

# 光エコマテリアルの創製

## - 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 -



研究ノート

山下 弘巳\*

Design of Photofunctional Ecomaterials Using Nanoporous Materials

Key Words : Photocatalyst, Nano-metal, Photofunctional ecomaterials, Zeolite, Mesoporous silica

### 1. はじめに

喜ばしいことに昨年は多くの日本人がノーベル賞に輝きました。これまで多数のノーベル賞受賞者が研究対象にした分野として触媒があります。空中窒素固定を実現し「空気からパンを作った人」であるハーバー・ボッシュや衣服やプラスチック原料の高分子を作る重合触媒を開発したチーグラール・ナッタは有名です。最近でも、導電性高分子(2000年)、不斉合成(2001年)、メタセシス有機合成(2005年)、固体表面反応解析(2007年)を研究対象としたノーベル賞に触媒が大きく関係します。これらの成果は触媒が人類の進歩と繁栄に大きく貢献していることを示しています。触媒は、化学反応を促進し、多くの製品を作る工程を効率よく進めるものです。また、自動車用排ガス浄化触媒のように環境対策技術としても重要な役割を担っています。さらに、既存の産業や環境技術のみならず、燃料電池、太陽光をエネルギー源とした次世代のエネルギー開発分野でも、有効な触媒の開発が成否の鍵を握っています。すなわち、触媒は環境・エネルギー・バイオなどの先端分野から日々の生活に密着した分野において、大車輪の活躍をしています。

しかし従来の触媒開発は、経験を元にした言わば行き当たりばったり式のクッキングケミストリー的な手法でした。これに対して、昨今では、ナノテク

ノロジーの発展に伴い、これまで困難とされてきた分子・原子レベルでナノ構造制御された触媒の開発が著しく進展しています。このような新しい触媒開発の潮流の中で、われわれの研究室ではナノサイズで構造規定された細孔空間を有するゼオライトやメソポーラスシリカなどのナノ多孔体を触媒材料として注目しています。ゼオライトは0.5~1.5 nmの規則ミクロ細孔を有するシリカベースの結晶であり、メソポーラスシリカは2~8 nmの規則メソ細孔を有する材料であります(図1)。いずれも原子・分子サイズで構造制御できる新しい触媒材料として、あるいは触媒反応を起こすミクロ反応場を提供する材料として利用が期待できます。ここではナノ多孔体の規則細孔空間や骨格構造を積極的に利用した新しい光エコマテリアル(光触媒、界面光機能材料、ナノ触媒)の開発について紹介します。

### 2. 半導体型光触媒とシングルサイト光触媒

ゼオライトやメソポーラスシリカの多くは、光触媒反応に必要な波長の光(~200 nm以上)を吸収することがなく、光化学的に不活性な表面反応場を提供します。すなわち、これらの多孔質体は規定されたミクロ分子環境場を提供し光を透過する透明な分子反応容器(ホスト)としての役割を發揮します。ゼオライトやメソポーラスシリカの細孔内に酸化チタンを構築すれば、細孔空間より小さな超微粒子(数nm)として存在し、量子サイズ効果を発現する高活性光触媒になります。一方、ゼオライトやメソポーラスの合成段階に酸化チタン種などを導入することで、骨格に孤立状態で組み込むことができます。これら“シングルサイト光触媒”は孤立した四配位構造を持ち、六配位のバルク構造を有する半導体光触媒とは異なった局所構造を有します。バルク半導体光触媒では、UV光照射により生成する電子と正



\*Hiromi YAMASHITA

1959年12月生  
京都大学・大学院工学研究科・石油化学専攻(1987年)  
現在、大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 教授 博士(工学) 触媒化学  
TEL : 06-6879-7457  
FAX : 06-6879-7457  
E-mail : yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

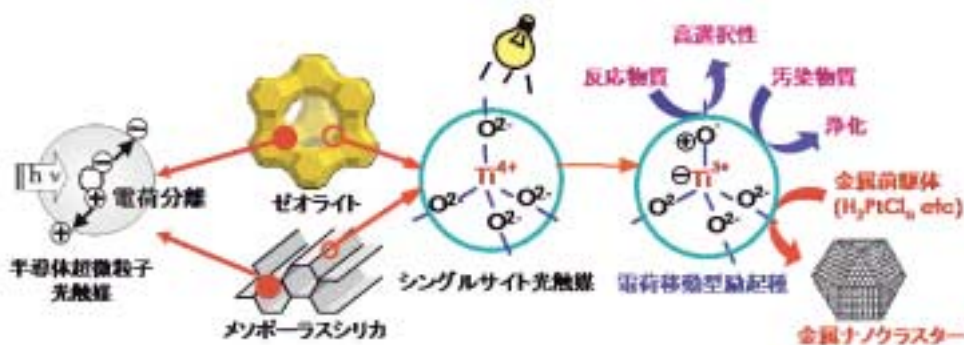


図1. ナノ細孔に固定化した半導体超微粒子光触媒と骨格に組み込んだシングルサイト光触媒.

