

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760640

研究課題名(和文) 高次ナノ構造の特性を活かした機能集積型触媒材料の精密設計と応用

研究課題名(英文) Design of Integrated Heterogeneous Catalysts by Utilization of Porous Siliceous Materials with Higher-order Nanostructure

研究代表者

亀川 孝 (KAMEGAWA, TAKASHI)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50525136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：球状高分子微粒子と界面活性剤を鋳型材料として併用し合成した高次ナノ構造を有する多孔性シリカ、すなわち、三次元規則的なマクロ細孔構造とメソ細孔構造を併せ持つ多孔性シリカを利用した機能集積型触媒材料の開発を行った。種々の遷移金属酸化物種の骨格内への導入や白金ナノ粒子の担持により、比較的サイズの大きな分子の関与する反応系での物質変換に適した触媒材料の調製に成功した。また、高次ナノ構造の有無による機能・特性の差異を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Design of integrated heterogeneous catalysts was carried out by utilization of porous siliceous materials with higher-order nanostructure, i.e., hierarchical macroporous networks with mesoporous frameworks. Spherical polymer particles and organic surfactant was used as a hard template for construction of nanostructures. Efficient catalysts for transformation of relatively large molecules were successfully developed by incorporation of transition metal oxide species within their frameworks and loading of Pt nanoparticles on their surface. The comparative studies also revealed that the roles and unique properties of higher-order nanostructure.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス・化学工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：高次ナノ構造体 三次元階層構造 メソポーラス材料 マクロポーラス材料 シングルサイト 遷移金属酸化物種 ナノ材料 構造解析

1. 研究開始当初の背景

マイクロ細孔(直径 0.5 - 2 nm)やメソ細孔(直径 2 - 10 nm 程度)を持つゼオライト、メソポーラスシリカや多孔性金属錯体(PCP/MOF)などの物質群は、それぞれに特有なスケールでの機能を呈する。これら多孔性材料を用いる不均一系触媒材料の開発が活発に進められている。ゼオライトやメソポーラスシリカの細孔骨格内に組み込んだ孤立四配位構造を有する遷移金属酸化物種は、特異な局所構造を持ちユニークな反応性を示す。また、排ガス処理や医薬・農薬などの合成用に用いられる Pt や Pd などの金属触媒の担体としても応用が進められている。

一方で、近年、ナノサイズの高分子や酸化物の球状微粒子の材料合成への応用が注目を集めている。これら微粒子は自己組織化能によりユニークな構造を有する集合体を形成する。熱・化学処理により容易に除去可能であることから、鋳型材料として用いると、その構造を反映した規則的なナノ構造体の合成が可能となる。マイクロ・メソ細孔サイズに比べ、より大きなマクロ細孔(直径 50 - 1000 nm 程度)も構築できる。光学特性などの物性評価はしばしば行われているが、その構造と機能を活かした触媒材料としての応用に関する知見は少なく、検討すべき重要な課題である。この様な背景の下において、鋳型合成法に基づく多孔性材料のナノ構造制御と触媒材料としての応用に着手した。本申請課題では、特に、二種類の鋳型材料を併用することで調製した三次元規則的なマクロ細孔とメソ細孔構造を併せ持つ高次ナノ構造体の『構造』、『機能』、『特性』を活かした機能集積型触媒材料の設計と応用を進める事にした。

2. 研究の目的

高次ナノ構造、すなわち、三次元規則的なマクロ細孔とメソ細孔構造を併せ持つ多孔性シリカを利用した触媒材料の調製と解析、各種触媒反応への応用を進め、『構造』、『機能』、『特性』を明らかにすることを目的として研究を実施した。

(1) Al、Ti、Cr、Fe 種などの単核の金属酸化物種をヘテロ原子として骨格中に組み込んだ高次ナノ構造体の調製法の確立

(2) 各金属酸化物種に特徴的な触媒反応(酸触媒反応や選択酸化反応)における触媒特性の評価

(3) 高次ナノ構造体と Pt ナノ粒子の複合材料の設計と触媒特性の評価

(4) 高次ナノ構造と機能の相関の明確化

3. 研究の方法

(1) 高次ナノ構造体の調製法の検討

鋳型材料として用いるポリメタクリル酸メチル(PMMA)球状粒子の集合体は、メタクリル酸メチルを水中にて重合させることで調製した。合成条件を検討し、粒子サイズの

精密制御を行った。前駆体溶液の組成・粘度の制御による合成条件の検討を通し、Al、Ti、Cr、Fe 種などの単核の金属酸化物種をヘテロ原子としてシリカ骨格内に組み込んだ高次ナノ構造多孔性シリカの調製法の最適化を図った。

