

機関番号：14401

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360363

研究課題名 (和文) 光子を捕捉・局在化できる異種原子をドーブした界面を利用する金属触媒の固定化

研究課題名 (英文) Design of Nano Metal Catalysts Using Single-site Photocatalysts

研究代表者

山下 弘巳 (YAMASHITA HIROMI)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：40200688

研究成果の概要 (和文)：

Ti 種をメソポーラスシリカやゼオライトの骨格内に組み込んだシングルサイト光触媒を担体として用い、金属前駆体溶液と混合した懸濁溶液に紫外光またはマイクロ波照射を行う新規な金属担持法を開発した。シングルサイト光触媒を用いて、紫外光照射あるいはマイクロ照射することで、シリカ骨格に組み込まれた孤立 Ti 種上に、金属ナノ粒子が固定化され、種々の反応において高い触媒活性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

A novel method to prepare the nano-sized metal catalysts is proposed. Mesoporous silicas or zeolites containing highly dispersed titanium oxide species (single-site photocatalysts) can act as the platform to generate highly dispersed metal particles. Characterization by XAFS, CO adsorption, and TEM analyses revealed that the size-controlled metal particles were obtained. These nano-sized metal catalysts are useful as efficient catalysts for various reactions such as NO reduction, H₂O₂ formation from H₂ and O₂, etc. The present technique using single-site photocatalysts make a great contribution to minimize the amount of precious metal materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2009年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2010年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：シングルサイト光触媒、光触媒、金属触媒、ナノ粒子、ゼオライト、メソポーラスシリカ、マイクロ波、薄膜

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの金属粒子は、バルクやコロイド状態の金属と単分子の金属錯体との中間のサイズを有し、量子サイズ効果や特異な表面構造に由来する独特な触媒活性を示す。特に、Pd や Pt などの金属は医薬品や農薬などの合成に用いられている実用性の高い触媒

であり、そのサイズ・形状の均一な単分散金属ナノ粒子合成のため、世界中の幅広い分野の研究者が猛烈な競争を繰り広げている。サイズ・形状・組成が高次制御された金属ナノ粒子・合金ナノ粒子の固体表面上での創成は、活性な金属触媒を設計する上で不可欠な技術であるが、いまだ達成されていない。

申請者らは、マイクロ細孔 (0.5-8nm) を有するゼオライトやメソポーラスシリカに組込んだ孤立4配位酸化 Ti 種を含むシングルサイト光触媒の特異な局所構造と光触媒特性に着目し、その光触媒特性と構造との相関について長年研究している。特に、シングルサイト光触媒の新たな利用法を開拓すべく、触媒反応ではなく触媒調製への応用を検討している。すなわち、金属ナノ粒子の新たな担持法として、紫外光を照射することにより骨格内の孤立 Ti サイトを活性化させ、相互作用した金属前駆体を Ti サイトに固定化担持する光析出法が、従来の一般的な金属担持技術である含浸法では調製が困難である“ナノサイズ金属粒子”を安価で簡易な手法となることを期待している。このような超高活性触媒の開発には調製条件の更なる最適化が必要であるため本課題を行うに至った。

