

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420786

研究課題名(和文)階層的ナノ空間を持つ無機多孔体の触媒機能化と環境浄化反応への応用

研究課題名(英文)Functionalization of Hierarchically Structured Inorganic Porous Materials as Heterogeneous Catalysts for Environmental Purification

研究代表者

亀川 孝 (Kamegawa, Takashi)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：50525136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：三次元階層的なナノ空間構造を精密設計した無機多孔性材料、特にマクロ細孔とメソ細孔構造を併せ持つ多孔性シリカ、を中心に用い、それらの特異な機能を巧みに活かした触媒・光触媒材料の創出と環境浄化反応への応用に取り組んだ。細孔構造の制御によりサイズの小さなPt、Pd、Ni粒子を分散担持でき、種々の触媒反応系にて高い活性を示すことを確認した。また、水中や空気中に希薄に存在する有機物に対し、特異で優れた吸着性能を示すこと明らかにした。TiO<sub>2</sub>と複合化した試料は、比較的サイズの大きな有機物の分解反応において高い光触媒活性を示すことがわかった。

研究成果の概要(英文)：Inorganic porous materials with precise control of hierarchical pore structure, especially porous siliceous materials with hierarchical macroporous and mesoporous architectures, were used as supports in the design of catalysts and photocatalysts for application to environmental purification. The advantageous porous structure enables the loading of small and highly dispersed metal nanoparticles (i.e., Pt, Pd, and Ni) with a narrow size distribution, which realizes the significant enhancement of catalytic performances in various reactions. Specific characteristics were also confirmed in the adsorption profiles of organic molecules in water and air. After loading of TiO<sub>2</sub>, enhanced photocatalytic properties were observed in the degradation of relatively large organic molecules.

研究分野：工学

キーワード：三次元階層構造 ナノ空間材料 多孔性材料 メソ細孔 マクロ細孔 環境浄化 金属担持触媒 二酸化チタン光触媒

## 1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーを基盤とする物質の組成・構造・形態などの制御は、新しい物性の発現および機能・特性の飛躍的な向上をもたらす可能性がある。触媒・光触媒材料の研究分野においても、原子・分子と同スケールのナノレベルの視点から設計し、ナノ構造・形態制御された材料の開発が著しく進展している。触媒活性種の局所構造、配位環境、電子状態の制御と共に、多孔質触媒においては反応の舞台となる細孔空間の構造の巧みな制御も併せて考慮すべき重要な因子となっている。固体材料内では単に何も無い領域にあたる細孔空間は、機能創出の場であり、重要な役割を担うことがある。それぞれに特有なスケールでの機能を呈する多孔性材料としてはゼオライトやメソ多孔性シリカ、多孔性金属錯体(PCP/MOF)などの物質群が知られており、マイクロ細孔(直径: 0.5-2 nm)やメソ細孔(2-10 nm 程度)を持つ。より大きな空間として規則的なマクロ細孔(50-1000 nm 程度)も構築できるが、その構造と機能を活かした触媒・光触媒材料の設計に関する知見は少なく、検討すべき重要な課題である。一方で、昨今、環境やエネルギーに関連した事項に関する社会的な関心は益々高まりをみせている。水や空気の清浄化、生活健康分野における汚れや悪臭の原因となる微量有機物の分解除去による環境浄化のための触媒・光触媒材料の開発は注目を集めている。この様な背景下において、本課題では三次元階層的なナノ空間構造と形態を精密設計した無機多孔性材料の特異な機能を巧みに活かした触媒・光触媒材料の設計と環境浄化反応への応用を中心に検討を進めることにした。

## 2. 研究の目的

三次元階層的なナノ空間構造と形態を精密設計した無機多孔性材料を用いた触媒・光触媒材料の調製と解析、各種触媒反応への応用を進めた。特に、二種類の鋳型材料を併用することで調製した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中心に、固体材料内では単に何も無い領域にあたるナノ細孔空間、特に階層的なマクロ細孔の役割と機能を明らかにすることを目的として研究を実施した。

- (1) 階層的なナノ空間構造を制御した無機多孔性材料の調製法の検討
- (2) 金属ナノ粒子の高分散担持触媒の設計と特性評価
- (3) 二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )との複合化による特異な空間機能に立脚した光触媒材料の設計と特性評価
- (4) 表面特性の制御およびゲスト分子との相互作用などの詳細な検討
- (5) 各種分光学的手法による試料のナノ構造、金属ナノ粒子の電子状態、分散状態、ゲスト分子との相互作用などの解析