孔はそれぞれ空間的に離れて別々の表面サイトで光触媒反応に寄与するのに対し、ゼオライト細孔内に構築したこれら孤立四配位構造のシングルサイト光触媒では、UV 光照射により ( $Ti^{3+} - O\cdot$ ) などの電荷移動型励起種が形成し、電子トラップサイト ( $Ti^{3+}$ ) と正孔トラップサイト ( $O\cdot$ ) が隣接した共存状態で反応に関与するため、半導体光触媒とは異なった新規な光触媒反応性を示すことができます (図1)。

### 3. シングルサイト光触媒の特異反応性

NO を  $N_2$  と  $O_2$  に分解無害化 (大気・空気の浄化):  $TiO_2$  半導体光触媒を用いる窒素酸化物 ( $NO_x$ ) の直接分解反応では、酸素の存在しない還元雰囲気では、NO からは  $N_2O$  と微量の  $N_2$  が生成します。一方、ゼオライトやメソポーラスシリカの細孔内や骨格内に組み込んだシングルサイト光触媒では、NO の光触媒分解で高選択的に  $N_2$  を生成します。NO の分解による  $N_2$  生成の選択性は酸化チタン種分散性と局所構造に大きく依存し変化します。

二酸化炭素と水からのメタノール合成 (人工光合成): 二酸化炭素の水による還元固定化はエネルギー貯蓄型の up hill 反応であり、反応進行が困難です。水熱合成法で四配位酸化チタン種をゼオライト骨格に組み込んだ Ti 含有ゼオライト (TS-1)、Ti 含有メソポーラスシリカ光触媒 (Ti-MCM-41、Ti-MCM-48) などのシングルサイト光触媒は二酸化炭素の水による光触媒還元反応においてメタノール生成に高い活性を示します。さらにミクロ孔の Ti 含有ゼオライトよりメソ孔の Ti 含有メソポーラスシリカでは反応基質の拡散が起こりやすく、光触媒活性は高くなります (図2)。

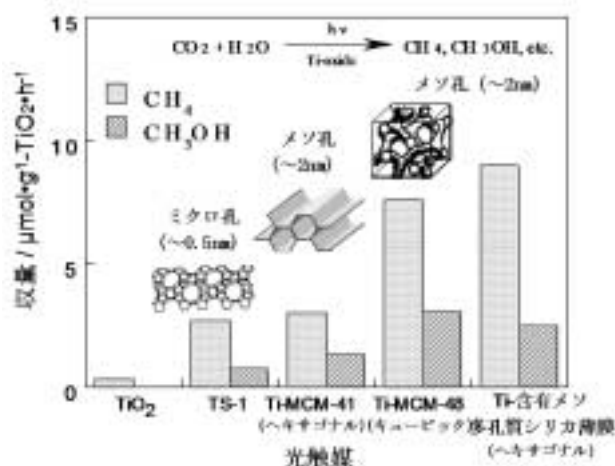


図2. シングルサイト光触媒上での人工光合成.

### 4. 光触媒 / 疎水性多孔質材料による汚染物質の濃縮分解 (汚染水の浄化)

酸化チタン光触媒を利用すれば有害有機物質を  $CO_2$  と  $H_2O$  に酸化分解できますが、環境内の希薄な汚染物質を濃縮できる吸着剤と光触媒の組み合わせは有効であります。一方、親水性を示すゼオライトやメソポーラスシリカに F ドープすることで細孔表面を疎水性に改質することができます。これら疎水性ゼオライト・メソポーラスシリカに光触媒を固定化することで、水中に希薄に存在する環境ホルモンやダイオキシンなどの有機有害物質を効率よく濃縮分解することが可能となります (図3)。