2. 研究の目的

シングルサイト光触媒を紫外光またはマイクロ波照射で選択励起し、その還元作用を利用してサイズと形の制御された金属ナノ触媒の調製と選択反応への応用を目的とした。

1) 紫外光のみならずマイクロ波照射により界面の局所励起状態を実現するシングルサイト光触媒の設計

2) シングルサイト光触媒を利用してサイズ・形態・組成を高次制御した金属・合金ナノ触媒を簡便に合成する手法の確立

3) 金属ナノ触媒を用いて高効率・高選択に水素と酸素から一段階で過酸化水素を合成する反応への応用

4) 金属ナノ触媒を利用する選択触媒反応による有用有機化成品の合成

5) 金属ナノ触媒による過酸化水素の合成、シングルサイト触媒上における過酸化水素を酸化剤とした選択酸化反応を可能とするワンポット反応系の構築を目指した。

3. 研究の方法

1) 光子を捕捉一局在化できる界面としてのシングルサイト光触媒の調製：

シングルサイト光触媒として、各種孤立四配位金属酸化物種 (チタン、バナジウム、モリブデン、タングステン、希土類など) を骨格内に組み込んだゼオライト、メソポーラスシリカを合成した。粉末 X 線回折 (XRD)、X 線吸収微細構造 (XAFS)、紫外可視吸収スペクトル (UV-vis)、赤外吸収分光法 (IR) による四配位金属酸化物種の構造解析、また、細孔分布測定によるナノ細孔生成 (0.5-5nm) の確認も同時に行った。

2) シングルサイト光触媒のサイト選択励

起状態を利用する金属ナノ触媒の調製：

光析出法により、触媒活性金属種を還元固定化する。すなわち、シリカマトリックス内で孤立状態に高分散しているシングルサイト光触媒を紫外光照射によりサイト選択的に光励起状態にし、その還元作用を利用して金属前駆体をサイズと形が制御した状態で固定化した。固定化した金属種は Pd、Pt、Au、Ag およびその合金系である。また紫外光照射の他にマイクロ波照射によっても界面励起状態を作りだし金属種の固定化を検討した。

3) 各種分光学的手法による金属ナノ粒子のキャラクタリゼーション：

金属ナノ粒子触媒の粒子径、電子状態、分散状態を、種々の分光学的手法を駆使して解明した。用いる手法は粉末 X 線回折 (XRD)、X 線吸収微細構造 (XAFS)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM)、X 線光電子分光法 (XPS)、CO 吸着実験である。

4) 水素・酸素から過酸化水素の直接合成における活性評価：

得られた種々の金属ナノ触媒・合金ナノ触媒を用いて水素・酸素から有機合成の分野で利用価値の高い酸化剤である過酸化水素の直接合成を試み触媒活性の比較を行った。同時に反応最適条件 (溶媒、温度、触媒量等) も検討した。

5) 金属ナノ触媒による酸素を酸化剤とした高選択触媒反応の開発：

開発したサイズと構造が制御された金属ナノ触媒を利用して、酸素を酸化剤にした高選択的酸化反応の開発を目指した。プロピレンからプロピレンオキサイド合成反応、シクロヘキサンからシクロヘキサノン、シクロヘキサノール合成反応などを対象とした高選択酸化反応用の金属ナノ触媒の開発を行った。

6) 金属ナノ触媒、シングルサイト触媒を利用したワンポット触媒反応系の設計：

金属ナノ触媒上における水素・酸素からの過酸化水素合成、シングルサイト触媒上における過酸化水素を酸化剤とした逐次的な有機物の選択酸化反応を可能とするワンポット触媒反応系の設計を目指した。対象とする反応は、シクロヘキサンからシクロヘキサノン、シクロヘキサノール合成反応、ベンゼンからフェノール合成反応である。同時に反応最適条件 (溶媒、温度、触媒量等) も検討した。

4. 研究成果

Ti 種をメソポーラスシリカやゼオライトの骨格内に組み込んだシングルサイト光触媒を担体として用い、金属前駆体溶液と混合した懸濁溶液に紫外光またはマイクロ波照射を行う新規な金属担持法を開発した。得られた結果は以下のとおりである。

1) Ti 含有メソポーラスシリカを用いて、紫外光照射下でシリカ骨格に組み込まれた孤立 Ti 種上に、Pt ナノ粒子を固定化することを検討した。TEM 観察より、Pt ナノ粒子は従来法調製の試料に比べ、小さな粒子径と狭い粒径分布を示すこと、Pt ナノ粒子が孤立 Ti 種上に固定化されていることを確認した。さらに、従来法調製の触媒よりも NO 分解反応などの種々の反応において高い触媒活性を示すことを見出した。

2) Ti 含有ゼオライトと Pd または Pd と Au の前駆体溶液を混合攪拌し、紫外光照射することで、均一な Pd ナノ粒子および PdAu 合金粒子が合成でき、従来の触媒よりも、高い過酸化水素生成能を有すること、合成した過酸化水素を“in situ”でフェノール酸化反応に用いることで、高い転化率を得ることを明らかにした。