## 3. 研究の方法

- (1) 階層的なナノ空間構造を有する無機多孔性材料の調製：合成した種々のサイズのポリメタクリル酸メチル(PMMA)球状粒子の集合体を鋳型材料として用いた。組成・粘度を制御したシリカ、アルミナ、チタニア、セリアなどの前駆体溶液を PMMA 粒子集合体の空隙内で反応・固化させた後に、加熱処理により鋳型を除去することで階層的なマクロ細孔を導入した酸化物を得た。界面活性剤の添加と前駆体溶液の組成制御により、マクロ細孔とメソ細孔構造を併せ持つ多孔性シリカも合成した。
- (2) 金属ナノ粒子の高分散担持触媒の調製：Pt や Pd などの貴金属に加え Ni ナノ粒子を汎用的な含浸法を用いて担持した試料を調製した。担持量、熱処理や還元温度が金属ナノ粒子の状態に及ぼす影響について検討した。
- (3) 光触媒材料との複合化：ナノ空間構造を制御した多孔性シリカを担体に、前駆体にはチタンイソプロポキシドを用い、含浸法により  $\text{TiO}_2$  との複合化を図った。また、 $\text{TiO}_2$  との複合化に用いる多孔質シリカの表面特性の制御についても検討した。ヘテロ原子としての四配位 Al 種の導入とイオン交換により Na カチオンを固定化した試料を調製し用いた。
- (5) キャラクタリゼーション：規則的なナノ空間構造、金属ナノ粒子の状態や固定化した  $\text{TiO}_2$  光触媒の解析を各種測定法により行った。粉末 X 線回折、X 線超小角散乱、X 線吸収微細構造測定、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、窒素吸脱着測定、CO パルス吸着測定などを用いた。
- (6) 触媒反応性の検討：アルキル鎖長の異なるオレフィン等の水素化反応等をモデルとし、ナノ空間構造の差異が触媒活性に及ぼす影響について評価した。また、アセトアルデヒドなどの有機物の気相酸化分解反応における触媒特性も検討した。
- (7) 光触媒反応特性の評価：水中のフェノールやビスフェノール A の分解反応、および空気中の 2-プロパノール、アセトン、トルエンガスの分解反応を検討し、基質の吸着特性と光触媒活性の関係について評価した。

## 4. 研究成果

本研究では、三次元階層的なナノ空間構造と形態を精密設計した無機多孔性材料、特にマクロ細孔とメソ細孔構造を併せ持つ多孔性シリカの機能を巧みに活かした触媒・光触媒材料の創出と環境浄化反応への応用に取り組んだ。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 三次元階層構造を有する多孔性シリカを中心に、他の無機酸化物の利用も含め、金属ナノ粒子の高機能な担体材料としての利用を進めた。無機酸化物の前駆体溶液の組成や、マクロおよびメソスケールの規則的な空間構造の構築に用いる鋳型材料(界面活性剤と PMMA 球状粒子の集合体)の最適化を行った。

例えば、マクロ細孔とメソ細孔構造を併せ持つ多孔性シリカを担体として Pt、Pd や Ni 担持触媒を調製すると、いずれか一方の細孔構造を有する多孔性シリカを担体に用いた場合に比べ小さな粒子径と狭い粒径分布にて各金属を分散担持できることがわかった。

(2) アルキル鎖長の異なるオレフィン等の水素化反応において金属担持触媒の活性評価を行った。マクロとメソの両細孔構造を併せ持つ多孔性シリカを担体に用いた場合、特にサイズの大きな分子の関与する反応系において優れた触媒活性を示すことを見いだした。マクロ細孔構造の存在により比較的長いメソ細孔が周期的に分断されると同時にそれらの入口が増加し反応物質の移動に有利になる。

(3) アセトアルデヒドなどの有機物の燃焼反応における触媒特性を Pt 担持試料において検討した。ナノ空間構造を制御することで反応物の吸着性や拡散性が変化し、酸化分解反応もより低温で進行した。気相反応においても比較的高い活性を示す金属担持触媒の調製に利用できる可能性を示した。