### 5. 可視光応答型シングルサイト光触媒の開発

四配位酸化チタン種 (シングルサイト光触媒) は ~250 nm の紫外線しか吸収できず、太陽光や人工光に含まれる可視光を利用することはできません。

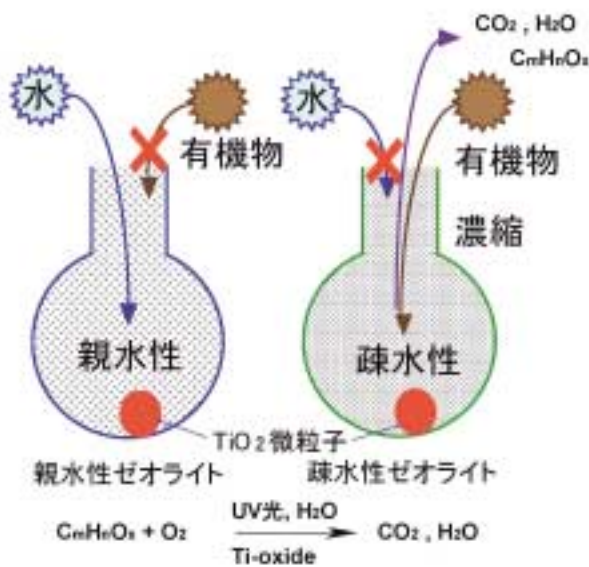


図3. 疎水性ゼオライトを利用する水中有機化合物の選択吸着濃縮と光触媒酸化分解反応.

クリーンで無尽蔵な光エネルギー利用の観点からも可視光照射により機能する光触媒の開発は切望されています。Ti含有ゼオライトやメソポーラスシリカ上にCrイオン種を紫外線照射下での光析出法で四配位酸化チタンと相互作用を有した状態で固定化することにより、四配位酸化クロムと四配位酸化チタンからなる可視光応答性のあるバイナリ酸化物クラスター光触媒を構築することができます。可視光照射下でNO<sub>x</sub>分解やオレフィンの光エポキシ反応にユニークな活性・選択性を示します(図4)。

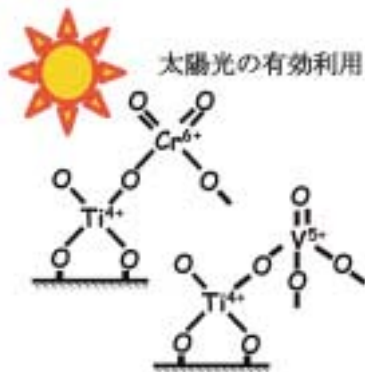


図4. 可視光応答型バイナリ酸化物クラスター光触媒.

6. シングルサイト光触媒を組み込んだ表面超親水性薄膜の調製  
通常、メソポーラスシリカは白色の粉体ですが、

薄膜化すると無色透明となり、新規な光触媒および界面光機能材料としての応用が広がります。Si源とTi源のアルコキシドと界面活性剤の混合ゾルを石英基板上にスピコートし、焼成することで、透明なTi含有メソポーラスシリカ薄膜が得られます。このように薄膜化することで、液相や気相との分離が容易となり、光透過性が良く光利用効率の向上が期待できます。これらTi含有メソポーラスシリカ薄膜は光触媒反応だけでなくユニークな表面特性を示します。紫外光照射前でも高い親水性を示し、光照射後さらに接触角が低くなり光誘起超親水性の発現が観察されます(図5)。暗中でも超親水性を示すユニークな界面材料としてセルフクリーニングや防曇材として各方面で応用されています。



図5. Ti含有メソポーラスシリカ薄膜(透明)の写真と紫外光照射前後の水の接触角.

7. シングルサイト光触媒を利用するナノメタルの調製

PdやPtなどのナノサイズ金属は、医薬品などの合成に用いられている実用性の高い触媒であり、粒子径の均一な単分散ナノ金属合成のため、種々な工夫がなされています。Ti含有ゼオライトやTi含有メソポーラスシリカなどのシングルサイト光触媒を担体に用い、触媒調製過程で紫外光を照射して光励起したTi種上に金属種を固定化させる光析出法(Photo Assisted Deposition: PAD法)は、ナノ金属触媒調製の強力な手段となります(図1)。シングルサイト光触媒とPAD法を利用して調製したPtナノメタルは環境浄化やエネルギー変換触媒として、Pdナノメタルは水素酸素からの過酸化水素の直接合成や選択酸化反応などのグリーンケミストリー触

媒として有用です。PAD 法は、他の金属種への応用も可能であり、Ag ナノメタルや PdAu ナノ合金の固定化に成功し、プラスモン誘起強発光体の開発などに応用しています。

