多機能付与触媒の創製

森 浩 亮*

1. はじめに

現在の化学プロセスのおよそ85%に触媒が用いられており、我が国の産業界にとって触媒の果たしている役割は極めて大きい。産業規模も年々増加の一途をたどり、石油精製、石油化学製品製造用や自動車排ガス浄化用などの分野における出荷量は2005年に10万tの大会に初めて達し、出荷金額も300億円を超え、ここ数年急激な伸び率を示している⁽¹⁾。また、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水の完全分解といっ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る。

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・原子レベルで構造制御されたナノ構造触媒の開発が著しく進展している。目的とする反応に応じた活性金属種の電子状態、配位環境の精密制御はもとより、複数の機能を融合した『多機能付与触媒』が新領域を形成する新たな触媒として期待されている。それぞれの機能を最大限に発揮できるよう巧みに集積することで、異なるサイトの協同効果や、他の触媒系では成し得ない新機能の発現が期待できる。

本稿では、シングルサイト触媒をベースにした多機能付与触媒の設計・開発について述べる。シングルサイト触媒とは、ゼオライトやメソポーラスシリカの細孔や骨格に孤立状態で固定化された酸化Ti種のことをいい、従来のバルク半導体のTiO₂とはサイズ、配位構造、光励起状態などが全く異なり、人工光合成反応(二酸化炭素と水からのメタノール合成)、NO_x分解反応や分子状酸素を用いた光エポキシ化反応に高い活性・選択性を示す^{(2)~(4)}。ここでは、真に実用的なシングルサイト触媒の開発を目的とし磁性ナノ粒子と複合化した高機能性触媒、およびシングルサイト触媒の新たな利

用法の開拓について紹介する。

2. シングルサイト触媒と磁性ナノ粒子の複合化

微粉末のシングルサイト触媒を液相での触媒反応に用いた場合、反応後の分離・回収が極めて困難である。そこで磁性・規則性ナノ空間・触媒機能など個々の特徴を融合した多機能触媒として、 γ -Fe₂O₃を内包したTi含有メソポーラスシリカ触媒(γ -Fe₂O₃@ Ti-HMS)を開発した(図1)。本触媒は反応後、磁石分離により容易に回収できるため、操作性、安全性、経済性を兼ね備えた新規反応プロセスが構築できる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

FeCl₂とFeCl₃の1:2混合溶液にアンモニア水を加え酸化鉄磁性ナノ粒子の分散液を調製し、シリカ原料のテトラエチルオルトシリケート(TEOS)を加え、磁性ナノ粒子をシリカで被覆する。その後、TEOS、Ti源であるテトラエチルオルトタイタネート(TPOT)、所定の構造規制剤を加え、磁性粒子を内包したシリカ粒子表面にTi含有メソポーラスシリカを生成させ、723 Kにて焼成した。 γ -Fe₂O₃@ Ti-HMSのN₂吸脱着等温曲線は、ヒステリシスを示さずメソポーラ

シングルサイト触媒

図1 γ -Fe₂O₃@ Ti-HMSの構造と磁石分離。

* 大阪大学助教；大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)

Development of Multi-functional Catalyst; Kohsuke Mori (Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: multi-functional catalysts, single-site catalysts, mesoporous silica, magnetic recovery, photo-assisted deposition, metal nano-particles
2008年5月9日受理

図2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@Ti-HMS}$ の各温度における磁化曲線。

ス構造特有のタイプⅣに分類される。BJH から得られた平均細孔径は 3.2 nm, BET 表面積は 910 m²/g であった。XRD 測定の結果より, $2\theta = 3^\circ$ 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。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。以上の結果より $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@Ti-HMS}$ は高い表面積, 均一な規則性ナノ細孔を有することが分かった。

高角度領域の XRD スペクトルには, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 由来のピークのみ確認され, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や bcc-Fe メタル由来のピークは見られない。また, Scherrer 式から見積もった平均結晶粒径は 9.0 nm であった。TEM 測定からは, 極めて高分散かつ均一な粒径分布をもった $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子が観察され, 平均粒径約 10 nm は XRD から見積もった値とはほぼ一致する。回折パターンより面指数を決定したところ, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に起因できる。さらに, HR-TEM 像からは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の (220) に由来する格子縞が明瞭に観測された。