(4) 水中に存在する希薄な有害成分の吸着濃縮と分解除去を目的として、TiO<sub>2</sub> 光触媒と各種多孔性シリカを複合化した試料を調製し特性評価を行った。ナノ空間構造、特にマクロ細孔構造を構築すると、メチレンブルーやローダミン B などの色素分子の吸着濃縮と光触媒分解性能が大きく向上することを見いだした。また、分子サイズの小さなフェノール(約 0.7 nm (長手方向))に比べ、よりサイズの大きなビスフェノール A(約 1.3 nm)において、マクロとメソの両細孔構造を併せ持つ多孔性シリカは優れた吸着特性を示し、他の試料との差が顕著であった。また、マクロ細孔の有無の違いで、色素やビスフェノール A の光触媒分解活性が 2 倍以上変化することを示した。

(5) 空気中に存在する有機分子の吸着・光触媒分解除去を目的として、メソ細孔のみ、またはマクロ・メソの両細孔構造を併せ持つ多孔性シリカを用いて機能特性を評価した。蒸気吸着測定を行ったところ、分子のサイズ・極性・水素結合形成の有無により吸着挙動が大きく異なった。アセトン蒸気吸着では、共に類似した吸着曲線を示した。一方で、エタノールや 2-プロパノールでは高相対圧領域においてマクロ細孔構造の存在に起因する特異な吸着性能を示すことを見いだした。光触媒活性と吸着特性には良い相関関係が見られ、アルコール蒸気の光触媒分解においては、マクロ細孔は特異な反応空間として利用でき、活性の向上にも寄与することを示した。

(6) ナノ空間構造と表面特性を制御した多孔性シリカを用いた場合、マクロ・メソの両細孔の存在と Na カチオンの導入によるカチオン- $\pi$  相互作用が相乗的に働くことで、トルエンガスの吸着速度が大きく向上することがわかった。光触媒活性とトルエンガスの吸着

量・吸着速度には比較的良好な相関関係が見られ、適切な制御により高性能な複合型光触媒材料が設計できることを示した。

以上の様に、本研究ではナノ空間構造を制御した無機多孔性材料を基盤とし、金属ナノ粒子や TiO<sub>2</sub> と組み合わせた複合触媒・光触媒材料の設計と解析に取り組んだ。特に、環境浄化反応におけるマクロ細孔の有無による機能特性の差異を評価することで、その役割と特異性の付与が可能であることを示すと共に、ナノ空間構造制御の有効性を明らかにした。

## 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 17 件)

1. T. Kamegawa, Y. Kuwahara, H. Yamashita, “Design of TiO<sub>2</sub>-loaded Porous Siliceous Materials and Application to Photocatalytic Environmental Purification”, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 2016, 59, 165-173, DOI: 10.2320/jinstmet. J2016002, 査読有.

2. T. Kamegawa, Y. Ishiguro, Y. Magatani, H. Yamashita, “Spherical TiO<sub>2</sub>/Mesoporous SiO<sub>2</sub> Core/Shell Type Photocatalyst for Water Purification”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, 16, 9273-9277, DOI: 10.1166/jnn.2016.12894, 査読有.

3. T. Kamegawa, H. Imai, H. Yamashita, “Design of Visible Light Sensitive Heterogeneous Photocatalyst by Utilization of Sulfocalixarene as a Linker of Zinc Porphyrin and Pt-TiO<sub>2</sub>”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2016, 89, 743-745, DOI: 10.1246/bcsj.20160080, 査読有.

4. T. Kamegawa, T. Nakae, “Complete Hydrogen release from Aqueous Ammonia-borane over a Platinum-loaded Titanium Dioxide Photocatalyst”, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 16802-16805, DOI: 10.1039/c5cc06639e, 査読有.

5. T. Kamegawa, T. Ando, Y. Ishiguro, H. Yamashita, “Hydroxylation of Phenol on Iron-Containing Mesoporous Silica with Hierarchical Macroporous Architecture”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2015, 88, 572-574, DOI: 10.1246/bcsj.20140408, 査読有.

6. T. Kamegawa, K. Irikawa, H. Yamashita, “Unique Surface Properties of Nanocomposite Thin Film Photocatalysts of TiO<sub>2</sub> and Poly(tetrafluoroethylene)”, *Chem. Lett.*, 2015, 44, 509-511, DOI: 10.1246/cl.141208, 査読有.

7. T. Kamegawa, Y. Ishiguro, H. Seto, H.

Yamashita, "Enhanced Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>-loaded Porous Silica with Hierarchical Macroporous and Mesoporous Architectures in Water Purification", *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 2323-2330, DOI: 10.1039/c4ta06020b, 査読有.