3) Ti 含有メソポーラスシリカと Pt の前駆体溶液を混合攪拌し、マイクロ波照射を行うことで、Pt ナノ粒子を固定化できることを見出した。X 線吸収微細構造や発光測定などにより、得られる Pt 粒子は狭い粒子径分布を示し、孤立 Ti 種上に固定化されることを確認した。ニトロベンゼン水素化反応の触媒活性を評価し、マイクロ波を用いて調製した触媒は、従来法で調製した触媒よりも高活性を有することを明らかにした。

4) セリアとチタニアをそれぞれゼオライト上に担持した後、Pt 前駆体溶液中に懸濁させ、紫外光照射を行い Pt 粒子の担持を試みた。ゼオライト上に直接 Pt を担持するよりも、セリウムやチタニアを含浸したゼオライト上に担持することで、より小さな Pt 粒子が生成し高い触媒活性が発現することを明らかにした。

以上、シングルサイト光触媒を用いて、紫外光照射あるいはマイクロ波照射することで、シリカ骨格に組み込まれた孤立 Ti 種上に、金属ナノ粒子が固定化され、種々の反応において高い触媒活性を示すことを明らかにした。

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 25 件)

1. Y.Horiuchi, Y.Shimizu, T.Kamegawa, K.Mori, H.Yamashita

“Design of Superhydrophobic Surface on the Ti-Containing Mesoporous Silica Thin Film by the Synthesis of Carbon Nanotube over Co-Mo Nanocatalyst Deposited under Microwave Irradiation”

Physical Chemistry Chemical Physics, **13**,

6309-6314 (2011.3) 査読：有

2. Y. Kuwahara, H. Yamashita

“Efficient Photocatalytic Degradation of Organics Diluted in Water and Air Using TiO₂ Designed with Zeolites and Mesoporous Silica Materials”

Journal of Materials Chemistry, **21**, 2407-2416 (2011.3) 査読：有

3. T.Kamegawa, N.Suzuki, M.Che, H.Yamashita
“Synthesis and Unique Catalytic Performance of Single-Site Ti-Containing Hierarchical Macroporous Silica with Mesoporous Frameworks”

Langmuir, **27**, 2873-2879 (2011,3) 査読：有

4. K.Mori, K.Watanabe, M.Kawashima, M.Che, H.Yamashita

“Anchoring of Pt(II) Pyridyl Complex to Mesoporous Silica Materials: Enhanced Photoluminescence Emission at Room Temperature and Photooxidation Activity using Molecular Oxygen”

Journal of Physical Chemistry C, **115**, 1044-1050 (2011,1) 査読：有

5. K.Mori, H. Yamashita

“Design of Colloidal and Supported Metal Nanoparticles: Their Synthesis, Characterization, and Catalytic Application”

Journal of the Japan Petroleum Institute, **54**, 1-14 (2011,1) 査読：有

6. Y.Horiuchi, H.Ura, T.Kamegawa, K.Mori, H.Yamashita

“Low-temperature Synthesis of Highly Hydrophilic Ti-containing Mesoporous Silica Thin Films on Polymer Substrates by Photocatalytic Removal of Structure Directing Agents”

Journal of Materials Chemistry, **21**, 236-241 (2011,1) 査読：有

7. K.Mori, M.Kawashima, M.Che, H.Yamashita

“Enhancement of the Photoinduced Oxidation Activity of Ru(II) Complex Anchored onto Silica-Coated Silver Nanoparticles by the Assist of Localized Surface Plasmon”

Angewandte Chemie International Edition, **49**, 8598-8601 (2010,11) 査読：有

8. K.Mori H.Yamashita

“Progress in Design and Architecture of Metal Nanoparticles for Catalytic Applications”

Physical Chemistry Chemical Physics (Perspective Review), **12**, 14420-14432 (2010,10) 査読：有

