

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14223

研究課題名(和文) サイズ・形状が制御された触媒粒子を内包するためのメソ多孔体調製

研究課題名(英文) Mesoporous materials to occlude size- and shape-controlled catalytic nanoparticles

研究代表者

山田 裕介 (YAMADA, Yusuke)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30358270

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)：球状のシリカナノ粒子の集合体を利用してできるメソ多孔体の内部に、その細孔よりも大きな触媒ナノ粒子であっても内包できる簡便なコア-シェル触媒調製法を確立する。シリカナノ粒子の集合体を触媒担体として用いてミクロンサイズの酸化銅粒子を内包した複合化触媒を調製し、アンモニアボラン加水分解による水素発生反応への応用を検討した。その結果、シリカアルミナナノ粒子と酸化銅粒子の比率がその耐久性に大きな影響を及ぼすことがわかった。この複合化触媒は、複合化せずに酸化銅粒子のみを用いた場合に比べると繰り返し耐久性が約3倍に向上した。

研究成果の概要(英文)：Composite catalysts were prepared by covering catalytically active particles with silica nanoparticles to avoid agglomeration during catalytic reaction. Partial coverage of the surfaces of a catalytically active particle allows substrates to access the surfaces for a catalytic reaction. In this context, Cu₂O microparticles, which is known to form agglomerate easily, were covered with SiO₂ nanoparticles and then examined for hydrogen evolution by hydrolysis of ammonia borane. As expected, Cu₂O microparticles without SiO₂ nanoparticles easily formed agglomerates during the catalytic reaction. On the other hand, the Cu₂O microparticles covered with SiO₂ nanoparticles exhibited high durability because of suppression of the agglomeration. Turnover number of the Cu₂O/SiO₂ system reached three times higher than that of the Cu₂O system.

研究分野：触媒化学

キーワード：メソ多孔体 シリカナノ粒子 アンモニアボラン 光触媒 水素発生

1. 研究開始当初の背景

2-50 nm のサイズのメソ孔を持つ多孔性材料は、その細孔内での物質拡散が容易であることや、細孔壁の化学修飾が可能で多様な機能付与が期待できることから、固体触媒の担体としての利用が精力的に進められている。その代表は MCM-41 や SBA-15 と呼ばれる細孔径が約 2 nm 程度のシリカであるが、シリカは触媒活性が低いので、触媒活性成分となる貴金属などを担持して利用される。触媒活性成分の簡便な担持法として、含浸法がよく用いられるが、その場合、担持される粒子の大きさは、このメソ孔の大きさ以下に制限される。近年、コロイドナノ粒子の調製技術が発達し、種々の大きさや形状が制御されたナノ粒子が調製され、それらの触媒機能に興味を持たれているが、ナノ細孔内で触媒活性成分を任意のサイズや形状へ制御するのは極めて難しい。これらのコロイド粒子をメソ多孔体と複合化する方法として、コア-シェル構造とする方法を試みてきたが (*Nature Mater.* 2009, 8, 126)、希薄なコロイド溶液が必要であるなどの制限があり、簡便な触媒調製法とは言い難い。

研究代表者はこれまでに酸化銅粒子の反応条件下での凝集を防ぐ目的で、形状が制御された約 1 μ m の酸化銅の粒子の表面に、種々のナノサイズの酸化コバルト粒子を部分的に積層させた複合化触媒の調製に成功しているが (*Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 5356)、ナノ細孔を得るには至っていなかった。

2. 研究の目的

そこで、球状のシリカナノ粒子の集合体を利用してできるメソ多孔体の内部に、その細孔よりも大きな触媒ナノ粒子であっても内包できる簡便なコア-シェル触媒調製法を確立し、タンデム触媒などの高機能固体触媒の開発への応用を目指した。サイズが揃った球状ナノ粒子が最密充填した集合体を作ると粒子間にメソサイズの細孔が生じる。この球状ナノ粒子を反応活性点となり得る異種のナノ粒子と混ぜて集合体を形成させることで、様々なサイズや形状の粒子を内包したメソ多孔体を簡便に作る事ができる。また、細孔壁を構成するシリカなどのナノ粒子の表面を化学修飾すれば、細孔内の疎水性・親水性の制御や高い基質識別能の付与、さらには触媒活性成分の担持による多段触媒反応の達成など、高機能な触媒を簡便に開発することも可能となる。