(2) 高次ナノ構造体と Pt ナノ粒子の複合材料の設計

高次ナノ構造多孔性シリカの Pt ナノ粒子の担体材料としての応用を進めた。Pt ナノ粒子の担持には汎用的な含浸法を用い、担持量や焼成温度に影響についても検討した。

(3) 各種分光学的手法によるキャラクタリゼーション

規則的なメソ細孔構造、三次元階層的なマクロ細孔構造や、骨格内に導入したヘテロ原子の局所構造、複合化した Pt ナノ粒子の状態について各種測定法を用いて検討した。粉末 X 線回折、X 線超小角散乱、X 線吸収微細構造、電界放射型走査電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、X 線光電子分光法、フーリエ変換赤外分光法、固体 NMR、窒素吸脱着、CO パルス吸着などを用いた。

(4) 触媒反応性の比較検討

導入したヘテロ原子に特徴的な触媒反応系(Al 種では酸触媒反応、Ti、Cr、Fe 種ではオレフィンやフェノール類の選択酸化反応)にて高次ナノ構造の有無による機能・特性の差異を評価した。また、Pt ナノ粒子を担持した触媒系では水素化反応における活性評価を行った。アルキル鎖長の異なるオレフィンなど、サイズの異なる反応基質を用いた評価試験を系統的に実施すると同時に、反応最適条件(溶媒、触媒量等)、基質適用範囲や回収・再利用性についても検討した。また、生成物の選択性に及ぼす高次ナノ構造の影響についても検討した。

4. 研究成果

ナノ構造と触媒材料の反応性の関係に着目し、高次ナノ構造多孔性シリカ、すなわち、三次元規則的なマクロ細孔構造とメソ細孔構造を併せ持つ多孔性シリカを用いるエコロジカルな物質変換に適した機能集積型触媒材料の開発に取り組んだ。得られた結果は以下の通りである。

(1) 鋳型材料として用いる球状高分子微粒子のサイズの精密制御、種々のヘテロ原子を含有した前駆体溶液の組成・粘度の最適化を行い、Al、Ti、Cr、Fe 種などの単核のヘテロ原子を触媒活性点としてシリカ骨格内に高分散状態で組み込んだ高次ナノ構造多孔性シリカの調製法を確立した。

(2) 各種分光測定やガス吸着測定を通し、多孔性シリカの階層的なマクロ細孔構造と規則的なメソ細孔構造を解析すると共に、高分散状態で骨格内に組み込んだ金属種の局所構造についても明らかにした。各マクロ細孔を隔てる壁は、非常に厚みの薄いメソ多孔性シリカにより構成されており、それ故に、一

般的なメソ多孔性シリカに比べ、細孔入口が増加すると共にメソ細孔長さが短縮されていることがわかった。

(3) 四配位構造のAl種を含有した触媒系では酸触媒反応を検討し、ブレンステッド酸点が有効な反応として各種エステル化反応、テトラヒドロピラニル化反応を、ルイス酸点が有効な反応として重要な炭素-炭素結合生成反応として知られるカルボニル化合物のシアノシリル化などの各種反応における高次ナノ構造の有効性を明らかにした。

(4) 四配位構造のTi、Cr、Fe種を含有した触媒系では、過酸化水素などの酸化剤を用いるオレフィンやフェノール類の選択酸化反応を検討し、比較的サイズの大きな反応基質が関与する系にて高い触媒活性を示すことを明らかにした。細孔入口の増加とメソ細孔長さの短縮は、反応基質の拡散に有利であることが示唆された。また、生成物の選択性にもナノ構造が大きく影響を及ぼすことを見いだした。

(5) 高次ナノ構造多孔性シリカのPtナノ粒子の担体材料としての応用を検討した。高次ナノ構造の導入により、Ptナノ粒子は小さな粒子径と狭い粒径分布にて分散担持でき、水素化反応などにおいて高い触媒活性を示すことを明らかにした。