さらに 300, 200, 5 K での磁化曲線を図 2 に示す。300 K ではヒステリシスは観測されず, 残留磁化・保持力を示さない超常磁性体に特徴的な磁化曲線が得られている。また, 飽和磁化が観測され, 測定温度の低下に伴う飽和磁化率の増加が見られる。さらに, 5 K ではヒステリシスが現れ, 残留磁化・保持力はそれぞれ 1.9 (A·m²)kg, 3.3 A/m であった。この結果は, 5 K において超常磁性から強磁性へ変化していることを示している。また, 零磁場中冷却 (ZFC) および磁場中冷却 (FC) の温度依存性曲線は超常磁性体に特有のものであり blocking 温度 (T_b) は 170 K であった。 T_b と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の平均粒径には相関があり, 4 nm で 25 K, 9 nm で 150 K, 10 nm で 175 K, 16 nm で 290 K などが報告されている⁽⁷⁾。XRD, TEM から見積もった平均粒径は, 9–10 nm 程度であり SQUID 測定により得られた結果の妥当性が示された。

図 3 に Ti K-edge の XANES スペクトルを示す。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@Ti-HMS}$ では, 4970 eV 付近に四配位酸化 Ti 種に

図3 (A) Ti K-edge XANES と (B) FT-EXAFS スペクトル: (a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@Ti-HMS}$, (b) TiO_2 powder (P25)。

特有な一本の鋭くて強いプリエッジピークが観測できる。一方, 六配位構造の TiO_2 では複数のプリエッジピークが見られる。FT-EXAFS スペクトルでは, Ti-O 由来のピークのみが確認され $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@Ti-HMS}$ とは異なり, TiO_2 では Ti-O-Ti 結合に起因するピークも観測される。これらの結果はメソポーラスシリカ内に組み込まれた酸化 Ti 種が孤立した四配位状態で存在していることを示す。

本触媒は, 過酸化水素を酸化剤とした各種酸化反応に高い活性を示す。例えば, 2,6-di-*tert*-butyl phenol (2,6-DTBP) の酸化反応では, 24 h で反応は完了し対応するキノンが >99% の選択性で得られる。また, 反応後も磁性の低下は見られず, 容易に磁石による分離・回収が可能であり, さらに活性を維持したまま再使用が可能である。

3. シングルサイト触媒を利用した金属ナノ粒子触媒の合成

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の種々な工夫がなされている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。含浸・乾燥・焼成と単純プロセスでの従来触媒調製ではその進歩に限界があり, 金属粒子サイズを制御できる新しい担持法の開発が望まれている。

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, シングルサイト触媒では, 紫外光照射により ($\text{Ti}^{3+}\text{-O}^-$) などの電荷移動型励起種が形成し, 電子トラップサイト (Ti^{3+}) 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。著者らはこの特徴に着目し, 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 サイトに固定化担持する光析出法 (PAD-SP: Photo-assisted Deposition on Single-site Photocatalyst)を開発した(図4)⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。

PAD-SP 法を用いることにより Pd を Ti 含有ゼオライト (TS-1) に担持することができた (PAD-Pd/TS-1)。紫外光照射下で Ti を含まないシリケートゼオライトを担体にした場合、TS-1 を担体として光照射をしない場合では Pd 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 4 配位電荷移動型励起種 ($\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-$) との相互作用により Pd 種が担持されたといえる。

PAD-Pd/TS-1 および含浸法 (impregnation method) により調製した imp-Pd/TS-1 の、Pd K 殻 EXAFS のフーリエ変換像を図5に示す。0.2-0.3 nm 付近に見られる Pd-Pd に由来するピークが、含浸法のピークに比べ、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 が含浸法よりも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、Pd metal では $\text{CN} = 12$, $R = 0.275$ nm である。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。粒子系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 ($\sigma = 3.8$ nm)。以上の結果から、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。

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。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・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(図6)。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。

さらに、PAD-SP 法および含浸法により Pd と Au の同時固定化を試みた。PAD-SP 法、含浸法ともに Au を添加することで飛躍的な活性の向上が観測された。Pd と Au が合金化することで高い過酸化水素生成能が発現することは知られているが、本 PAD-SP 法により効率よく合金化が起こっていることが推察される。また、担体として高表面積ルチル型 TiO_2 を用いた場合も同様に PAD-SP 法の有用性が示された。TS-1 を担体とした場合に比べ含浸法との差が小さいことから、 TiO_2 上では光析出法により、金属粒子の高分散担持が TS-1 を担体とするほど効果的になされていないといえる。

同様に、Ti 含有メソポーラスシリカ (Ti-HMS) を担体として PAD-SP 法を応用すれば、Pt を高分散に固定化担持できる。Pt L₃ 殻 EXAFS, TEM より、解析から、PAD-SP 法により Pt ナノ粒子は極めて高分散状態で固定化されていることがわかった。TEM 像からも 4 nm 程度の均一な Pt ナノ

図4 Ti シングルサイト触媒を利用する金属ナノ粒子の光固定化。

図5 Pd K-edge EXAFS スペクトル。

図6 過酸化水素生成反応における活性比較。