3. 研究の方法

本研究では、水中での反応中における集合体の安定性を明らかとするために、形状制御されたミクロンサイズの酸化銅粒子をシリカナノ粒子集合体の細孔内に内包させ、アンモニアボランからの水素発生における触媒活性を検討した (図 1)。通常、メソポーラス

シリカなどのナノ細孔を持つ多孔体は、その細孔径よりも大きなナノ粒子を内包することはできない。しかし、球状のシリカナノ粒子の集合体を利用してできるメソ多孔体の内部であれば、その細孔よりも大きな触媒ナノ粒子であっても内包できる。この方法を利用すれば、簡便なコア-シェル触媒調製法を確立し、タンデム触媒などの高機能固体触媒の開発への応用を目指した研究を行うことも可能となる。

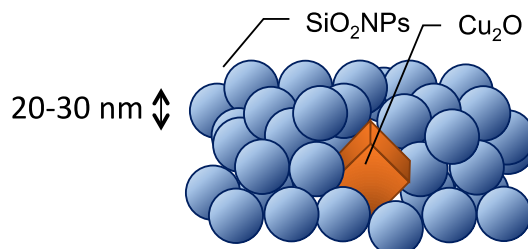


図 1. シリカナノ粒子で被覆された銅ナノ粒子触媒

4. 研究成果

Cu₂O と SiO₂NPs の重量比が 5/95 から 75/25 までの種々のコンポジット触媒及び Cu₂O を調製した。Cu₂O 粒子は正八面体の形状のものを用いた (図 2a)。1 度目のサイクルではアン

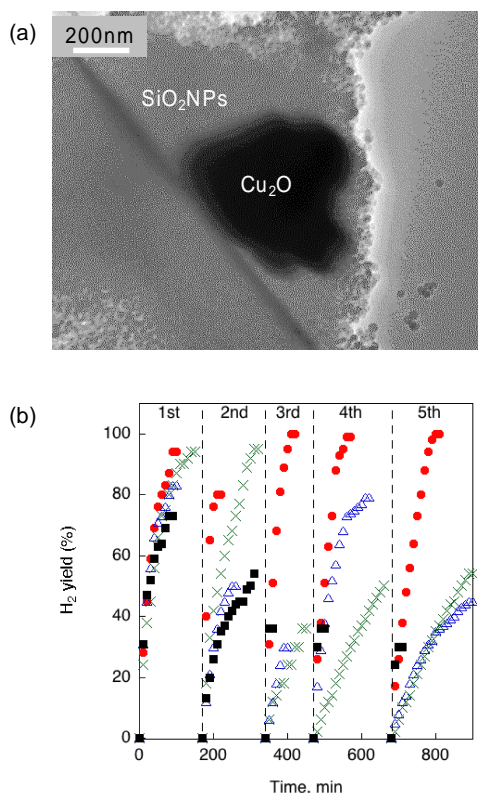


図 2 (a) Cu₂O/SiO₂ 複合触媒の SEM 像、(b) 種々の Cu₂O/SiO₂ 比で調製した複合触媒を用いたアンモニアボラン加水分解反応における水素発生量の経時変化 (5/95 (○), 40/60 (□), 75/25 (×) and 100/0 (△))

モニアボラン 0.125 mmol、5 mL と水素化ホウ素ナトリウム 10 mg、1 mL の混合溶液を、酸化銅を 2 mg 含む触媒に滴下し反応させ、発生した水素の体積をメスシリンダーで 10 分毎に記録した。2 回目以降では反応が終わった後のサンプル管内にアンモニアボラン 0.125 mmol、5 mL の水溶液を追加し反応させ、発生する水素の体積を 10 分毎に記録した(図 2)。複合触媒を用いた場合、1 回目のサイクルではどの重量比においてもほぼ理論量の水素が発生した。しかし、酸化銅のみを触媒として用いた場合には、水素の収率は 1 回目で 75%、2 回目には約 50%に低下しており最終的には 30%の水素しか発生しなくなった。複合触媒においてはサイクルごとで若干のばらつきはあるものの、5 回の繰り返し実験の後、Cu₂O/SiO₂NPs = 5/95 のコンポジット触媒は、5 回の繰り返し実験の後でも理論量の水素が発生している。Cu₂O/SiO₂NPs = 40/60 と 75/25 のコンポジット触媒は、約 50%まで水素の発生量が落ちている。それでも複合触媒では Cu₂O のみを触媒として用いた場合より 20%以上の収率で水素が得られた。

