シングルサイト光触媒を利用する Pt および Pd ナノ粒子 触媒の新規調製と効率的利用技術の開発

森 浩亮¹ 白仁田沙代子^{1,*} 三浦祐生^{1,*} 清水俊晶^{1,*} 三村直樹^{1,*}
島田 真^{1,*} 坂田孝夫² 森 博太郎² 大道徹太郎¹ 山下弘巳¹

¹大阪大学大学院工学研究科, マテリアル生産科学専攻

²大阪大学超高压電子顕微鏡センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 10 (2007), pp. 840-844

Special Issue on Emergent Researches for Substitution to and Effective Usage of Rare and Scarce Metals

© 2007 The Japan Institute of Metals

Efficient Catalytic Application of Nano-Sized Pt and Pd Metals Synthesized Using a Photo-Assisted Deposition on Single-Site Photocatalyst

Kohsuke Mori¹, Sayoko Shironita^{1,*}, Yuki Miura^{1,*}, Toshiaki Shimizu^{1,*}, Naoki Mimura^{1,*},
Makoto Shimada^{1,*}, Takao Sakata², Hirotarō Mori², Tetsutaro Ohmichi¹ and Hiromi Yamashita¹

¹Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871

²Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy Osaka University, Ibaraki 567-0047

Nano-sized metal particles (Pt and Pd) can be fabricated under UV-light irradiation using a photo-assisted deposition (PAD-SP) method on the single-site photocatalyst. The nano-sized metals were deposited directly on the photo-excited tetrahedrally coordinated titanium oxide moieties within the frameworks. Characterization by X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS) and Transmission Electron Microscope (TEM) analysis revealed that the size of metal particles depends on the preparation methods and that the metal particles with the smaller size were formed on the photo-deposited catalysts compared to the conventionally prepared impregnated catalysts. These nano-sized metal catalysts are useful as efficient catalysts for the various reactions such as the oxidation of CO and the direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ under an aqueous condition. The direct interaction between the precursor species of the nano-sized metal and the photo-excited tetra-titanium-oxide realized by the PAD-SP method has possibility to design the unique and active nano-sized metal catalysts.

(Received April 26, 2007; Accepted July 20, 2007)

Keywords: nano-sized metal catalyst, photo-assisted deposition, single-site photocatalyst, palladium, platinum

1. 緒 言

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(1~50 nm)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、電気・磁性的性質が期待されることから、ナノテクノロジーの根幹をなす素材として有望視されている。特に、Pd や Pt などの金属は医薬品や農薬などの合成、自動車排ガス処理など社会的にも重要な反応にきわめて有効な触媒であり、希少元素でありながらも最も多用されている触媒元素である。したがってその使用量の大幅削減を目指し、高活性かつ均一な単分散金属ナノ粒子触媒合成のため、種々な工夫がなされている¹⁻³⁾。従来法では、含浸・乾燥・焼成と単純プロセスでの触媒調製が主流であり、その進歩に限界がある。金属粒子サイズを制御できる新しい担持法の開発は活性な金属触媒を設計する上で不可欠である。

一方、Ti 含有メソポーラスシリカ(Ti-HMS)や Ti 含有ゼオライト(TS-1)などのシングルサイト光触媒は特異な局所構造と光触媒特性から注目を集めている⁴⁻¹¹⁾。骨格内に組み込んだ四配位酸化チタン種などの遷移金属酸化物種の光触媒作用により、空気・水中に希薄に拡散した汚染物質の吸着濃縮および清浄化(NO_x, 有害有機物質などの分解)、人工光合成型反応(CO₂ 固定)や選択酸化反応(光エポキシ化)などが高効率・高選択的に進行する。また、二酸化チタンなどのバルク半導体触媒では、紫外光照射により電子と正孔はそれぞれ空間的に離れたサイトで光触媒反応に寄与するのに対し、シングルサイト光触媒では、紫外光照射により(Ti³⁺-O⁻)などの電荷移動型励起種が形成し、電子トラップサイト(Ti³⁺)と正孔トラップサイト(O⁻)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光触媒反応性を示す。本研究では、「光触媒を利用するものづくり」を目指して、光触媒を反応ではなく触媒調製に用いた。すなわち、金属ナノ粒子の新たな担持法として、シングルサイト光触媒に紫外光を照射することによりシリカ骨格内の孤立 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

* 大阪大学大学院生(Graduate Student, Osaka University)

Fig. 1 The formation of charge transfer excited state with tetrahedrally coordinated metal oxide moieties by UV light absorption and their application to synthesize of nano-sized metal catalysts.