以上の様に、本研究では、高次ナノ構造多孔性シリカの構造・機能・特性に基づき、高活性な触媒材料の調製に成功すると共に、多孔性材料を用いる触媒設計におけるナノ構造制御の有効性を明らかにできた。

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19件)

1. H. Cheng, T. Kamegawa, K. Mori, H. 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*, 2014, 53, 2910-2914, DOI: 10.1002/anie.201309759, 査読有.
2. S. Ikurumi, S. Okada, K. Nakatsuka, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, “Enhanced Activity and Selectivity in the One-Pot Hydroxylation of Phenol by Pd/SiO₂@Fe-Containing Mesoporous Silica Core-Shell Catalyst”, *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118, 575-581, DOI: 10.1021/jp411153p, 査読有.
3. T. Kamegawa, S. Tanaka, H. Seto, D. Zhou, H. Yamashita, “Preparation of Aluminum-containing Mesoporous Silica with Hierarchical Macroporous Architecture and its Enhanced Catalytic Activities”, *Physical Chemistry*

Chemical Physics, 2013, 15, 13323-13328, DOI: 10.1039/c3cp51022k, 査読有.

4. K. Fuku, R. Hayashi, S. Takakura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, “Synthesis of Size- and Color-controlled Ag Nanoparticles Using Microwave Heating and a Mesoporous Support and Enhancement of Their Catalytic Activity Using Localized Surface Plasmon Resonance”, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52, 7446-7450, DOI: 10.1002/anie.201301652, 査読有.
5. Y. Kuwahara, T. Yamanishi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, “Activity, Recyclability, and Stability of Lipases Immobilized on Oil-filled Spherical Silica Nanoparticles with Different Silica Shell Structures”, *ChemCatChem*, 2013, 5, 2527-2536, DOI: 10.1002/cctc.201300072, 査読有.
6. A. Nozaki, T. Kamegawa, T. Ohmichi, H. Yamashita, “Active Skeletal Ni Catalyst Prepared from Amorphous Ni-Zr Alloy in Pre-crystallization State”, *ChemPhysChem*, 2013, 14, 2534-2538, DOI: 10.1002/cphc.201300260, 査読有.
7. X. F. Qian, T. Kamegawa, K. Mori, H. X. Li, H. Yamashita, “Calcium Phosphate Coatings Incorporated in Mesoporous TiO₂/SBA-15 by a Facile Inner-pore Sol-gel Process toward Enhanced Adsorption-photocatalysis Performances”, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 19544-19551, DOI: 10.1021/jp4071373, 査読有.
8. 亀川 孝, “ナノ構造を制御した触媒・光触媒材料の開発”, *まてりあ*, 2013, 52, 229-232, DOI: 10.2320/material.52.229, 査読無.
9. 森 浩亮, 野崎安衣, 亀川 孝, 山下弘巳, “エネルギーキャリアーから低温で水素を取り出すナノ構造制御金属触媒”, *スマートプロセス学会誌*, 2013, 2(6), 229-303, DOI: 無, 査読有.
10. T. Kamegawa, S. Matsuura, H. Seto, H. Yamashita, “A Visible-Light-Harvesting Assembly with a Sulfocalixarene Linker between Dyes and a Pt-TiO₂ Photocatalyst”, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52, 916-919, DOI: 10.1002/anie.201206839, 査読有.
11. T. Kamegawa, D. Yamahana, H. Seto, H. Yamashita, “Preparation of Single-site Ti-containing Mesoporous Silica with a Nanotube Architecture and its Enhanced Catalytic Activities”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1, 891-897, 10.1039/

c2ta00331g, 査読有.

12. T. Kamegawa, R. Kido, D. Yamahana, H. Yamashita, "Design of TiO₂-zeolite Composites with Enhanced Photocatalytic Performances under Irradiation of UV and Visible Light", *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 165, 142-147, DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.08.013, 査読有.

13. 亀川 孝, 森 浩亮, 山下弘巳, "ナノ空間を利用したシングルサイト光触媒の設計と応用", *Electrochemistry (電気化学および工業物理化学)*, 2013, 81, 98-102, DOI: 10.5796/electrochemistry.81.98, 査読有.