外形が異なる酸化銅粒子は、反応場となる粒子表面における原子配列が異なるため、異なった触媒活性を示すことが期待される。そこで、合成条件を変えて外形が制御された酸化銅粒子の合成を行った。得られた外形がことなる粒子の SEM 像を図 3 に示す。

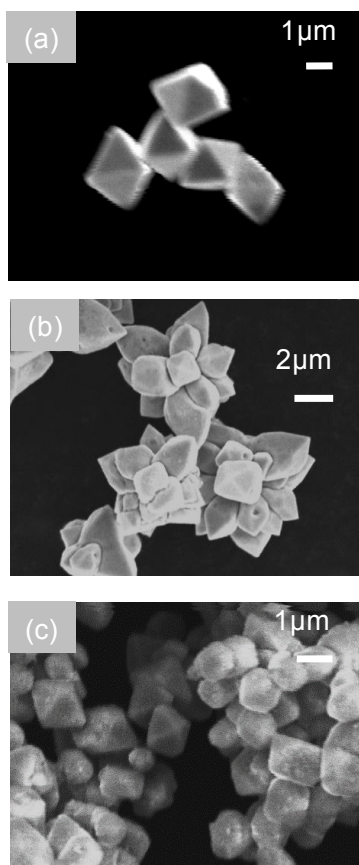


図 3 外形が異なる Cu₂O 粒子 (a) 正八面体、(b) 紡錘形凝集体、(c) 無制御。

調製条件を変えることで、正八面体、紡錘形凝集体、無制御粒子を作り分けることに成功した。正八面体は約 1 μm ほどの粒子、紡錘形凝集体の一次粒子は約 1 μm、二次粒子は約 5 μm、無制御粒子は約 0.5 - 2 μm の大きさであった。

これらの Cu₂O 粒子を SiO₂ ナノ粒子で被覆し (Cu₂O/SiO₂NPs = 5/95)、触媒活性の比較を行った (図 4)。

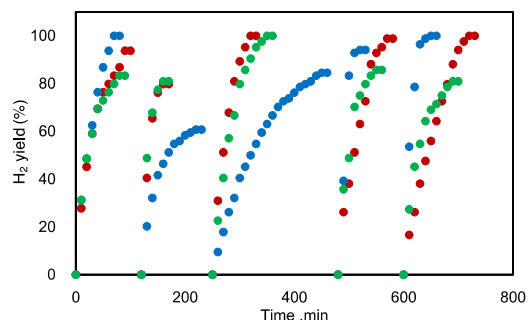


図 4 外形が異なる Cu₂O 粒子を内包する複合触媒を用いたアンモニアボラン加水分解反応における水素発生量の経時変化 (正八面体、赤; 紡錘形凝集体、青; 無制御、緑)

1 回目のサイクルではいずれの Cu₂O 形状のコンポジット触媒でもほぼ理論量の水素が同じ速度で発生している。サイクルを繰り返し安定してきた 5 回目のサイクルにおいてそれぞれの水素発生速度を計算したところ、正八面体が $2.6 \times 10^{-4} \text{ mmol s}^{-1} \text{ g}_{\text{Cu}_2\text{O}}^{-1}$ 、紡錘形凝集体が $6.3 \times 10^{-4} \text{ mmol s}^{-1} \text{ g}_{\text{Cu}_2\text{O}}^{-1}$ 、無制御粒子が $2.8 \times 10^{-4} \text{ mmol s}^{-1} \text{ g}_{\text{Cu}_2\text{O}}^{-1}$ という結果になった。紡錘形凝集体が正八面体の 2.4 倍と、触媒活性がこの 3 つのサンプルの中で最も高いことが分かった。コンポジット触媒においても内包する触媒粒子の形状は活性に影響すると考えられ、大きさ・形状共に制御されたナノ粒子の触媒活性を測定するのにコンポジット触媒の利用が役立つと思われる。

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 25 件)

Yusuke YAMADA, Kohei OYAMA, Tomoyoshi SUENOBU, Shunichi FUKUZUMI, Photocatalytic water oxidation by persulphate with a Ca²⁺ ion-incorporated polymeric cobalt cyanide complex affording O₂ with 200% quantum efficiency, Chem. Commun., 査読あり, 53, 3418-3421 (2017)