に固定化担持する光析出法 (PAD-SP: Photo-assisted Deposition on Single-site Photocatalyst) を用いた (Fig. 1). 光触媒活性の向上を目的とし, 二酸化チタン粉末などの半導体光触媒上に Pt などの助触媒を担持する手法はあるが, 本研究は, シングルサイト光触媒のユニークな構造と反応性を利用した全く新しい金属触媒調製の試みである. PAD-SP 法により, 金属ナノ粒子を高分散に Ti-HMS や TS-1 に担持し, 粒径を制御することにより, 高活性金属触媒の開発を目指した.

2. 実験

2.1 触媒調製

シングルサイト光触媒である Ti 含有メソポーラスシリカ (Ti-HMS, Si/Ti=100) は, Si 源としてテトラエトキシシラン (TEOS), Ti 源としてテトライソプロピルオルソチタネート (TPOT), 構造規制剤としてドデシルアミンを用いた文献記載の方法で調製した⁴⁻⁷. Ti 含有ゼオライト (TS-1, Si/Ti=60) は Si 源として TEOS, Ti 源として TPOT, 構造規制剤としてテトラプロピルアンモニウムハイドロキシド (TPAOH) から合成した^{9,10}. TS-1, Ti-HMS を担体として PAD-SP 法, 含浸法の 2 種類の方法で Pd (1.4 mass%), Pt (1.0 mass%) を担持した. PAD-SP 法では, シングルサイト光触媒と前駆体 (PdCl_2 , H_2PtCl_6) 水溶液の混合物を石英製セルに入れ, 295 K で高圧水銀灯により紫外光照射した. 含浸法では, シングルサイト光触媒と前駆体水溶液の混合物を減圧下で攪拌しながら温浸 (50°C) し溶媒を蒸発させた. 金属固定化後 383 K で乾燥し, 水素 ($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) により 473 K で 1 時間還元した. Pd K-殻 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定は大型放射光施設 (SPring-8, BL01B1) にて, Ti K-吸収端および Pt の L_3 -殻 XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構 (KEK-PF, BL7C) で蛍光法により測定した.

2.2 触媒反応

CO 酸化反応は, Pt 担持触媒 (Pt/Ti-HMS, 0.1 g) を用い固定床流通型反応装置にて行った. 反応ガスは空気希釈した 1.0% CO を用い, 総流量 $33 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ にて行った. CO の転化率はガスクロマトグラフィーにて測定した.

過酸化水素合成反応はガラス製反応器に, Pd 担持触媒

Fig. 2 XRD patterns of (a) Ti-containing mesoporous silica (Ti-HMS) and (b) PAD-Pt/Ti-HMS.

(Pd/TS-1, 0.1 g) と 0.01 M HCl (50 mL) を懸濁し, 水素と酸素の 1 : 1 混合ガスを $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ の速度でバブリングして室温にて行った. 生成した過酸化水素は過マンガン酸カリウム滴定により定量した.

フェノールの酸化反応は, Pd 担持触媒 (Pd/TS-1, 0.1 g), フェノール (0.1 g) を溶媒 (15 mL) に導入し, 水素と酸素の 1 : 1 混合ガスを $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ で供給して 343 K にて行った. 生成物はガスクロマトグラフィーにて定量した.

3. 結果と考察

3.1 Ti-HMS 担体への Pt 固定化

Ti-HMS の XRD 測定の結果より $2\theta = 2 \sim 3^\circ$ の低角度域で一本のピークが観測され, 細孔構造が規則的に配列していることがわかる (Fig. 2(a)). このピークは $d = 100$ 面に由来し, 細孔がヘキサゴナル構造をもつことを示す. BET 比表面積は $921 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり, 平均細孔径は 5.2 nm であった. 紫外-可視吸収スペクトル測定では, 220–270 nm の短波長域に孤立酸化チタン種による吸収を示した. Ti K-殻の X 線吸収端近傍微細構造 (XANES) スペクトルでは, 4980 eV 付近に一本の鋭く強いプリエッジピークが観測できた. 広域 X 線微細構造 (EXAFS) のフーリエ変換像 (FT) では, Ti-O 由来のピークのみが確認され, メソポーラスシリカ骨格内に組み込まれた酸化チタン種が孤立した四配位状態で存在していることが示された.