#### 8. 磁性ナノ粒子を内包したシングルサイト光触媒の調製

容易に触媒を利用回収できるように、シングルサイト触媒である Ti 含有メソポーラスシリカと酸化鉄磁性ナノ粒子のハイブリッド触媒を開発しています。また、熱分解法で合成した FePt 磁性ナノ粒子の表面修飾を利用し配位子交換することで、Ti 含有シリカ層で被覆したコア-シェル型触媒も合成しています。これらの触媒はともに液相での過酸化水素を用いた選択酸化反応に高い活性を示し、反応後は磁石により即座に分離回収でき、活性の低下なく再使用が可能です(図6)。



図6. 磁性ナノ粒子を内包したシングルサイト光触媒の調製.

#### 9. 規定マイクロ細孔に構築した金属錯体光触媒

規定空間に内包されたゲスト分子は、液相や気相の均一分散系とは異なった光化学過程が期待されます。ゼオライトのマイクロ細孔内で光応答性金属錯体をいわゆる ship-in-bottle 法により合成し新規な光触媒としての利用を検討しています。細孔内にイオン半径の異なる各種の金属カチオンを共存させ金属錯体の局所構造と反応空間に強い影響を与えること

で、可視光照射下でも選択反応を促進できる新しい光触媒システムを構築しています(図7)。

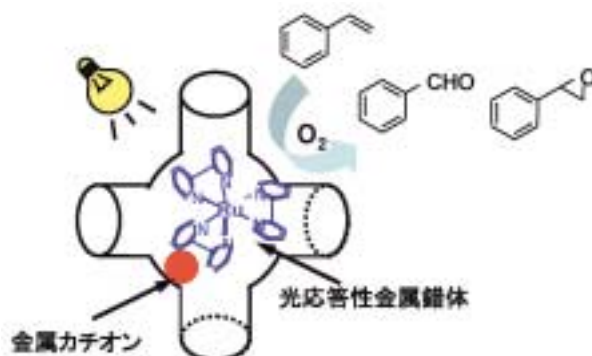


図7. ミクロ空間内での金属錯体光触媒の構築.

#### 10. おわりに

現在、光触媒・界面光機能材料・環境触媒・ナノ触媒などのエコマテリアルの材料設計を中心として、クリーンエネルギーの開発、省エネプロセスでの環境浄化・快適生活空間の実現に向けての基礎・応用研究を展開しています。ここでは、ゼオライトやメソポーラスシリカなどの多孔質シリカ骨格内に組み込んだシングルサイト光触媒を利用した新規な光エコマテリアルの開発を紹介しました。今後も、新規材料の開発において、構造規制されたユニークな材料を利用し、放射光による構造解析や量子化学計算などの支援により、原子・分子レベルからデザインしていくことの必要性はますます高まると考えます。

#### 参考文献:

- 1) H. Yamashita, K. Mori, *Chem. Lett. (Highlight review)*, **36**, 348 (2007).
- 2) 森, 山下, *化学工業*, **58**, 517 (2007).
- 3) H. Yamashita, K. Mori, S. Shironita, Y. Horiuchi, *Catal. Surv. Asia*, **12**, 88 (2008).
- 4) H. Yamashita, Y. Miura, K. Mori, S. Shironita, Y. Masui, T. Ohmichi, *Pure Appl. Chem.*, **79**, 2095 (2007).
- 5) S. Shironita, K. Mori, T. Shimizu, T. Ohmichi, H. Yamashita, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 7604 (2008).
- 6) K. Mori, K. Kagohara, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2593 (2008).
- 7) H. Yamashita, Y. Horiuchi, S. Imaoka, S. Nishio,

- K. Mori, *Catal. Today*, **132**, 146 (2008).
- 8) H. Yamashita, S. Nishio, S. Imaoka, M. Shimada, K. Mori, *Top. Catal.*, **47**, 116 (2008).
- 9) Y. Horiuchi, K. Mori, N. Nishiyama, H. Yamashita, *Chem. Lett.*, **37**, 748 (2008).
- 10) Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Commun.*, 4783 (2008).
- 11) S. Yuan, Q. Sheng, J. Zhang, H. Yamashita, S. He, *Microp. Mesop. Mat.*, **110**, 501 (2008).
- 12) K. Mori, Y. Kondo, S. Morimoto, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 397 (2008).
- 13) K. Mori, K. Sugihara, Y. Kondo, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16478 (2008).
- 14) K. Mori, M. Kawashima, K. Kagohara, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19449 (2008).
- 15) Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1552 (2009).