DOI: 10.1039/C7CC00199A

Yusuke ARATANI, Tomoyoshi SUENOBU, Yusuke YAMADA, Shunichi FUKUZUMI, Dual

Function Photocatalysis of Cyano-Bridged Heteronuclear Metal Complexes for Water Oxidation and Two-Electron Reduction of Dioxygen to Produce Hydrogen Peroxide as a Solar Fuel, Chem. Commun., 査読あり, 53, 3473-3476 (2017)

DOI: 10.1039/C7CC00621G

Yusuke YAMADA, Hideyuki TADOKORO, Masood NAQSHBANDI, John CANNING, Maxwell J. CROSSLEY, Tomoyoshi SUENOBU, Shunichi FUKUZUMI, Nanofabrication of Solid-State, Mesoporous Nanoparticle Composite for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation, ChemPlusChem, 査読あり, 81, 521-525 (2016)

DOI: 10.1002/cplu.201600148

Yusuke YAMADA, Hideyuki TADOKORO, Shunichi FUKUZUMI, An Effective Preparation Method of Composite Photocatalysts for Hydrogen Evolution Using an Organic Photosensitizer and Metal Particles Assembled on Alumina-Silica, Catal Today, 査読あり, 278, 303-311 (2016)

DOI: 10.1016/j.cattod.2016.01.018

Yusuke ARATANI, Yusuke YAMADA, Shunichi FUKUZUMI, Selective hydroxylation of benzene derivatives and alkanes with hydrogen peroxide catalysed by a manganese complex incorporated in mesoporous silica-alumina, Chem. Commun., 査読あり, 51, 4662-4665 (2015)

DOI: 10.1039/C4CC09967B

[学会発表](計 2 4 件)

Yusuke Yamada, Photocatalytic Water Oxidation Utilizing Polymeric Cyano-Bridged Metal Complexes, 9th Asian and Oceanian Photochemistry Conference, シンガポール, 12/3-12/9, 2016

山田裕介, 天然光合成系を模倣した複合型光触媒水素発生系の構築, 第 119 回触媒討論会, 岩手大学(岩手県盛岡市), 9/21-23, 2016

Yusuke YAMADA, Composite Photocatalysts Utilizing Interspaces of Nanoparticles Assembly, Nanostructured Photocatalysts and Catalysts, 大阪大学吹田キャンパス(大阪府吹田市), 4/9-10, 2016

山田裕介, 光エネルギーを利用した過酸化水素合成とその利用技術, 電気化学会第 83 回大会, 大阪大学吹田キャンパス(大阪府吹田市), 3/30, 2016

Yusuke YAMADA, Composite Catalysts for Photocatalytic H₂ Evolution Utilizing Nanospaces, マイケル・ノーベルシンポジウム, 大阪市立大学(大阪府大阪市), 3/18, 2016

山田裕介, 複合型光触媒を用いた水素・過酸化水素合成, 第 14 回太陽エネルギー化学研究センターシンポジウム, 大阪大学豊

中キャンパス(大阪府豊中市), 3/3, 2016

山田裕介, 人工光合成にかかわるナノ複合化触媒, 触媒学会西日本支部・ナノ構造触媒研究会合同講演会, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市), 11/27, 2015

山田裕介, 水素発生のための集積型固体光触媒, 大阪大学理学部, 平成 27 年度 第二回化学高分子コロキウム(大阪府豊中市), 10/19, 2015

Yusuke YAMADA, Preparation of Nanocomposite Catalysts for Photocatalytic H₂ Evolution Using an Organic Electron Donor Acceptor Linked Dyad and Metal Nanoparticles, ICMAT2015&IUMRS-ICA2015, シンガポール, 6/28-7/3, 2015

[図書](計 2 件)

Shunichi FUKUZUMI, Yusuke YAMADA, "Photocatalytic Production of Hydrogen with Earth-Abundant Metal Catalysts" (16 ページ)

Shunichi FUKUZUMI, Tomoyoshi SUENOBU, Yusuke YAMADA, "Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion" pp. 313-346 (2015)

[その他]

ホームページ等 : <http://www.a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp/yamadablab/publications.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 裕介 (YAMADA, Yusuke)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 3 0 3 5 8 2 7 0