14. T. Kamegawa, H. Seto, S. Matsuura, H. Yamashita, "Preparation of Hydroxynaphthalene-Modified TiO₂ via Formation of Surface Complexes and their Applications in the Photocatalytic Reduction of Nitrobenzene under Visible-Light Irradiation", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4, 6635-6639, DOI: 10.1021/am3017762, 査読有.

15. T. Kamegawa, Y. Shimizu, H. Yamashita, "Superhydrophobic Surfaces with Photocatalytic Self-Cleaning Properties by Nanocomposite Coating of TiO₂ and Polytetrafluoroethylene", *Advanced Materials*, 2012, 24, 3697-3700, DOI: 10.1002/adma.201201037, 査読有.

15. K. Fuku, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, "Highly Dispersed Pt Nanoparticles on TiO₂ Prepared Using the Microwave (Mw)-Assisted Deposition Method: An Efficient Photocatalyst for the Formations of H₂ and N₂ from Aqueous NH₃", *Chemistry - An Asian Journal*, 2012, 7, 1366-1371, DOI: 10.1002/asia.201100984, 査読有.

16. S. Okada, S. Ikurumi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, "Structural Design of Pd/SiO₂@Ti-Containing Mesoporous Silica Core-Shell Catalyst for Efficient One-Pot Oxidation Using in Situ Produced H₂O₂", *Journal of Physical Chemistry*, 2012, 116, 14360-14367, DOI: 10.1021/jp3025073, 査読有.

17. Y. Kuwahara, T. Yamanishi, T. Kamegawa, K. Mori, M. Che, H. Yamashita, "Lipase-embedded Silica Nanoparticles with Oil-filled Core-shell Structure: Stable and Recyclable Platforms for Biocatalysts", *Chemical Communications*, 2012, 48, 2882-2884, DOI: 10.1039/c2cc17896f, 査読有.

18. K. Fuku, T. Sakano, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, "Enhanced Hydrogenation Activity of Nano-sized Pd-Ni Bimetal Particles

on Ti-containing Mesoporous Silica Prepared by a Photo-assisted Deposition Method", *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 16243-16247, DOI: 10.1039/c2jm31584j, 査読有.

19. 亀川 孝, 山下弘巳, "シングルサイト光触媒の設計と応用", *ケミカルエンジニアリング*, 2012, 57(9), 44-48, DOI: 無, 査読有.

〔学会発表〕(計 18 件)

1. 亀川 孝, 石黒靖士, 瀬戸博貴, 山下弘巳, "二酸化チタンを含有した高次ナノ構造多孔性シリカの光触媒特性", 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学東山キャンパス (2014.3.30).

2. T. Kamegawa, "Design and application of TiO₂-based photofunctional materials", 招待講演, 日本化学会第 94 春季年会光化学アジアシンポジウム, 名古屋大学東山キャンパス (2014.3.29).

3. 亀川 孝, 入川洪一, 清水佑樹, 山下弘巳, "二酸化チタン ポリテトラフルオロエチレン複合コーティングによる自浄作用を示す超撥水性光触媒薄膜の創製", 第 32 回固体・表面光化学討論会, 早稲田大学国際会議場 (2013.12.11).

4. 亀川 孝, 安藤孝浩, 山下弘巳, "三次元階層構造を持つシリカ多孔体を用いる担持 Ni 触媒の調製とその特性評価", 第 43 回石油・石油化学討論会, 北九州国際会議場 (2013.11.14).

5. T. Kamegawa, K. Irikawa, Y. Shimizu, H. Yamashita, "Design of TiO₂ and Polytetrafluoroethylene Nanocomposite Thin Films for Superhydrophobic Surface Coating with Self-cleaning Properties", The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), Taipei International Convention Center (Taipei, Taiwan) (2013.10.14).

6. 亀川 孝, 松浦幸代, 瀬戸博貴, 山下弘巳, "スルホカリックスアレーンを介して表面修飾した Pt-TiO₂ 光触媒の調製と可視光水素生成反応", 第 112 回触媒討論会, 秋田大学手形キャンパス (2013.9.18).