9. T.Kamegawa, D.Yamahana, H.Yamashita
 “Graphene Coating of TiO₂ Nanoparticles Loaded on Mesoporous Silica for Enhancement of Photocatalytic Activity”
 Journal of Physical Chemistry C, **114**, 15049-15053 (2010,9) 査読：有
10. S.Shironita, M.Goto, T.Kamegawa, K.Mori, H.Yamashita
 “Preparation of Highly Active Platinum Nanoparticles on ZSM-5 Zeolite Including Cerium and Titanium Dioxides as Photo-assisted Deposition Sites”
 Catalysis Today, **153**, 189-192 (2010,8) 査読：有
11. K.Mori, A.Hanafusa, M.Che, H.Yamashita
 “In Situ Generation of Active Pd Nanoparticles within a Macroporous Acidic Resin: Efficient Catalyst for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide”
 Journal of Physical Chemistry Letters, **1**, 1675-1678 (2010,5) 査読：有
12. S.Shironita, T.Takasaki, T.Kamegawa, K.Mori, H.Yamashita
 “Synthesis of Nano-Sized Platinum Metal Particles on Ti-Containing Mesoporous Silica Using Microwave-Assisted Deposition Method”
 Topics in Catalysis, **53**, 218-223 (2010,3) 査読：有
13. K.Mori, A.Kumami, M.Tomonari, H.Yamashita
 “A pH-induced Size Controlled Deposition of Colloidal Ag Nanoparticles on Alumina Support for Catalytic Application”
 Journal of Physical Chemistry C, **113**, 16850-16854 (2009,9) 査読：有
14. K.Mori, Y.Miura, S.Shironita, H.Yamashita
 “New route for the preparation of Pd and PdAu Nanoparticles using Photo-excited Ti-containing Zeolite as an Efficient Support Material and Investigation of Their Catalytic Properties”
 Langmuir, **25**, 11180-11187(2009,9) 査読：有
15. Y.Horiuchi, M.Shimada, T.Kamegawa, K.Mori, H.Yamashita
 Size-controlled Synthesis of Silver Nanoparticles on the Ti-containing Mesostructured Silica Thin Film and Photoluminescence Enhancement of Rhodamine 6G Dyes by the Surface Plasmon Resonance”
 Journal of Materials Chemistry, **19**, 1745-6749 (2009,9) 査読：有
16. K.Mori, T.Araki, S.Shironita, J.Sonoda, H.Yamashita
 “Supported Pd and PdAu nanoparticles on Ti-MCM-41 prepared by a photo-assisted deposition method as efficient catalysts for direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂”
 Catalysis Letters, **131**, 337-343 (2009,9) 査読：有
17. K.Mori, Y.Kondo, H.Yamashita
 “Synthesis of FePd Magnetic Nanoparticles Modified with Chiral BINAP Ligand as a Recoverable Catalyst Vehicle for the Asymmetric Coupling Reaction”
 Physical Chemistry Chemical Physics, **11**, 8949-8954 (2009,9) 査読：有
18. K.Mori, N.Yoshioka, Y.Kondo, T.Takeuchi, H.Yamashita
 “Catalytically Active, Magnetically Separable, and Water-soluble FePt Nanoparticles Modified with Cyclodextrin for Aqueous Hydrogenation Reactions”
 Green Chemistry, **11**, 1337-1342 (2009,8) 査読：有
19. K.Mori, T.Araki, T.Takasaki, S.Shironita, H.Yamashita
 “New Application of Photocatalysts: Synthesis of Nano-Sized Metal and Alloy Catalysts by a Photo-assisted Deposition Method”
 Photochemical & Photobiological Sciences, **8**, 652-656 (2009,5) 査読：有
20. S.Shironita, T.Takasaki, T.Kamegawa, K.Mori, H.Yamashita
 “Application of Microwave-assisted Deposition for the Synthesis of Noble Metal Particles on Ti-containing Mesoporous Silica”
 Catalysis Letters, **129**, 404-407 (2009,4) 査読：有
21. Y.Kuwahara, K.Maki, Y.Matsumura, T.Kamegawa, K.Mori, H.Yamashita
 “Hydrophobic Modification of the Mesoporous Silica Surface Using a Fluorine Containing Silylation Agent and its Application as an Advantageous Host Material for TiO₂ Photocatalyst”
 Journal of Physical Chemistry C, **113**, 1552-1559 (2009,1) 査読：有
22. K.Mori, M.Kawashima, K.Kagohara, H.Yamashita
 “Influence of Exchanged Alkali Metal Cations within Zeolite Y Cages on Spectroscopic and Photooxidation Properties of the Incorporated Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes”
 Journal of Physical Chemistry C, **112**,

