

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 29 日現在

機関番号：82670

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550181

研究課題名(和文)多機能性を有するナノユニット複合金属酸化物触媒の開発

研究課題名(英文)Development of functional nano-unit composited metal oxides catalysts

研究代表者

染川 正一 (Somekawa, Shouichi)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部開発第二部材料技術グループ・副主任研究員

研究者番号：20520216

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、1～2ナノメートル(nm)前後の微細な細孔構造を有するポラスシリカを鋳型にして、様々な金属酸化物を導入及び複合させることで、エネルギー分野や環境浄化技術への応用が期待される新規機能性材料の開発を行った。主な成果としては、次の2点が挙げられる。シリカ鋳型を用いてCr種を合成して得られた再生可能な酸化剤兼燃焼触媒：室温から連続的にVOC排ガス処理が可能。酸化チタン-酸化タングステンのナノ複合微粒子：酸化剤作用と水熱合成法を組み合わせることでナノレベルで両者を接合させることに成功：電荷分離を促進によるナノ複合光触媒活性の飛躍的な向上を確認。

研究成果の概要(英文)：Various metal oxides were prepared in silica pores having pore size of around 1~2 nm. Two important results were shown as follows: (1) Application of the nano hexavalent Cr species in porous silica matrix for VOC control at wide range of reaction temperatures from room temperature. (2) Synergistic connecting effect of TiO₂ and WO₃ quantum dots on the photocatalytic activity.

研究分野：光触媒、燃焼触媒、ナノ材料

キーワード：ナノ材料 VOC処理 光触媒 電荷分離 量子サイズ効果

1. 研究開始当初の背景

数ナノメートル程度の粒子は、バルクとは異なる性質を示すことが多いため、注目されている。ナノ粒子は、微細な細孔を有する鋳型を利用して比較的容易に合成することができる。我々は未知の領域であった1~2 nm前後の細孔サイズを有するポーラスシリカの細孔径をコントロールすることに成功した。また、揮発性有機化合物(VOC)分解用燃焼触媒の開発にて、種々の手法で異種元素を複合させることにより、白金触媒と同等以上の活性を有する非貴金属系のVOC分解触媒を開発してきた。今回、ナノ細孔作製技術と触媒複合技術を融合させ、新規の機能性材料の開発を行った。

2. 研究の目的

細孔サイズがコントロールされたポーラスシリカを鋳型に用いて、種々の金属酸化物の合成及び細孔内で異種粒子同士の複合を行い、VOC分解触媒や光触媒への応用が期待される新規機能性材料開発を行う。

3. 研究の方法

様々な金属酸化物をポーラスシリカ鋳型内に析出させ、その物性や触媒活性特性等の基礎データを収集・解析した。

元素の導入及び複合化は、ポーラスシリカ合成時に同時に又は予め作製済みのポーラスシリカに前駆体を浸漬させる手法で、種々の元素を対象に実験を行った。

物性解析には、窒素吸脱着細孔分布測定装置、X線光電子分光分析(XPS)装置、吸収スペクトル測定装置等を用いた。

触媒活性は、流通系における揮発性有機化合物の酸化分解を利用した昇温反応法及び閉鎖系反応システムを用いた光照射下におけるエタノール分解反応解析にて評価を行った。

4. 研究成果

本研究では、ゼオライト(例:0.7nm)とメソポーラスシリカ(2~50nm)の間の領域を有するスーパーマイクロポーラスシリカを鋳型として、ナノサイズの金属酸化物を合成し、その機能性について調査した。様々な物質を試した結果、下記事項(1~3)に関して有用性を見出した。

(1)Cr種の導入

1~2 nm領域の細孔を有するポーラスシリカを鋳型としてCr種を導入すると、六価のCr種が優先的に生成した。一般に、六価のCr種は酸化剤として機能するが、通常加熱条件下では不安定である。今回作製した六価のCr種は熱安定性を有していた。その特徴を生かし、室温から中温域では酸化剤として、高温域では触媒として機能させると同時に高温条件下で六価への再酸化が起こることを利用して、室温(25)から高温領域(400)ま

で連続的にVOC分解が可能な環境浄化技術に応用した(図1の右上に図示)。図1の左側は得られたサンプル(赤色は六価のクロム種の存在によるものである)を室温でエタノール混合空気にさらした際の色の変化を示している。時間の経過につれ、黒色に変化した。赤外分光分析による解析にて、これは六価のクロム種の酸化作用でエタノールが分解されてコーキング物質として細孔内に堆積した物質であると推測された。これを再加熱(350 以上)すると再び赤色になった(図1の右下)。