8. T. Kamegawa, A. Mizuno, H. Yamashita, "Hydrophobic Modification of SO<sub>3</sub>H-functionalized Mesoporous Silica and Investigations on the Enhanced Catalytic Performance", *Catal. Today*, 2015, 243, 153-157, DOI: 10.1016/j.cattod.2014.08.017, 査読有.

9. T. Kamegawa, Y. Ishiguro, R. Kido, H. Yamashita, "Design of Composite Photocatalyst of TiO<sub>2</sub> and Y-zeolite for Degradation of 2-propanol in Gas Phase under UV and Visible Light Irradiation", *Molecules*, 2014, 19, 16477-16488, DOI: 10.3390/molecules191016477, 査読有.

10. W. Donphai, T. Kamegawa, M. Chareonpanich, K. Nueangnoraj, H. Nishihara, T. Kyotani, H. Yamashita, "Photocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub>-zeolite Templated Carbon Composite in Organic Contamination Degradation", *Phy. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 25004-25007, DOI: 10.1039/c4cp03897e, 査読有.

11. M. Wen, K. Mori, T. Kamegawa, H. Yamashita, "Amine-functionalized MIL-101(Cr) with Imbedded Platinum Nanoparticles as a Durable Photocatalyst", *Chem. Commun.*, 2014, 50, 11645-11647, DOI: 10.1039/c4cc02994a, 査読有.

12. K. Nakatsuka, K. Mori, S. Okada, S. Ikurumi, T. Kamegawa, H. Yamashita, "Hydrophobic Modification of Pd/SiO<sub>2</sub>@Single-site Mesoporous Silicas by Triethoxyfluorosilane: Enhanced Catalytic Activity and Selectivity for One-pot Oxidation", *Chem. A Eur. J.*, 2014, 20, 8348-8354, DOI: 10.1002/chem.201402586, 査読有.

13. X. Qian, K. Fuku, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, "Design and Functionalization of Photocatalytic Systems within Mesoporous Silica", *ChemSusChem*, 2014, 7, 1528-1536, DOI: 10.1002/cssc.201400111, 査読有.

[学会発表](計 30 件)

1. 亀川 孝, 石黒靖士, 山下弘巳, "ナノ構造・表面特性を制御した多孔性シリカと TiO<sub>2</sub> を複合化した光触媒材料の設計と応用", 第 35 回固体・表面光化学討論会, 室蘭工業大学(北海道), 2016-11-22.

2. T. Kamegawa, "Application of Porous Siliceous Materials as a Platform for Design of Catalyst and Photocatalyst", The 10th NanoSquare Workshop, 大阪府立大学(大阪府), 2016-11-04.

3. T. Kamegawa, H. Yamashita, "Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>-loaded Porous Siliceous Materials for Environmental Purification", International Symposium on Nanostructured Photocatalysts and Catalysts (NPC2016), Osaka University (Osaka, Japan), Invited Lecture, 2016-04-10.

4. 石黒靖士, 亀川 孝, 山下弘巳, "階層的ナノ空間を有するポラスシリカと TiO<sub>2</sub> の複合光触媒材料の設計", 関西分析研究会 平成 27 年度第 2 回例会, 大阪府立大学(大阪府), 2016-01-15.

6. T. Kamegawa, "Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>-Loaded Porous Silica with Hierarchical Macroporous and Mesoporous Architectures", The 20th International Conference on Semiconductor Photocatalysis & Solar Energy Conversion (SPASEC-20), Crowne Plaza Hotel (San Diego, USA), Invited Lecture, 2015-11-19.

7. T. Kamegawa, "Application of Porous Siliceous Materials as a Platform for Design of Catalysts and Photocatalysts", International Symposium on Photocatalysis and The 2nd FZU-OPU Joint International Symposium on Photo-functional Materials and Nano-Science & Technology, Fuzhou University (Fuzhou, China), 2015-11-06.

8. 石黒靖士, 亀川 孝, 山下弘巳, "ナノ構造制御したポラスシリカと TiO<sub>2</sub> を用いる光触媒材料の設計と環境浄化への応用", 第 116 回触媒討論会, 三重大学(三重県), 2015-09-17.

9. T. Kamegawa, Y. Ishiguro, H. Yamashita, "Enhanced Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>-loaded Porous Silica with Hierarchical Macroporous and Mesoporous Architectures", International Symposium on Zeolites and MicroPorous Crystals 2015 (ZMPC2015), Sapporo Convention Center (Hokkaido, Japan), 2015-07-01.