19449-16455 (2008,12) 査読：有

23. Y.Kuwahara, T.Kamegawa, K.Mori, H.Yamashita

"Fabrication of Hydrophobic Zeolite Materials by the Modification Using Triethoxysilane and Their Applications Supports of TiO₂ Photocatalyst"

Chemical Communications, 4783-4785 (2008,10) 査読：有

24. K.Mori, K.Sugihara, Y.Kondo, T.Takeuchi, S.Morimoto, H.Yamashita

"Synthesis and Characterization of Ti-containing Silica/FePt Nanocomposite as a Potential Catalyst Carrier for Liquid-Phase Reactions"

Journal of Physical Chemistry C, **112**, 16478-16483 (2008,10) 査読：有

25. H.Yamashita, K.Mori, S.Shironita, Y.Horiuchi
"Applications of Single-site Photocatalysts Included within Zeolite and Mesoporous Silica to Design the Unique Surface Functional Material"
Catalysis Survey from Asia, **37**, 747-749 (2008,6) 査読：有

[学会発表] (計 16 件)

1. 第 47 回日本金属学会秋季大会

北海道大学 (北海道) (2010 年 9 月 25 日)

亀川孝、鈴木紀彦、山下弘巳

「シングルサイト Ti 種を含有したマクロ・メソ二元多孔性シリカの調製とその触媒特性」

2. 第 106 回触媒討論会

ベルクラシック甲府 (山梨) (2010 年 9 月 16 日)

堀内悠、亀川孝、森浩亮、山下弘巳

「シングルサイト光触媒含有メソポーラスシリカ薄膜の開発による超親水性界面の創製」

3. 2010 年光化学討論会

千葉大学 (千葉) (2010 年 9 月 9 日)

山下弘巳 (招待講演)

「Design and Characterization of Nano-Structure Controlled Photocatalysts and Photochemical Reaction Systems」

4. 第 59 回研究発表会 (石油学会)

タワーホール船堀 (東京) (2010 年 5 月 20 日)

森浩亮、熊見彰仁、山下弘巳

「表面修飾 Ag ナノコロイドを利用した担持金属触媒の新規調製法」

5. 2010 年春期大会 (第 146 回) 金属学会

筑波大学 (茨城) (2010 年 3 月 29 日)

堀内悠、亀川孝、森浩亮、山下弘巳

「精密制御された銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を利用した発光材料の開発」

6. 日本化学会第 90 春季年会

近畿大学本部キャンパス (大阪) (2010 年 3 月 28 日)

熊見彰仁、森浩亮、山下弘巳

「pH 応答性 Ag ナノ粒子の調製と担持金属触媒の精密粒子径制御」

7. 第 105 回触媒討論会

京都テルサ (京都) (2010 年 3 月 25 日)

堀内悠、亀川孝、森浩亮、山下弘巳

「ナノ粒子固定化メソポーラスシリカ薄膜の作製と表面プラズモン共鳴を利用した発光材料の開発」

8. 第 28 回固体・表面化学討論会

京都大学 (2009 年 11 月 21 日)

浦治久、堀内悠、亀川孝、森浩亮、山下弘巳

「Ti 含有メソポーラスシリカ薄膜の創製と表面親水性の評価」

9. 第 104 回触媒討論会

宮崎大学 (宮崎) (2009 年 9 月 29 日)

山下弘巳 (依頼講演)