シングルサイト光触媒を利用した光析出法 (PAD-SP) により Pt を Ti-HMS に担持することができた (PAD-Pt/Ti-HMS). 紫外光照射下で Ti を含まないメソポーラスシリカを担体に用いた場合, Ti-HMS を担体として光照射をしない場合では Pt は固定化されなかった. つまり, 紫外光照射により形成された四配位電荷移動型励起種 ($\text{Ti}^{3+} - \text{O}^-$) との相互作用により Pt 種が担持されたといえる.

Pt 固定化後の PAD-Pt/Ti-HMS の XRD パターンを Fig. 2(b) に示す. 固定化前と変わらず $2\theta = 2 \sim 3^\circ$ に, 規則性ヘキサゴナル細孔構造由来のピークが確認された. また, BET

比表面積も $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上と高く, Pt 種は高分散状態で存在していると言える. Pt L_3 -殻 EXAFS 解析において $0.2\text{--}0.3 \text{ nm}$ 付近に金属 Pt の Pt-Pt 結合に由来するピークが見られた. また, 比較として調製した含浸法のものに比べ (imp-Pt/Ti-HMS), Pt-Pt のピークが小さくなっていることから, PAD-SP 法で担持した Pt は小さくかつ高分散担持されていることを示している. 実際, TEM 像からも 4 nm 程度の均一な Pt ナノ粒子の生成が確認された. 一方, 含浸法で調製した触媒は, $2\text{--}20 \text{ nm}$ と広い粒径分布をもち分散性の低い Pt メタルの生成が示唆された. これは FT-EXAFS の 0.25 nm 付近にみられる Pt-Pt 結合由来ピーク強度が増加した結果を支持するものである. Table 1 に CO パルス吸着実験の結果を示す. PAD-Pt/Ti-HMS では, Pt 粒子の分散度, 表面積ともに高く, 平均粒子径は 4.7 nm であり TEM 結果とよく一致する. imp-Pt/Ti-HMS では, 平均粒子径が大きく, 分散性の低い Pt メタルの生成が確認された.

さらに, 本 PAD-SP 法は薄膜材料への応用も可能である. ゼルゲル法とスピコート法を組み合わせることにより, 規則配列した細孔内に孤立四配位 Ti 酸化物種を有する Ti 含有メソポーラスシリカ薄膜を石英基板上に合成できる^{6,7)}. PAD-SP 法により Pt 固定化後も薄膜は無色透明であり, 石英基板上に強固に固定化されている. TEM 像および, 粒径分布を Fig. 3 に示す. $2\text{--}4 \text{ nm}$ 程度の極めて分布

Table 1 Results of the pulsed CO adsorption measurement.

	Dispersion (%)	Surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average particle size (nm)
imp-Pt/Ti-HMS	3.7	9.1	30.7
PAD-Pt/Ti-HMS	24.3	59.9	4.7

Fig. 3 TEM image of Pt photo-deposited Ti-containing mesoporous silica (Pt/TMS) thin film and size distribution diagrams of the Pt nanoparticles.

の狭い均一な Pt ナノ粒子の存在が Ti 含有メソポーラスシリカ薄膜上に高分散に担持されていることが確認され, 平均粒子径は 2.4 nm であった. PAD-SP 法によりナノサイズ Pt 粒子の薄膜への固定化が可能であることが分かる.

3.2 CO 酸化反応

Pt 固定化触媒の活性を CO 酸化反応にて評価した. 本反応は, 貴金属触媒存在下で促進され, 特に Pt 触媒が有効であることが知られている. 結果を Fig. 4 に示す. PAD-Pt/Ti-HMS を用いた方が, 低温 (126°C) にて CO の除去率が 100% に達した. 一方, 含浸法で調製した imp-Pt/Ti-HMS では, 反応を完結させるために高い反応温度を必要とする. つまり, 本 CO 酸化反応 ($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) において Pt 粒子の粒径および分散度が大きな影響を及ぼしているといえる.