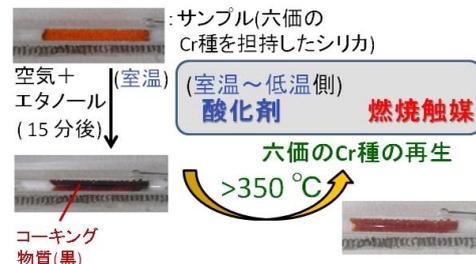


図1 シリカ内のCr⁶⁺種によるエタノール処理の流れ及びCr⁶⁺種再生の様子

図2は平均細孔径1.2 nmのポーラスシリカを鋳型として合成したナノサイズのクロム種を用いた際のVOC分解昇温反応法による活性評価の結果を示す。縦軸はサンプル通過後のエタノール或いはCO₂の濃度を示す。横軸は反応層の温度を示す。VOCのモデル物質としてエタノールを用いた。エタノールが完全に燃焼すると二酸化炭素と水が生成する。30 から5 /minの速度で昇温を行い、最終的に430 まで上げた。出口のガス濃度がモニタリングされた。比較のために、ポーラスシリカ(孔径:1.2nm)鋳型のみ、及びバルクの三価のクロム酸化物(Cr₂O₃)粉末も同様の昇温反応条件にて測定した。図2aに示すように、今回作製したポーラスシリカ内に固定したCr⁶⁺種を用いてエタノールの処理を試みた結果、室温から高温領域まで昇温過程でほとんどそれらVOCが漏れることはなかった。これは室温から低温領域では酸化剤として機能し、高温では通常の燃焼触媒として機能したためである。

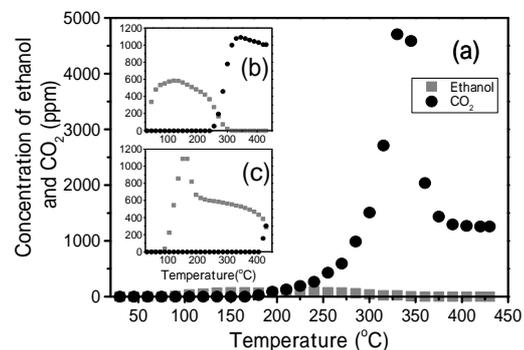


図2 昇温反応法を用いた分解反応 (昇温速度:5 °C/min, 触媒量:0.25g, 流通ガス:100 ml/min)

図 2b には比較のためのバルクの三価のクロム酸化物(Cr_2O_3)粉末を用いた際の昇温反応の結果を示した。サンプルは粉末状であったため、反応管中のガス閉塞を防ぐために細孔のないシリカ砂と混合(Cr_2O_3 /シリカ砂: 30 wt%)して測定を行った。室温から低温付近では触媒として働かないために出口よりエタノールが漏れ出した。しかしながら高温になるにつれて触媒としての特性が表れ、エタノールが燃焼することによりエタノール濃度が減少して CO_2 が発生した。さらに図 2c には比較のために平均細孔径 1.2 nm のポーラスシリカのみを用いた際の昇温反応の結果を示している。ポーラスシリカは多孔質材料であるために室温付近では吸着材として働き、エタノールは検出されていないが、100 付近では細孔中に吸着したエタノールが脱着を起こした。また低温から高温領域まで CO_2 は発生せず、触媒としては機能していないことを確認した。

示差熱・熱重量測定においては、Cr 種の還元及び酸化反応が確認された。エタノールガス存在下では Cr^{6+} 種は酸化剤として働き、より価数の低い Cr^{3+} へと還元されやすい傾向があった(サンプル重量が減少)。空気のみで加熱すると再び Cr^{6+} へ酸化される様子が観測されたが(サンプル重量が増加)、350 以上の高温領域においては酸化が促進された。

さらに、1-ブタノール約 90 ppm、酢酸エチル 430ppm、メチルエチルケトン 390 ppm、ヘキサン約 400 ppm、トルエン約 300 ppm についても昇温反応法を用いた活性試験を行った。いずれもエタノールと同様の傾向がみられた。

(2)Co,Ce 系等異種触媒粒子の導入

金属酸化物を用いた VOC 分解用触媒では、Ce,Co 等の異種元素の複合によって、活性が向上することが知られている。今回、Co,Ce 種を中心にシリカの壁中や孔の中にそれら金属酸化物を導入し、VOC 分解活性を調べた。いずれの組み合わせも、複合効果は確認できたが、大幅な活性向上にはつながらなかった。理由として、異種粒子同士をナノスケールで効率よく接合できなかった可能性がある。しかしながら、シリカ細孔の壁中に異種元素を導入することで、細孔径を維持しつつ細孔容積のみが増加する傾向が観測された。また、バルクでは 600 以上にするとシンタリングにより大幅に触媒活性が低下するが、シリカ内で作製したナノ触媒は、600 の高温にさらされても、活性が維持されやすいことが分かった。

(3)Ti-W 系光触媒粒子の複合

市販の WO_3 、 TiO_2 及びシリカ細孔内で作製したそれらの複合酸化物試料(QD)に対し、紫外可視光吸収(UV-vis)測定を行い、バンドギャップ値を比較した。吸収端より見積もられたシリカ細孔内の TiO_2 (QD- TiO_2)、

