

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350069

研究課題名(和文) 階層型ナノ構造を用いた固体触媒の高機能化

研究課題名(英文) Nanoparticles stratification for heterogeneous catalytic applications

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) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノ粒子触媒を階層化して用いることでエネルギー・環境問題の解決に重要な固体触媒の合理的な調製手法を提案し、実証することを目的とした。これまで固体触媒は、主に触媒担体の上に複数の触媒活性成分を担持する方法で高機能化されてきた。しかし、この方法ではそれぞれの活性成分が意図しない反応中間体と反応したり、お互いが電子的な影響を及ぼしあったりすることで期待した触媒活性が得られないことも多い。そこで、触媒活性なナノ粒子を階層化させる事でこの問題の解決を試みた。

研究成果の概要(英文)：Heterogeneous catalysts are one of the key functional materials to realize sustainable society because they can convert harmful chemicals into harmless ones, produce fuels using solar energy, etc. However, catalysis development is not straight forward because of their complexity of structures. Here we have developed nanoparticles stratification technique to achieve highly functional heterogeneous catalysts.

研究分野：固体触媒

キーワード：ナノ粒子 階層的複合化 コアシェル構造 固体触媒

### 1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境分野では、地球温暖化問題を筆頭に、様々な課題の解決のために新しい高性能な固体触媒の創製に対する期待が日に日に高まっている。これまで、固体触媒の設計は、(1) 目的とする反応を頭の中で素反応過程に分解し、(2) 各素過程に有効であると思われる成分を選択し、(3) 担体上に固定化する、という手順で行われてきた。しかし、このようにして得られる触媒の活性は必ずしも高くなかった。これは、多成分を同時に添加すると、活性成分どうしが、お互いに電子的あるいは構造的に影響を及ぼし合うことや、反応基質が複数の活性点と接触する場合、その順番が、所期の意図とは異なっていることが主な原因と考えられる。

これらの問題は、各々の反応段階に有効な触媒成分を分離して、ナノレベルで階層化すれば解決できる。今回、階層化する手段として、まず、シェル部分が触媒成分を含む多孔質酸化物からなるコア-シェル構造のナノ粒子に着目した。この粒子のシェル部分に、目的反応の前段に有効な触媒成分を担持し、コア部分を後段反応に有効な触媒成分とする。その結果、他の構造では難しい完全に逐次的な反応が進行し、反応効率の向上が期待できる。本研究では素反応過程が比較的単純な光電荷移動触媒系における水素発生反応をモデルとして選び、触媒活性の検討を行うこととした。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、機能が異なるナノ粒子を階層化して複合化することで高活性な固体触媒を得ることである。

### 3. 研究の方法

具体的には、まず、シェル部分を形成するナノ粒子の表面に光増感剤を吸着させる。この粒子の集合体に適量の還元剤の存在下で照射するとコア部分の粒子の周りに多くの還元剤が配置された構造となる。例えば、コア部分の粒子として水素発生のための触媒として機能することが知られている白金ナノ粒子などを用いれば、照射により多電子が白金に注入され、効率のよい水素発生反応が可能となる。

シェル部分においてサイズが揃った球形のナノ粒子を自己集合により積層化させると、最密充填構造を取る。その際、粒子の間にはその大きさに応じた間隙を生じる。この隙間に種々の触媒活性の異なる分子や金属ナノ粒子を配置することにより高度に複合化された触媒を得ることができる。そこで、サイズが揃ったナノ粒子として陽イオン交換サイトを持つシリカアルミナを用いて自己集合体の積層膜を作成する。シリカアルミナの大きさが 20 nm 程度のとき、その間隙の大きさは 10 nm 程度となり、触媒として機能する金属ナノ粒子を内包するのに丁度

よい大きさとなる。また、陽イオン交換サイトを持つため、正電荷を持つ分子を安定して細孔内に固定化することができる。そこで、下図 a にあるような光増感分子をシリカアルミナの表面に固定化し、隙間に白金のナノ粒子を固定化することで高効率な光触媒水素発生系の構築を目指した。

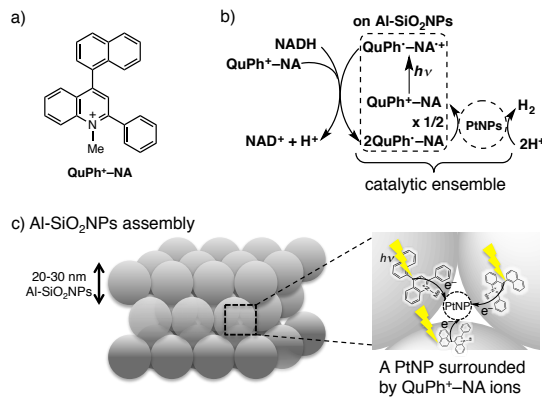


図 1. a) 光増感剤分子の化学構造、b) 光触媒反応の反応機構、c) ナノ粒子集合体の間隙を利用した複合化触媒の概念図

### 4. 研究成果

まずは、シリカアルミナナノ粒子の自己集合体が金属ナノ粒子を内包することができる細孔構造を有していることを確認するために、窒素吸脱着等温線の測定を行った。その結果、図 2a の通り、窒素吸着曲線と脱着曲線に不一致 (ヒステリシス) が観測され、ナノ細孔が生じていることがわかる。吸着枝を用いて BJH 解析を行ったところ、予想通り 10 nm 以下の径の細孔を生じていることがわかった (図 2b)。

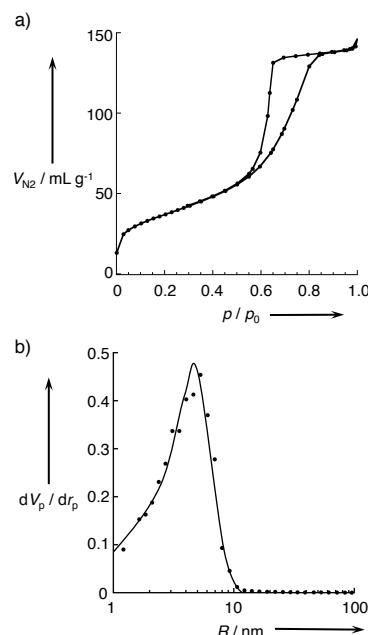


図 2. a) シリカアルミナナノ粒子集合体の窒素吸脱着等温線 (77K) と b) 吸着枝を用いて得られた BJH プロット

次に、シリカ-アルミナナノ粒子の表面に陽イオン交換で吸着させた光増感剤が光応答性を保っていることの確認を電子スピン共鳴スペクトル (ESR) の測定により行った。光を照射しないときには、ESR シグナルは観測されなかったが、光を照射しながら測定を行うと  $g = 2.0031$  の有機ラジカル種の生成に由来する鋭いピークが現れた (図 3a)。このことから光増感剤は光応答性を失っていないことが分かった。さらに、水蒸気の下で断続的な光照射を行ったところ、光照射時のみ現れる ESR シグナルの信号強度は繰り返しによってほとんど変化しなかった (図 3b)。このことから本研究で用いた光増感剤は高い光耐性をもっていることが明らかとなった。

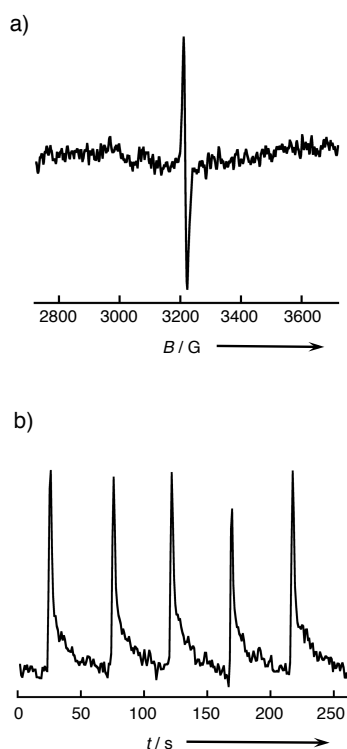


図 3. a) QuPh<sup>+</sup>-NA を吸着させたシリカ-アルミナナノ粒子集合体に光照射した際に得られる ESR シグナルと b) 光の on-off を繰り返した際に得られる ESR シグナル強度の変化

QuPh<sup>+</sup>-NA を吸着させたシリカ-アルミナナノ粒子のゾル溶液に粒径 2 nm 程度の白金ナノ粒子 (PtNPs) を加え、ガラス基板上で自然乾燥することにより自己集合体 (PtNPs/QuPh<sup>+</sup>-NA/Al-SiO<sub>2</sub>NPs) を得た。この集合体を pH 4.5 の緩衝溶液に分散させ、二電子還元剤である  $\beta$ -dihydronicotinamide adenine dinucleotide (NADH) の存在下、光照射すると効率のよい水素発生反応が確認できた (図 4 丸印)。一方、QuPh<sup>+</sup>-NA をナノ粒子化していないメソポーラスシリカ-アル

ミナ担体上に固定化し、同様の実験を行った場合には、水素発生は全く確認できなかった (図 4、四角印)。

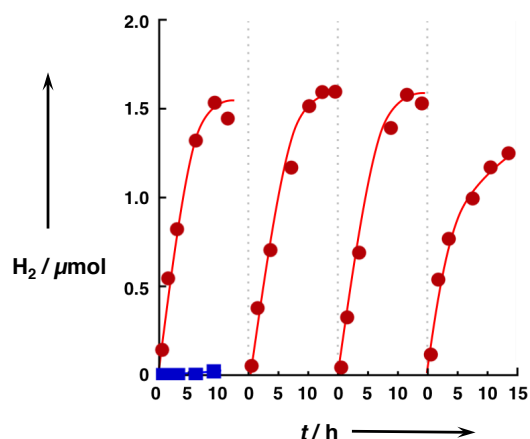


図 4. Pt ナノ粒子を含む QuPh<sup>+</sup>-NA を吸着させたシリカ-アルミナナノ粒子集合体を光触媒として用いた際の水素発生量の経時変化 (丸印、フタル酸緩衝溶液中、pH 4.5; 照射光波長 340 nm 以上)。四角印はナノ粒子化していないメソポーラスシリカ-アルミナナノ粒子を用いて同様の実験を行った場合の結果

これらの結果は、シリカ-アルミナナノ粒子を白金ナノ粒子の周囲に集合させたコア-シェル構造を形成させた場合に初めて高い触媒活性が得られることを示している。すなわち、異なる触媒機能を持つ材料を階層的に配置することにより高い触媒活性を得られることを示しており、触媒のナノ構造の階層化の重要性を示すことができた例である。

## 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 40 件)

① 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, 印刷中

DOI: 10.1002/cplu.201600148

② 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

③ Yusuke YAMADA, Kazuki MAEDA, Kei OHKUBO, Kenneth D. KARLIN, Shunichi FUKUZUMI, Improvement of durability of an organic photocatalyst in p-xylene oxygenation by addition of a Cu(II) complex, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読あり, 14, 9654-9659 (2012)

DOI: 10.1039/C2CP41207A

④ Yusuke YAMADA, Ketaro YANO, Shunichi FUKUZUMI, Energy Environ. Sci., 査読あり, 5, 5356-5363 (2012)

DOI: 10.1039/c2cp00022a

⑤ Shunichi FUKUZUMI, Yusuke YAMADA, ChemSusChem, 査読あり, 6, 1834-1847 (2013)

DOI: 10.1002/cssc.201300361

[学会発表] (計 4 6 件)

① 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

② Yusuke YAMADA, Composite Catalysts for Photocatalytic H<sub>2</sub> 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

③ 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

④ 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

⑤ 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

⑥ Yusuke YAMADA, Preparation of Nanocomposite Catalysts for Photocatalytic H<sub>2</sub> 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 3 件)

① Shunichi FUKUZUMI, Yusuke YAMADA, "Photocatalytic Production of Hydrogen with Earth-Abundant Metal Catalysts"、印刷中、(16 ページ)

② Shunichi FUKUZUMI, Tomoyoshi SUENOBU, Yusuke YAMADA, "Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion" 313-346 (2015)

③ Yusuke YAMADA, Shunichi FUKUZUMI, "Fuel Production with Heterogeneous Catalysis", 63-92 (2014)

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称: Nanocrystal assembly for tandem catalysis

発明者: Peidong YANG, Gabor A. SOMORJAI, Yusuke YAMADA, Chia-Kuang TSUNG, Wenyu HUANG

権利者: The Regents of the University of California

種類: United States Patent

番号: US8,859,455 B2

取得年月日: 2014.10.14

国内外の別: 国外

[その他]

ホームページ等:  
[http://rdbsv02.osaka-cu.ac.jp/profile/ja.EcPmLSVvIoY2KrfEyIGWw=.html#books\\_articles\\_etc](http://rdbsv02.osaka-cu.ac.jp/profile/ja.EcPmLSVvIoY2KrfEyIGWw=.html#books_articles_etc)

## 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

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

福住 俊一 (FUKUZUMI, Shunichi )  
名城大学・理工学部・特任教授  
研究者番号: 4 0 1 4 4 4 3 0

末延 知義 (SUENOBU, Tomoyoshi )  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 9 0 2 7 1 0 3 0

大久保 敬 (OHKUBO, Kei )  
大阪大学・大学院工学研究科・招聘教授  
研究者番号: 0 0 3 7 9 1 4 0