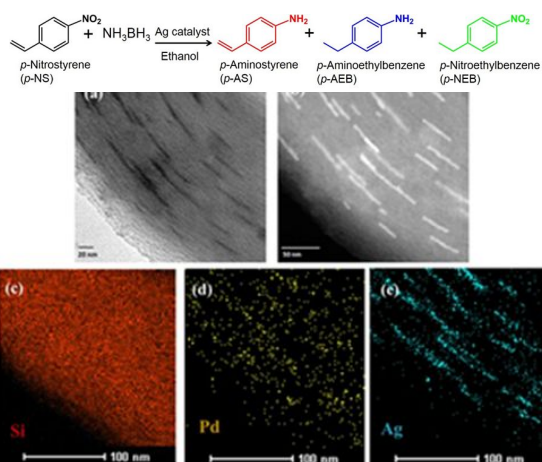
#### 4. 研究成果

これまで、マイクロ波加熱を利用したサイズ制御とメソポーラスシリカのメソ細孔空間を利用した形状制御を融合することで、反応や光環境に応じたサイズ・色彩を有する Ag ナノ粒子の合成に成功した (Figure 1A)。一方で、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(Figure 1B)。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る。同様の手法を利用し、Pd に代わり Ru, Ni, Co などの触媒活性金属を固定化することも可能である(Figure 1C)。さらにプラズモン金属として Au を用いることで同様の二元型触媒を合成可能である (Figure 1D)。



**Fig. 1** Schematic outline of the plasmonic catalysts prepared with confined mesopore.

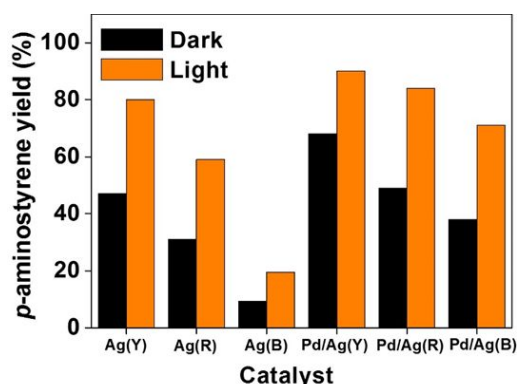
UV-vis 吸収スペクトルから、Pd 固定化後も Ag ナノ粒子のプラズモン吸収が維持していることを確認した。EDS 元素マッピングの結果、メソポーラスシリカの細孔内に Ag ナノ粒子が存在し、さらにその周辺に Pd が選択的かつ高分散な状態で存在していることが確認できる (Figure 2)。また、Pd-K-edge XAFS において金属結合由来のピークが確認されることから、Pd ナノ粒子で存在していると言える。



**Figure 2.** (a) TEM image of Pd/Ag/SBA-15, (b) HAADF-STEM image showing Pd/Ag/SBA-15, exclusively the nanorods, (c-e) Elemental analysis showing the relative composition of silicon, palladium and silver present in Pd/Ag/SBA-15.

室温・暗所下における  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  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する。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。また、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。

次に、室温・暗所下における p-ニトロスチレンの選択的水素反応を行ったところ、粒子径の減少に伴い選択性が向上し、ニトロ基の水素化により p-アミノスチレンが得られた。Pd を固定化することで黄色、赤色、青色を呈する Ag ナノ粒子いずれの触媒においても、触媒活性ならびに選択性の向上が見られた (Figure 2)。さらに光照射により活性・選択性が著しく向上し、光照射下での選択的水素化反応系の構築に成功した。また、本触媒系はヨードベンゼンとフェニルホウ酸の鈴木宮浦カップリング反応にも適用可能であり、可視光照射下において Ag ナノ粒子のサイズ、形状に依存した触媒活性の向上が確認された。通常加熱に比べて光照射下での活性向上が顕著であることから、Ag-LSPR による表面電荷密度の変化が活性向上の要因であると言える。



**Figure 3.** Comparison of yields of *p*-aminostyrene (*p*-AS) for all catalysts in dark and under light irradiation conditions.