WO_3 (QD- WO_3)のバンドギャップは、それぞれのバルク試料よりも増大しており、量子サイズ効果が認められた。水を含むした QD- WO_3 および QD- TiO_2/WO_3 に、254 nm の紫外光を照射すると、電子励起にともなって W^{6+} が生成するため 1000 nm における吸光度が増加した。QD- TiO_2/WO_3 の吸光度変化は QD- WO_3 と比べて小さいことから、複合量子ドットでは WO_3 で励起した電子が TiO_2 へ移動したと考えられる。これは TiO_2 量子ドットと WO_3 量子ドットがシリカ細孔内で接していることを示唆している。種々の実験により、ナノ粒子同士の効率的な接合は容易ではないことが分かった。しかしながら、Ti-W 系酸化物のケースでは、はじめにシリカ細孔内に導入した WO_3 を酸化剤として同時に塩化チタンを水熱合成条件下で酸化する手法にて TiO_2 を WO_3 上に選択的に導入できることが分かった。

Ti-W 系の複合光触媒のナノ接合が達成されていることを確認するために、紫外光条件下にて光触媒活性評価(エタノールの完全分解反応)を行った。活性はエタノール分解反応で生じる CO_2 発生速度から割り出した(図 3)。光源としては可視/赤外光をカットした超高压水銀ランプ(250 W, USH-250SC2)を使用した。QD- WO_3 (WO_3 単独量子ドット)や WO_3 バルク試料の活性は極めて小さかった。また TiO_2 については QD- TiO_2 (TiO_2 単独量子ドット)の活性はバルクよりも低くなった。これは強い閉じ込め効果により電荷分離しにくいことが原因と考えられる。一方、 TiO_2/WO_3 複合量子ドットの活性は単独量子ドットの 7 倍程度まで増加した。この活性増加は WO_3 と TiO_2 間における電荷移動により、空間的電荷分離が効果的に行われたためであると推測される。

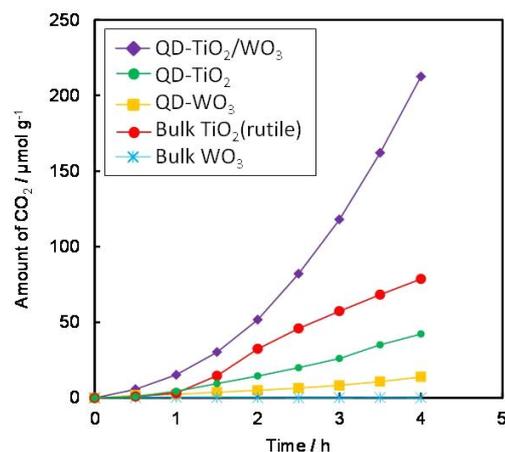


図 3 UV 照射下におけるエタノールの完全分解速度の比較

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1件)

・染川正一、渡辺洋人，“スーパーマイクロポ
ーラスシリカの環境浄化技術への応用”，コ
ンバーテック,43巻(2015)30-32, 査読なし.

〔学会発表〕(計4件)

・染川正一、渡辺洋人、緒明祐哉、今井宏明，“
シリカマトリックス内で安定な六価のクロ
ム酸化物量子ドットの挙動と新規触媒への
応用”，公益社団法人日本セラミック協会
第27回秋季シンポジウム，2014，9，9，
鹿児島.

・太田省吾、鈴木貴文、渡辺洋人、染川正一、
緒明祐哉、今井宏明，“スーパーマイクロポ
ーラスシリカを用いたTiO₂/WO₃複合量子ドッ
トの合成とその光触媒活性”，第21回シンポ
ジウム「光触媒反応の最近の展開」，
2014,12,05，東京.

・Hiroto Watanabe，Shogo Ohta，Takafumi
Suzuki，Yuya Oaki，Hiroaki Imai，
"Synthesis and Application of
sub-Nanometer Sized Transition Metal
Oxide Quantum Dots"，2014 MRS Fall
MEETING&EXHIBIT，2014,12,04，Boston
Massachusetts.

・Shouichi Somekawa，Hiroto Watanabe，Yuya
Oaki，Hiroaki Imai，“Properties of stable
chromium (VI) oxide quantum dots in silica
matrix and application to a new type of
catalyst"，The 15th Asia Oceania
Conference on Green and Sustainable
Chemistry(AOC-5 GSC)，2015,01,16，New
Delhi India.

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称：触媒

発明者：

染川正一、渡辺洋人、緒明祐哉、今井宏明

権利者：(地独)東京都立産業技術研究センタ
ー、慶応義塾大学

種類：特願

番号：2014-168330

出願年月日：2014年8月21日

国内外の別：国内

名称：量子ドット複合光触媒

発明者：

渡辺洋人、染川正一、緒明祐哉、今井宏明

権利者：(地独)東京都立産業技術研究センタ
ー、慶応義塾大学

種類：特願

番号：2014-223328

出願年月日：2014年10月31日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

染川正一 (SOMEKAWA, Shoichi)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究
センター・開発本部開発第二部材料技術グル
ープ・副主任研究員)

研究者番号：20520216

(2)研究分担者

渡辺洋人 (WATANABE, Hiroto)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究
センター・開発本部開発第二部材料技術グル
ープ・副主任研究員)

研究者番号：00500901

(3)連携研究者

今井宏明 (IMAI, Hiroaki)

慶応義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：70255595