「ナノ多孔体を利用するシングルサイト光触媒の設計と応用」

10. 2009 年光化学討論会

群馬県桐生市市民文化会館 (群馬)

(2009 年 9 月 17 日)

浦治久、堀内悠、亀川孝、森浩亮、山下弘巳

「高表面親水性 Ti 含有メソポーラスシリカ薄膜の創製」

11. 日本金属学会 2009 秋期 (第 145 回) 大会

京都大学 (京都) (2009 年 9 月 15 日)

山下弘巳、森浩亮、亀川孝 (依頼講演)

「ナノ多孔材料を利用する光触媒の設計と応用」

12. 石油学会第 52 回年会

タワーホール船堀 (東京) (2009 年 5 月 20 日)

森浩亮、荒木崇、三浦祐生、白仁田沙代子、山下弘巳

「光析出法による金属ナノ粒子触媒および合金ナノ粒子触媒の調製と触媒作用」

13. 第 103 回触媒討論会、触媒学会

埼玉大学 (埼玉)、2009 年 3 月 31 日

白仁田沙代子、高崎智也、亀川孝、森浩亮、大道徹太郎、山下弘巳

「マイクロ波を利用した新規金属ナノ粒子

担持法の開発」

14. 日本金属学会 2009 年春季講演大会
東京工業大学大岡山キャンパス (東京)
2009 年 3 月 28 日
白仁田沙代子、高崎智也、亀川孝、森浩亮、大道徹太郎、山下弘巳
「マイクロ波とシングルサイト触媒を利用した金属微粒子の調製」

15. 第 3 回ナノ空間触媒フォーラム
広島大学広島キャンパス(広島)
2008 年 10 月 10 日
山下弘巳 (招待講演)
「シングルサイト光触媒を利用する機能界面の設計」

16. 第 57 回石油学会研究発表会
アルカディア市谷 (東京)
白仁田沙代子、森浩亮、山下弘巳
「シングルサイト光触媒を利用した金属ナノ粒子触媒の粒径制御」(2008 年 5 月 16 日)

〔図書〕(計 3 件)

1) 山下弘巳、杉村博之、町田正人、森口勇、田邊秀二、成澤雅紀、齊藤丈靖、古南博、森浩亮、亀川孝 (共著)
「熱力学：基礎と演習」
(執筆代表：山下弘巳) (朝倉書店)、
pp. 1-418 (2010, 3).

2) 山下弘巳 (分担執筆)
「光触媒」ナノ構造制御した触媒・光触媒の設計・評価・応用、日本金属学会編 (丸善)、
pp. 32-39 (2009, 10).

3) 森浩亮、白仁田沙代子、山下弘巳 (分担執筆)
「白金およびパラジウム触媒の新規調製と効率利用技術」レアメタルの代替材料技術とリサイクル技術、(シーエムシー出版)、 pp. 146-155 (2008, 12).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

1)
名称：コアシェル型触媒およびその製造方法
発明者：山下弘巳、岡田周祐、森浩亮、亀川孝
権利者：大阪大学
種類：特許
番号：特願 2011-73493
出願年月日：2011 年 3 月 10 日

国内外の別：国内

2)
名称：基材の表面に親水性を付与する方法、透光性材料の曇り止め組成物、親水性材料および親水性材料の製造法
発明者：山下弘巳、森浩亮、亀川孝、堀内悠、浦治久
権利者：大阪大学
種類：特許
番号：特願 2009-297652
出願年月日：2009 年 12 月 28 日
国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ：
<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp1/MSP1-HomeJ.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山下 弘巳 (YAMASHITA HIROMI)
大阪大学・工学研究科・教授
研究者番号：40200688

(2) 研究分担者

森 浩亮 (MORI KOSUKE)
大阪大学・工学研究科・講師
研究者番号：90423087

亀川 孝 (KAMEGAWA TAKASHI)
大阪大学・工学研究科・助教
研究者番号：50525136

大道 徹太郎 (OMICHI TETSUTARO)
大阪大学・工学研究科・技術専門員
研究者番号：10379141