7. T. Kamegawa, S. Matsuura, H. Seto, H. Yamashita, "Design of Visible-Light-Harvesting Assembly by Utilization of a Sulfocalixarene Linker between Dyes and a Pt-TiO₂", 11th European Congress on Catalysis (EuropaCat-XI), Lyon Convention Center (Lyon, France) (2013.09.05).

8. T. Kamegawa, H. Yamashita, "Design of Nanostructured Thin Film Photocatalysts with

Enhanced Photofunctional Properties”, 招待講演, Photocatalysis and Solar Energy Conversion: Development of Materials and Nanomaterials (PASEC-2), Kyoto University (Kyoto, Japan) (2013.7.10).

9. T. Kamegawa, H. Seto, S. Matsuura, H. Yamashita, “Design of Single-site Ti-containing Macro- and Meso- Porous Silica Catalyst and Photocatalyst”, The 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Winc Aichi (Aichi, Japan) (2013.7.3).

10. T. Kamegawa, Y. Masuda, N. Suzuki, H. Yamashita, “Design of single-site Ti-containing macro/mesoporous silica thin films and their unique surface properties”, 8th International Mesoporous Materials Symposium (IMMS2013), Awaji Yumebutai International Conference Center (Hyogo, Japan) (2013.5.23).

11. 亀川 孝, 清水佑樹, 山下弘巳, “スパッタリング法で調製した PTFE-TiO₂ 複合光触媒薄膜の表面特性”, 日本金属学会 2013 年春期(第 152 回)講演大会, 東京理科大学神楽坂キャンパス (2013.3.28).

12. 亀川 孝, 入川浩一, 清水佑樹, 山下弘巳, “PTFE-TiO₂ 複合コーティングによる超撥水性薄膜光触媒の作成と機能特性評価”, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013.3.22).

13. T. Kamegawa, H. Seto, D. Yamahana, H. Yamashita, “Design of graphene coated TiO₂ nanoparticles supported on mesoporous silica and investigations on their photocatalytic performances”, 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012), Osaka University (Osaka, Japan) (2012.11.13).

14. 亀川 孝, 清水佑樹, 山下弘巳, “PTFE-TiO₂ ナノコンポジット薄膜の調製と光機能性材料としての応用”, 第 110 回触媒討論会, 九州大学伊都キャンパス (2012.9.24).

15. 亀川 孝, 瀬戸博貴, 山下弘巳, “高次ナノ構造を有する金属含有ポーラスシリカの調製とその触媒反応特性”, 日本金属学会 2012 年秋期(第 151 回)講演大会, 愛媛大学 (2012.9.18).

16. T. Kamegawa, Y. Shimizu, H. Yamashita, “Design of Superhydrophobic Surfaces with Photocatalytic Self-cleaning Properties by Nanocomposite Coating of TiO₂ and Polytetrafluoroethylene”, 2012 OPU-KIST-ECUST Joint Symposium on Advanced Materials and their Applications (JSAMA2012), Osaka Prefecture University (Osaka, Japan) (2012.9.11).

17. T. Kamegawa, S. Matsuura, H. Seto, H. Yamashita, “Design of visible light sensitive TiO₂-based materials via formation of surface complexes and investigations on their photocatalytic activities”, International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-19), California Institute of Technology (California, USA) (2012.8.2).

18. T. Kamegawa, N. Suzuki, H. Yamashita, “Design of Single-site Ti-containing Hierarchical Porous Silica and Their Applications in the Epoxidation Reactions”, 15th International Congress on Catalysis (ICC2012) International Congress Center Munich (Munich, Germany) (2012.7.2).

〔図書〕(計 2 件)

1. 亀川 孝, 山下弘巳, “抗菌・抗ウイルス材料の開発・評価と加工技術(第 16 節)多孔体を用いたシングルサイト光触媒の設計と反応特性”, 技術情報協会, 2013, 363 (90-95).

2. T. Kamegawa, H. Yamashita, “New and Future Developments in Catalysis, Solar Photocatalysis (Editor: S. Suib), Chapter 4: Solar Energy Conversion Using Single-site Photocatalysts”, Elsevier, 2013, 492 (103-119).

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp1/MSP1-homeJ.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

亀川 孝 (KAMEGAWA TAKASHI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号: 50525136

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし