

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620193

研究課題名(和文) 高い異方性を有する有機-無機複合体の合成とその機能性触媒への変換

研究課題名(英文) Synthesis of organic-inorganic composites with high anisotropy and their unique catalytic functionalities

研究代表者

細川 三郎 (Hosokawa, Saburo)

京都大学・実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット・特定准教授

研究者番号：90456806

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)：エチレングリコール中でニオブエトキシドをソルボサーマル反応させることにより、エチレングリコールが層間に配位した層状ニオブ化合物のナノ粒子が得られた。ナノサイズの板状形態を有している本生成物を適切な条件で焼成することで、その形態を維持したまま酸化ニオブに変換できることを見出した。ソルボサーマル法を利用して合成した酸化ニオブは含水ニオブ酸から合成したものより高い表面積を有しており、ベンジルアルコールの選択光酸化に高い活性を示した。また、通常、炭化水素類の光酸化は可視光照射下では進行しないが、酸化ニオブを真空下で加熱処理することでシクロヘキセンの光酸化が進行することも見出した。

研究成果の概要(英文)：Niobium oxide composed of nano-plate particles with the width of 35 nm and the length of 200 nm can be readily synthesized from the nanocrystalline niobium compound intercalating ethylene glycol obtained by the solvothermal reaction of niobium ethoxide in ethylene glycol. The solvothermally-synthesized catalysts showed much higher activities for selective photooxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde under visible light irradiation than commercial niobium oxide. Photooxidation of hydrocarbons under visible light hardly proceeds over niobium oxide, but the niobium oxide heat-treated under a vacuum condition is found to show a catalytic activity for photooxidation of cyclohexene under visible light.

研究分野：無機材料合成

キーワード：ソルボサーマル法 形態制御 ナノ粒子 光触媒 選択光酸化

1. 研究開始当初の背景

粒子の形態を制御することにより特定の結晶面を選択的に表面露出することが出来れば、触媒活性の飛躍的な向上が期待できる。例えば、 CeO_2 触媒によるCO酸化の場合、 CeO_2 の(110)面が(111)面に比べ活性が高いことが報告されている¹⁾。4・5族元素には TiO_2 を代表とする光触媒材料用金属種が多く含まれている。これら金属種の形態制御が可能になれば、それらは高機能性触媒として大いに期待できる。しかしながら、これら金属種の酸化物ナノ結晶合成に利用される出発物質は、対応するアルコキシドや塩化物しかなく、空気中で直ちに加水分解等が起こるため不安定である。これらの理由から、4・5族金属種の酸化物のナノ結晶化および形態制御に関する研究は、他の金属種に比べ遅れているのが現状である。

そこで、本研究では、金属への配位能力の高いピシナルグリコール中でのソルボサーマル法を利用することで、高い異方性を有する有機-無機複合体の合成について検討する。得られた有機-無機複合体の適切な熱処理で、形態を維持させたまま酸化物物質変換する方法の確立を目指す。さらに、形態が制御された酸化物ナノ結晶の光触媒能の評価についても行う。

2. 研究の目的

ソルボサーマル法とは、主に液相または超臨界相の媒体中における高温反応を利用した無機材料合成法である。特殊な密閉反応容器中で溶媒を加熱することによりその溶媒の沸点以上の温度での加熱処理を可能としている。このような、ソルボサーマル環境下での溶媒の特殊な物理的・化学的特性を利用することにより、温和な条件下での酸化物合成や、特異な物性を持つ無機材料の合成ができる²⁾。

我々は特に、溶媒としてグリコールを用いたグリコサーマル法に注目して検討を進めている³⁾。グリコサーマル法の一例としてジブサイトを各種グリコール中で処理した場合ペーサイトの層間にグリコキシ基を持つ層状前駆体を得られ、これを焼成することにより高比表面積のアルミナが合成されることが報告されている⁴⁾。

また、当研究室では、酸化ニオブ上で分子状酸素を酸化剤としたアルコールやアミン類の光酸化が選択的に進行することを見出している⁵⁾。その反応機構として、酸化ニオブ上で形成される吸着種由来のドナー準位からの特殊な光励起機構により、選択光酸化が進行していることを提唱している。つまり、酸化ニオブ上で表面錯合体の形成が極めて重要であり、高比表面積の酸化ニオブが合成することができれば飛躍的に活性の向上が見込まれる。

そこで本研究では、エチレングリコール中でのソルボサーマル反応を利用した高比表

面積酸化ニオブの合成を検討し、実際に合成した酸化ニオブの選択光酸化性能を評価した。

3. 研究の方法

(1) ソルボサーマル法を用いた酸化ニオブナノ粒子の合成

高密閉式のオートクレーブを用いて、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ をエチレングリコール中で573 K、2時間ソルボサーマル反応させ、酸化ニオブの前駆体を得た(NbEG)。これを、空気流通下、所定の温度で焼成することで有機配位子を取り除き、酸化ニオブナノ粒子を合成した(NbEG-焼成温度 / K)。比較として市販品の含水ニオブ酸(NbOH)を焼成することで合成した酸化ニオブ(NbOH-焼成温度 / K)を用いた。

(2) 酸化ニオブへの表面処理

市販品の含水ニオブ酸を773 Kで焼成した酸化ニオブを触媒に用いた。反応前に真空排気下での加熱処理(真空加熱処理)を1時間施すことで触媒の表面処理を行い、光酸化活性に与える影響を検討した。光酸化活性はシクロヘキセンを基質にして評価した。

(3) 光酸化反応

バッチ式の反応管に、触媒(25 mg)・基質(0.5 mmol)・溶媒(2 mL)を導入し、1 atmの酸素雰囲気下において200W Hg-Xeランプを光源として照射することで光触媒反応を行った。基質がベンジルアルコールの場合、溶媒にはトルエンを用い、370 nm以下の波長領域の光を遮蔽した条件で反応を行った。また、シクロヘキセンを基質とした場合、溶媒にはクロロホルムを用い、390 nm以下の波長領域の光を遮蔽した条件で反応を行った。

4. 研究成果

(1) ソルボサーマル法による高表面積酸化ニオブの合成⁶⁾

NbEGのXRDパターンは報告されているいずれの酸化ニオブにも帰属されなかった(Fig. 1)。しかし、 8° 付近にある低角度側の特徴的なピークは他のグリコール誘導体層状化合物においても観察されるものであり^{7,8)}、本生成物も同様のグリコキシ基を層間に持つ層状構造を有することが示唆された。またTEM観察の結果から本生成物は幅; 35 nm, 長さ; 200 nm程度の板状粒子であることが確認された。

NbEGのTG-DTA結果から、600 K付近にシャープな発熱を伴う大きな重量減少が観察された。これは、合成された前駆体に含まれる有機配位子の燃焼に由来すると思われる。そこで、600 K付近の温度で焼成した試料のXRDを測定したところ、 8° 付近の低角度側のピークは焼成温度が上昇することにより高角度側にシフトすることが観察された。また他のピークのシフトは認められな

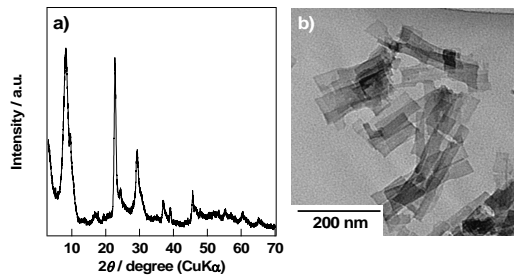


Fig. 1 (a) XRD pattern and (b) TEM image of solvothermally-synthesized product.

った。この結果は、ある特定の結晶面が有機物の燃焼・脱離により収縮が起きている一方で、他の結晶面の構造は維持されていることを示唆している。また、この低角度側のピークはTGで重量減少直後の623 Kでの焼成において完全に消失することから、本層構造は有機配位子の燃焼とともに崩壊することが確認された。これら結果は層間に有機配位子を含んだ層状化合物がソルボサーマル合成直後に生成していることを強く示唆している。

ソルボサーマル合成した前駆体を773 Kで焼成して得られた試料のXRDパターンをFig. 2に示す。NbEGを焼成して得られた試料のXRDパターンは、23°と46°に特徴的なピークを持ち、これらはTT相酸化ニオブの001面及び002面に帰属できた。一方、比較として含水ニオブ酸を焼成することで得られた試料に特徴的なピークは見られなかった。得られた酸化ニオブの形態についてTEM観察を行ったところ、NbOH-773は不規則な形態であるのに対して、NbEG-773は前駆体由来の形態を保持した板状結晶であることが認められた。この結果は、有機配位子の燃焼により層構造は崩壊するが、形態は維持していることを示している。しかし、焼成温度の上昇とともに板状結晶は焼結が