10. T. Kamegawa, "Application of Hierarchically Ordered Macro-mesoporous Silica as a Platform for Design of Catalysts and Photocatalysts", 2015 International Conference on Nanospace Materials (ICNM2015), National Taiwan University (Taipei, Republic of China), Invited Lecture, 2015-06-23.

11. 石黒靖士, 亀川 孝, 山下弘巳, "ナノ構造

制御したポーラスシリカと TiO<sub>2</sub> を用いる複合光触媒の設計と環境浄化への応用”, 石油学会第 64 回研究発表会, タワーホール船堀 (東京都), 2015-05-27.

12. 石黒靖士, 亀川 孝, 山下弘巳, “ナノ構造制御したポーラスシリカと TiO<sub>2</sub> を複合化した光触媒材料の設計と有機物分解特性の検討”, 第 115 回触媒討論会, 成蹊大学 (東京都), 2015-03-24.

13. 亀川 孝, 石黒靖士, 山下弘巳, “ナノ構造制御した多孔性シリカと二酸化チタンを複合化した光触媒材料の設計と環境浄化への応用”, 第 33 回固体表面光化学討論会, 京都大学 (京都府), 2014-12-17.

14. 安藤孝浩, 亀川 孝, 山下弘巳, “金属ナノ粒子を担持した高次ナノ構造多孔性シリカの調製とその触媒特性”, 石油学会関西支部第 23 回研究発表会日本エネルギー学会関西支部第 59 回研究発表会, 京都大学 (京都府), 2014-12-05.

15. 安藤孝浩, 亀川 孝, 山下弘巳, “規則的なマクロ細孔空間を有する金属ナノ粒子担持メソ多孔性シリカの調製と触媒反応特性の評価”, 第 30 回ゼオライト研究発表会, タワーホール船堀 (東京都), 2014-11-27.

16. T. Ando, T. Kamegawa, H. Yamashita, “Synthesis of Macro-mesoporous Silica with Dispersed Ni Nanoparticles and Investigations on their Enhanced Catalytic Activities”, International Symposium on Resource Chemistry (ISRC), Shanghai Normal University (Shanghai, China), 2014-09-28.

17. 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有機物吸着特性と光触媒反応性の検討”, 第 114 回触媒討論会, 広島大学 (広島県), 2014-09-25.

18. T. Kamegawa, Y. Ishiguro, T. Ando, H. Yamashita, "Application of Hierarchically Ordered Macro-mesoporous Silica as an Advanced Support of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst", 6th International FEZA Conference, University of Leipzig (Leipzig, Germany), 2014-09-09.

19. T. Kamegawa, H. Yamashita, "Design of TiO<sub>2</sub>-based photofunctional materials with unique properties, "International Symposium on Nanostructured Catalysts and Photocatalysts (ISNCP), Osaka University (Osaka, Japan), Invited Lecture, 2014-06-08.

20. T. Ando, T. Kamegawa, H. Yamashita, “Application of Hierarchically Ordered

Macro-mesoporous Silica as a Support of Active Ni Catalysts”, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7 KYOTO2014), Kyoto Terra (Kyoto, Japan) 2014-06-04.

〔図書〕(計 4 件)

1. T. Kamegawa, “Nanostructured Photocatalysts: Advanced Functional Materials (Editor : Hiromi Yamashita and Hexing Li), Chapter 13: Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>-loaded Porous Silica with Hierarchical Macroporous and Mesoporous Architectures”, Springer, 2016, 544.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 撥水性薄膜およびその製造方法  
発明者: 山下弘巳, 亀川孝, 入川洪一, 石黒靖士  
権利者: 山下弘巳, 亀川孝, 入川洪一, 石黒靖士  
種類: 特許  
番号: 2015-26770  
出願年月日: 2015.2.13  
国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://kyoindb.osakafu-u.ac.jp/html/100966\\_ja.html](http://kyoindb.osakafu-u.ac.jp/html/100966_ja.html)  
[http://www.nanosq.21c.osakafu-u.ac.jp/tssl/t\\_kamegawa.html](http://www.nanosq.21c.osakafu-u.ac.jp/tssl/t_kamegawa.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀川 孝 (KAMEGAWA, Takashi)  
大阪府立大学・21 世紀科学研究機構・講師  
研究者番号: 50525136

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

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