3.3 TS-1 担体への Pd 固定化

合成した Ti 含有ゼオライト (TS-1) の UV-vis, Ti K-吸収端 XAFS の結果から, Ti 種がゼオライトのシリカ骨格内に孤立四配位構造で組み込まれていることが確認できた⁹⁻¹⁰⁾. XRD パターンは, MFI 構造をもったシリケートゼオライトと一致し (Fig. 5(a) and (b)), BET 比表面積は $263 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ である. 同様に, この TS-1 を担体として PAD-SP 法を応用すれば, Pd を高分散に固定化担持できる. Pd 固定化後も XRD パターン (Fig. 5(b)), 表面積に変化はなく, Pd 種は高分散な状態で存在していることが示唆される. PAD-Pd/TS-1 および含浸法により調製した imp-Pd/TS-1 の, 水素還元後の Pd K-殻 XANES 領域のスペクトルはともに, PdO のものとは異なり, 金属 Pd と類似していた. Pd K 殻 EXAFS のフーリエ変換像を Fig. 6 に示す. $0.2\text{--}0.3 \text{ nm}$ 付近に金属 Pd の Pd-Pd に由来するピークが見られることか

Fig. 4 Oxidation of CO using (a) PAD-Pt/Ti-HMS and (b) imp-Pt/Ti-HMS.

ら, TS-1 に担持した Pd は金属ナノ粒子として存在していることがわかる. さらに, 含浸法の, 金属 Pd のピークに比べ, PAD-SP 法のピークが小さくなっている. これは, PAD-SP 法で担持した Pd が小さい粒子で高分散担持されていることを示している. カーブフィッティングの結果より, PAD-Pd/TS-1 では配位数 (CN), 原子間距離 (R) はそれぞれ 6.4, 0.275 nm であった. 一方, 金属 Pd では $CN=12$, $R=0.275$ nm であり, 極めて小さなナノサイズ Pd 粒子の生成が確認された.

Fig. 5 XRD patterns of (a) reference MFI silicate zeolite, (b) Ti-containing zeolite (TS-1), and (c) PAD-Pd/TS-1 after H_2 treatment at 473 K.

Fig. 6 The Fourier transforms of Pd K-edge EXAFS spectra for (a) PAD-Pd/TS-1 and (b) imp-Pd/TS-1 after H_2 treatment at 473 K, (c) Pd metal and (d) PdO.

Fig. 7(a) に示すように, PAD-Pd/TS-1 の TEM 像では約 2 nm 程度の均一な Pd 粒子の生成が確認された. 粒子径分布も狭く単分散な Pd ナノ粒子が得られた (標準偏差 $\sigma=0.65$ nm). 一方, imp-Pd/TS-1 では平均粒子径 11 nm であり, 分散性も低い (Fig. 7(b), $\sigma=3.8$ nm). 以上の結果から, Pt を固定化した時と同様に Pd 粒子径は調製法に大きく依存し, PAD-SP 法を用いることで含浸法に比べ小さくかつ均一な Pd ナノ粒子が生成することがわかった.

3.4 過酸化水素合成反応

過酸化水素 (H_2O_2) は, 分解生成物が水と酸素のみで, 環境に負荷を与えない酸化剤として, 今後製紙・化学業界で更なる需要の増加が予想される酸化剤である. 現在, アントラキノンを用いた自動酸化法で行われているが, 自動酸化法に代わる安価な製法として水素ガスと酸素ガスからの直接法が最も有望な手法として研究されており, Pd 触媒が高い活性を示すことが報告されている¹²⁻¹⁵⁾.

PAD-Pd/TS-1 を触媒とし, 液相で水素と酸素をバブリングすることにより, 過酸化水素を直接合成することができた (Fig. 8). Pd を担持していない TS-1 のみでは反応は進行しない. PAD-SP 法により Pd を高分散担持した触媒は, 含浸法で調製したものに比べ, 水素と酸素からの過酸化水素の直接合成能が二倍程度高いことが分かった. つまり, 過酸化水素生成において Pd 粒子サイズ・分散度が重要な因子であると考えられる. Pd 担持量を変化させると, 過酸化水素が生成するのに最適な担持量があることが分かった. これは,

Fig. 7 TEM image and size distribution diagrams of (a) PAD-Pd/TS-1 (b) imp-Pd/TS-1 catalysts after H_2 treatment at 473 K.