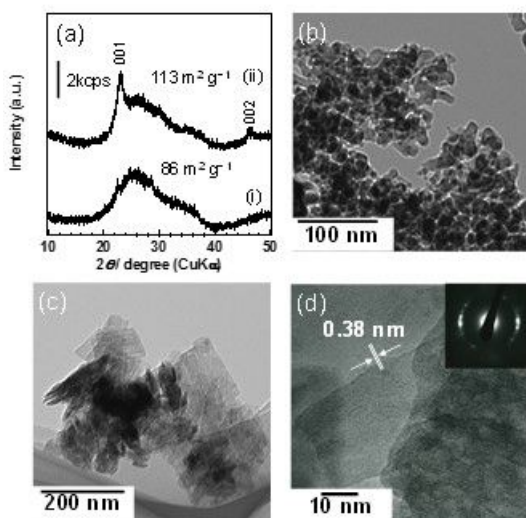


Fig. 2 (a) XRD patterns of NbOH-773 (i) and NbEG-773 (ii). TEM images of NbOH-773 (b) and NbEG-773 (c and d).

進行し、NbEG-1073はNbOH-1073とほぼ同じ形態を有していた。

各焼成温度で得られた酸化ニオブの比表面積においても、ソルボサーマル法を経由することにより市販品から合成した場合に比べて高い比表面積を持つ酸化ニオブが合成できることが認められた。しかし、1073 Kの試料については比表面積の差はなくなった。これは、高温焼成による焼結の進行により酸化ニオブがほぼ同じ形態を有していた事実と一致する。

各温度で焼成した酸化ニオブのベンズアルデヒドの初期生成速度をFig. 3に示す。ソルボサーマル合成した触媒は、吸着種励起を用いたベンジルアルコールの光酸化において、含水ニオブ酸から合成したものに比べ高い活性を示した。また、光酸化活性は基質の吸着量に正の相関を示した。広い焼成温度域で、活性が基質の吸着量に対して1次に増加することから、本反応では、比表面積の増大による吸着種量の増加が支配的な因子であることを見出した。一方、無定形成物の試料は高い比表面積を持つにも関わらず、低活性であった。これは、酸化ニオブの非晶質表面は結晶化した表面に比べて水による被毒効果が強く、基質の吸着が阻害されるために光酸化活性が低下することに由来することを明らかにした。ソルボサーマル合成した酸化ニオブは高い結晶性と比表面積を有しているため、高い選択光酸化能を示したものと結論した。

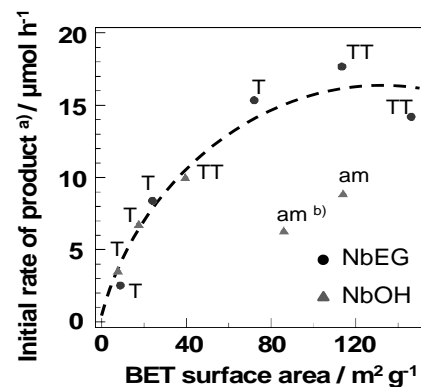


Fig. 3 The initial rate of benzaldehyde production vs BET surface area. The abbreviations are as follows; am, amorphous phase; TT, TT-Nb₂O₅; T, T-Nb₂O₅.

(2) 真空加熱処理を施した酸化ニオブ上でのシクロヘキセンの光酸化

前述したように、酸化ニオブを用いた可視光照射下による光酸化はアルコールやアミン類においてのみ進行する。しかし、炭化水素類では紫外線照射下でしか酸化が進行しない。これは電子豊富なヘテロ元素種を持たない炭化水素類は、Nb₂O₅上で可視光領域に吸着種励起を起こさないためである。

と考えられる．そこで本研究では， Nb_2O_5 に真空加熱処理を施すことで基質との相互作用を強め，吸着種励起を利用した可視光照射下での炭化水素類の光酸化を検討した．