### 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 10 件)

1. P. Verma, K. Yuan, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, "Enhancement of plasmonic activity by Pt/Ag bimetallic nanocatalyst supported on mesoporous silica in the hydrogen production from hydrogen storage material", *Applied Catalysis B: Environmental*, **2018**, 223, 10-15. (10.1016/j.apcatb.2017.05.017)
2. P. Verma, M. Navlani-García, Y. Kuwahara, K. Mori, and H. Yamashita, "Mesoporous Silica Supported PdAg Bimetallic Nanoparticles as a Plasmonic Catalyst for Chemoselective Hydrogenation of *p*-Nitrostyrene under Visible Light Irradiation", *J. Chem. Sci.*, **2017**, 129, 1661-1669.(10.1007/s12039-017-1364-5)
3. P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, "Synthesis of mesoporous silica supported Ag nanorods-based bimetallic catalysts and investigation of their plasmonic activity under visible light irradiation", *Catalysis Science & Technology*, **2017**, 7, 2551-2558.(10.1039/c7cy00321h)
4. P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, "Enhancement of Ag-based Plasmonic Photocatalysis in the Hydrogen Production from Ammonia Borane by the Assist of Single-Site Ti-Oxide Moiety within the Silica Framework", *Chemistry - A European Journal*, **2017**, 23, 3616-3522. (10.1002/chem.201604712)
5. M. Wen, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, "Synergistic effect of plasmonic PdAu nanoparticles supported on metal-organic framework for boosting room-temperature H<sub>2</sub> production from formic acid", *ACS Energy Letter*, **2017**, 2, 1-7. (10.1021/acseenergylett.6b00558)
6. M. Wen, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, "Enhancement of catalytic activity over AuPd nanoparticles loaded metal organic framework under visible light irradiation", *Topics in Catalysis*, **2016**, 59, 1765-1771. (10.1007/s11244-016-0693-9)
7. K. Mori and H. Yamashita, "Metal Complexes on the Solid Matrices for Visible-Light-Driven Molecular Transformations", *Chemistry - A European Journal (Minireview)*, **2016**, 22, 11122-11137. (10.1002/chem.201600441)
8. P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, "Pd/Ag and Pd/Au bimetallic nanocatalysts on mesoporous silica for plasmon-mediated enhanced catalytic activity under visible light irradiation", *Journal of Material Chemistry A*, **2016**, 4, 10025-10364. (10.1039/c6ta01664b)
9. 森浩亮、桑原泰隆、山下弘巳、"ナノ構造制御したプラズモニック触媒", *光化学*, 2018, 49, 2-8.
10. 森浩亮、Priyanka Verma、桑原泰隆、山下弘巳、"ナノ細孔空間を利用したプラズモニック光触媒", *化学工業*, **2016**, 67, 51-56.

[学会発表](計 4 件)

1. K. Mori and Hiromi Yamashita, "Design of Plasmonic Nanocatalysts for Efficient H<sub>2</sub> Production from H<sub>2</sub> Carrier Molecules under Visible Light Irradiation", 26nd IUPAC Symposium on Photochemistry, 2016/4/4.
2. P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, "Investigation of Ag-based plasmonic photocatalysis in the hydrogen production from ammonia borane by the assist of single-site Ti-oxide moiety", 13<sup>th</sup> European Congress on Catalysis, 2017/8/31.
3. P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, "Synthesis of Ag-Based Plasmonic Photocatalyst for the Hydrogen Production from Ammonia Borane by The Assist of Single-Site Ti-Oxide Moiety", 8th International Conference on Green and Sustainable Chemistry( GSC8 ), Melbourne Convention and Exhibition Centre, 2017/7/23.
4. P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, "Synthesis of Ag-based plasmonic catalyst supported on single-site Ti-oxide modified mesoporous silica for the efficient hydrogen production from ammonia borane", ICARP2017(International Conference on Artificial Photosynthesis), 2017/3/2.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/view?l=ja&u=4266>

6．研究組織

- (1) 研究代表者: 森 浩亮 (Mori, Kohsuke)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 90423087