担持量が少ないと、十分な触媒活性が得られないため過酸化水素の生成量が少なく、一方、担持量が多くなると生成した過酸化水素の逐次的水素化反応により、選択性が低下したためと考えられる。

3.5 フェノール酸化反応

フェノールの酸化反応によって得られる二価フェノール(ハイドロキノン: HQ, ベンゾキノン: BQ, カテコール: CAT)は医薬品などの合成中間体として広く用いられており重要である¹⁶⁻¹⁸。Pd 粒子サイトによる過酸化水素生成、ゼ

オライト骨格内の孤立した Ti 種による逐次的な酸化反応を利用すると、水素と酸素から一段階でフェノールの酸化反応が可能となる。反応結果を Fig. 9 に示すが、PAD-Pd/TS-1 を用いた場合最も高い収率を得た。PAD-Pd/TS-1 の触媒活性は TS-1/H₂O₂ 系より高い。Pd サイトで生成した過酸化水素が隣接する Ti サイトと効率よく反応するためと考えられる。一方、含浸法調製の imp-Pd/TS-1 では低収率にとどまった。この反応系においても PAD-SP 法触媒の有用性を明らかにできた。

4. 結 言

シングルサイト光触媒と光析出法を応用する PAD-SP 法を用いることで、固定化する金属微粒子の粒径を制御できることを明らかにした。本手法は、一般的な含浸法を代替する新たな金属触媒の固定化法となる。また、紫外線の照射時間、波長を変えることで、形状・粒子径のナノオーダーでの精密制御が期待できる。簡便な本手法により、サイズ制御したナノサイズ Pt や Pd 触媒粒子を調製できることより、高価かつ希少元素である貴金属の使用量の大幅低減が可能となり、社会的経済効果は大きい。さらに、他の金属種および多種金属の同時固定化による合金の調製が可能であり、現在、Ag ナノ金属やナノ合金の固定化について検討している。

文 献

- 1) D. Astruc, F. Lu and J. R. Aranzas: *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**(2005) 7852.
- 2) K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani and K. Kaneda: *J. Am. Chem. Soc.* **126**(2004) 10657.
- 3) B. C. Gates: *Chem. Rev.* **95**(1995) 511.
- 4) H. Yamashita and K. Mori: *Chem. Lett.* **36**(2007) 348.
- 5) H. Yamashita and M. Anpo: *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **7**(2004) 471.
- 6) H. Yamashita, S. Nishio, I. Katayama, N. Nishiyama and H. Fujii: *Catal Today* **111**(2006) 254.
- 7) K. Mori, S. Imaoka, S. Nishio, Y. Nishiyama, N. Nishiyama and H. Yamashita: *Micropor. Mesopor. Mater.* **101**(2007) 288.
- 8) M. Anpo and J. M. Thomas: *Chem. Commun.* (2006) 3273.
- 9) K. Ikeue, H. Yamashita, T. Takewaki and M. Anpo: *J. Phys. Chem. B* **105**(2001) 8350.
- 10) H. Yamashita, K. Ikeue, T. Takewaki and M. Anpo: *Topics in Catal.* **18**(2002) 95.
- 11) H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Anpo, M. Hashimoto, C. Louis and M. Che: *J. Phys. Chem.* **100**(1996) 16041.
- 12) J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely and G. J. Hutchings: *J. Catal.* **236**(2005) 69.
- 13) T. Ishihara, Y. Ohmura, S. Yoshida, Y. Hata, H. Nishiguchi and Y. Takita: *Applied Catalysis A* **291**(2005) 215.
- 14) V. R. Choudhary, C. Samanta and T. V. Choudhary: *Applied Catalysis A* **308**(2006) 128.
- 15) P. Landon, P. J. Collier, A. F. Carley, D. Chadwick, A. J. Papworth, A. Burrows, C. J. Kiely and J. Hutchings: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**(2003) 1917.
- 16) R. Kumar, P. Mukherjee and A. Bhauik: *Catal. Today* **49**(1999) 185.
- 17) S. Kannan, A. Dubey and H. Knozinger: *J. Catal.* **231**(2005) 381.
- 18) J.-M. Tatibouet, E. Guelou and J. Fournier: *Topics in Catal.* **33**(2005) 225.

Fig. 8 The reaction time profiles of H₂O₂ formation on the PAD-Pd/TS-1 and imp-Pd/TS-1 catalysts in water with a flow of H₂ and O₂.

Fig. 9 The oxidation of phenol in a flow of H₂ and O₂.