NbOH-773 を 673 K で真空加熱処理した酸化ニオブを用いて可視光照射下でのシクロヘキサンの光酸化を行ったところ，2-cyclohexene-1-one，2-cyclohexene-1-ol および 1,2-epoxycyclohexane が照射時間に従い継続的に生成した．アリル位が酸化された 2-cyclohexene-1-one が主生成物であった．これら 3 種の酸化生成物の合計量を触媒の光酸化活性の評価に用い，真空加熱処理の温度が触媒活性に与える影響を検討した．触媒の結晶性や比表面積，細孔構造は前処理によりほぼ変化しないにも関わらず，酸化活性は処理温度の上昇により大幅に向上し， 673 K での処理において最大活性を示した．一方， 673 K 以上の温度で処理した場合，活性は低下した．光照射のみや暗中で触媒を撈拌しただけでは，シクロヘキサンの酸化はほとんど進行しないことから (Fig. 4)，本反応は光触媒的に進行していると考えられる．また，酸素雰囲気下， 673 K において 1 時間酸化処理を施した触媒では，光酸化活性の向上は見られなかった．これらの結果は，真空加熱処理が酸化ニオブ上でのシクロヘキサンの光酸化活性向上に寄与していることを示唆している．

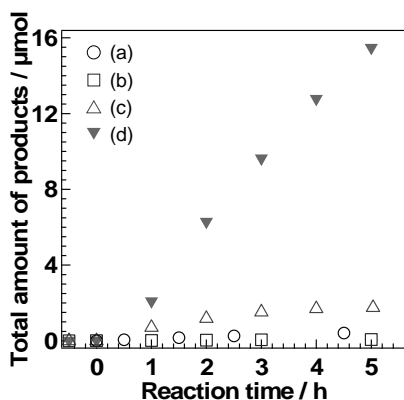


Fig. 4 Oxidation of cyclohexene: on vacuum-heat treated Nb_2O_5 at 673 K (a); without catalyst (b); on Nb_2O_5 oxidized under oxygen atmosphere (50 Torr) for 1 h after vacuum treatment at 673 K (c), and on Nb_2O_5 vacuum-heat treated at 673 K (d). (a and b) carried out under the reaction condition without photo-irradiation, and (c and d) the reaction condition under photo-irradiation.

シクロヘキセン吸着後の試料に対する UV-Vis スペクトルならびに FT-IR スペクトルを Fig. 5 と Fig. 6 に示す．室温で真空排気した酸化ニオブにシクロヘキセンを導入した場合，UV-Vis スペクトルの変化はほとんど観察されなかった．一方， 673 K で真空加熱処理した試料にシクロヘキセンを吸着させると，酸化ニオブの吸収端より長波長側

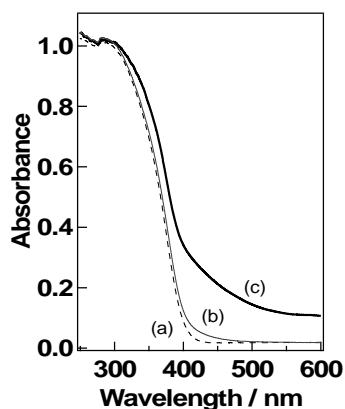


Fig. 5 UV-Vis spectra of as-synthesized Nb_2O_5 (a) and Nb_2O_5 after cyclohexene adsorption (b and c). Nb_2O_5 was treated under vacuum condition at r.t. (b) and at 673 K (c).

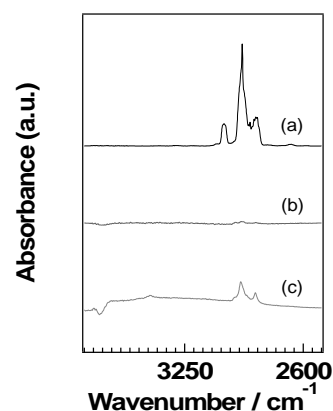


Fig. 6 IR spectra of cyclohexene in gas phase (a) and on Nb_2O_5 (b and c). Nb_2O_5 was treated under vacuum condition at r.t. (b) and at 673 K (c).

の可視光域に新たな光吸収が生じることを見出した．また，シクロヘキセン吸着後の試料の IR スペクトルにおいても，シクロヘキセン由来の吸着種が生成していることを確認した．UV-Vis スペクトルで確認された可視光域での新たな光吸収は，シクロヘキセンの吸着種に由来しているものと考えられる．

各波長におけるシクロヘキセンの光酸化反応に対する見かけの量子収率を測定した．得られた作用スペクトルは明らかに酸化ニオブの吸収端より長波長側にピークを持ち，その形状はシクロヘキセンの吸着により生じた光吸収とよく一致した．このことから，吸着種励起型の光酸化反応が進行していると結論した．

[引用文献]

- 1) T.X.T. Sayle, S.C. Parker, C.R.A. Catlow, *Surf. Sci.*, **316**, 329 (1994).
- 2) G. Demazeau, *J. Mater. Chem.*, **9**, 15 (1999).
- 3) 細川三郎, *触媒*, **56**, 8 (2014).

- 4) M. Inoue, M. Kimura, T. Inui, *Chem. Mater.*, **12**, 55 (2000).
- 5) T. Shishido, T. Miyatake, K. Teramura, Y. Hitomi, H. Yamashita, T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 18713 (2009).
- 6) K. Tamai, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Shishido, T. Tanaka, *Appl. Catal. B: Environmental*, **182**, 469 (2016).
- 7) M. Inoue, Y. Kondo, T. Inui, *Inorg. Chem.*, **27**, 215 (1988).
- 8) S. Kikkawa, F. Kanamaru, M. Koizumi, *Inorg. Chem.*, **19**, 259 (1980).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

K. Tamai, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Shishido, T. Tanaka, Synthesis of Niobium Oxide Nanoparticles with Plate Morphology Utilizing Solvothermal Reaction and Their Performances for Selective Photooxidation, *Appl. Catal. B: Environmental*, 査読有, 182, 2016, 469-475.

DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.10.003

〔学会発表〕(計10件)

玉井和樹, 細川三郎, 寺村謙太郎, 穴戸哲也, 田中庸裕「ソルボサーマル合成した酸化ニオブナノ結晶による選択光酸化」, 第33回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 2014年7月18日, 東京都, 東京理科大学

細川三郎, 玉井和樹, 寺村謙太郎, 穴戸哲也, 田中庸裕「ソルボサーマル合成した酸化ニオブナノ結晶による選択光酸化」, 日本セラミック協会第27回秋季シンポジウム, 2014年9月10日, 鹿児島県, 鹿児島大学

玉井和樹, 細川三郎, 寺村謙太郎, 穴戸哲也, 田中庸裕「ソルボサーマル法によるニオブ酸化物ナノ結晶の合成とその触媒能」, 第114回触媒討論会, 2014年9月25-27日, 広島県, 広島大学

玉井和樹, 細川三郎, 寺村謙太郎, 田中庸裕「Synthesis of Niobium oxide by Solvothermal Method and its Selective Photooxidation Performance」, The 4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, 2014年10月26-29日, Bordeaux in France

細川三郎, 玉井和樹, 寺村謙太郎, 田中庸裕「ソルボサーマル法を利用した nb-Ti 系複合酸化物の合成とその選択光酸化性能」, セラミックス協会 2015 年年会, 2015 年 3 月 18-20 日, 岡山県, 岡山大学

玉井和樹, 細川三郎, 寺村謙太郎, 田中庸裕「酸化ニオブを用いた可視光照射下でのシクロヘキサンの選択光酸化」, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26-28日, 千葉県, 日本大学

玉井和樹, 村上和歩, 細川三郎, 寺村謙

太郎, 田中庸裕「表面修飾を施した酸化ニオブを用いた炭化水素類の選択光酸化」, 第48回酸化反応討論会, 2015年10月23-24日, 京都府, 同志社大学

細川三郎, 玉井和樹, 寺村謙太郎, 田中庸裕「Selective Photooxidation over Niobium Oxide Nanoparticles Synthesized by Solvothermal Method」, 5th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, 2016年1月17-20日, Tainan in Taiwan

村上和歩, 玉井和樹, 細川三郎, 寺村謙太郎, 田中庸裕「Nb₂O₅を用いた可視光照射下での炭化水素類の選択光酸化」, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月24-27日, 京都府, 同志社大学

玉井和樹, 村上和歩, 細川三郎, 寺村謙太郎, 田中庸裕「Nb₂O₅上での吸着種励起を用いた炭化水素類の選択光酸化の機構解析」, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月24-27日, 京都府, 同志社大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究代表者

細川三郎 (HOSOKAWA, Saburo)

京都大学・実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット・特定准教授

研究者番号: 90456806