

戦略的創造研究推進事業
研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」
(ACT-C)

研究課題「ナノメートルレベルで設計された複合構造
による二酸化炭素の触媒的・光触媒的化学変換」

研究終了報告書

研究期間 平成24年10月～平成30年3月

研究代表者: 犬丸 啓
(広島大学大学院工学研究科、教授)

目次

| | |
|--|------|
| § 1. 研究実施の概要 | (2) |
| (1) 実施概要 | |
| (2) 顕著な成果 | |
| § 3. 研究実施体制 | (4) |
| (1) 研究体制について | |
| (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について | |
| § 4. 研究実施内容 | (5) |
| § 6. 成果発表等 | (17) |
| (1) 原著論文発表 | |
| (2) その他の著作物 | |
| (3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表 | |
| (4) 知財出願 | |
| (5) 受賞・報道等 | |
| (6) 成果展開事例 | |
| § 7. 研究期間中の活動 | (21) |
| (2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動 | |

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

ナノメートルレベルで設計された複合構造は、固体触媒や光触媒の機能設計に有効であると期待され、様々な試みがなされている。難度の高い特性や反応を実現するには、活性点の構造とそれを取り巻く「反応場」の双方を制御する必要がある。本研究では、この観点から、CO₂の化学変換や吸着に有効な反応場を構築することを目指し、多孔体等のナノ空間や結晶のすきま、異種粒子の接合といったナノレベルの複合構造を活用した機能を開拓した。研究はすべて広島大の1グループで実施した。

CO₂吸着剤の検討では、アミノ基修飾メソポーラスシリカへのCO₂吸着において、アミノ基同士の3次元的近接の度合いという新しい概念と指標を提案し、それにより不可逆および可逆吸着特性が制御されることを示した。さらに、古くから知られる化合物LDHの新規なCO₂脱離挙動を発見した。これにより新たなCO₂吸着剤の可能性を見出した。

SrTiO₃ナノキューブとよばれる特定の結晶面を露出したナノ粒子をメソポーラスシリカで包含・複合化することによりナノ粒子を安定化し、ナノ粒子の形態を保持したままCO₂還元光触媒とする道を開拓した。この複合体はCO₂還元の高い活性と選択性を示した。一方、メソポーラスシリカナノ空間中での水中炭酸イオンの状態をNMRにより初めて解析し、このナノ空間を反応場として活かしたCO₂還元光触媒の開発に展開した。

さらにCO₂分子の化学的変換として、水熱合成ZrO₂ナノ粒子触媒による炭酸ジメチル合成を検討した。当該ナノ粒子は高表面積かつ表面の結晶性が高く、高い反応速度を示した。表面吸着種である二座配位の炭酸種の量と触媒活性の間により相関が見出され、活性種が明確になった。

電荷分離を促進する複合構造を持つ光触媒系としてWO₃結晶の周りにTiO₂ナノ粒子を静電力を用いて意図的に接触させた構造の構築に成功し、可視光に対する光触媒特性が大幅に向上した。Zスキーム型へ展開可能な、結晶形の整ったBiVO₄の周囲にSrTiO₃ナノ粒子が積層したコアシェル構造を構築することに成功した。

新規な酸素吸蔵・光照射放下酸素出現象を発見した。CuOを多量に担持したTiO₂において、水中で紫外光照射するとCuの物質質量(モル数)に相当するほど多量のO₂が放出され、空気触れると再生された。この現象のメカニズムを解明した。

金属間化合物を光触媒助触媒として用いることを初めて提案し、MgB₂が水分解の助触媒として機能することを示した。Mg_{1-x}Al_xB₂についても検討した。金属間化合物は組成により電子構造を大きく変化させることが可能である。これは光触媒助触媒自身の電子構造(バンド構造)に注目するという新たな研究戦略を切り開くものと考えている。

(2) 顕著な成果

＜優れた基礎研究としての成果＞

1. ナノ粒子-ナノ多孔体複合構造の構築とそれによるCO₂光触媒還元の実現およびその設計学理の提案
特定の結晶面が露出した金属酸化物ナノ粒子(SrTiO₃ナノキューブ)をメソポーラスシリカで包含することで安定化して、CO₂還元の光触媒とすることに成功した。この複合光触媒は、常法で合成した粒子に比べ高い選択性、活性を発現した。メソポーラスシリカのナノ空間の反応場としての特徴をNMRなどを駆使し明らかにした。さらに光触媒の助触媒として電子構造を制御できる金属間化合物の有用性を示した。以上により、ナノ構造をもつCO₂還元や水分解の光触媒の新たな設計学理を提案した。

2. 有機基修飾メソポーラスシリカの機能設計における新たな学理の提出

官能基をもつ有機基を細孔内壁にグラフトした、いわゆるペンダント型有機修飾メソ多孔体の機能設計において、有機官能基同士が相互作用して発現する機能をチューニングする新たな学理を提出した。すなわち、ナノ空間内での官能基の空間的(3次元)な近接の度合いを数値化し、アミノ基修飾メソポーラスシリカへのCO₂の可逆・不可逆吸着特性の制御にこの概念が有効であることを見出した。具体的には、空間的な近接の度合いのよい指標として複合体の表面積で官能基数を割った密度が有効であることを示した。細孔内壁を2次元的に修飾するのではなく、細孔のナノ空間を3次元的に設計するというパラダイムシフトを含んでおり極めて重要である。

<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果>

1. 無機層状化合物の新たな CO₂ 吸着脱離現象の発見と新規吸着材料への展開

層状複水酸化物(LDH)の新しい CO₂ 脱離現象を発見した。LDH は古くから、気相の CO₂ を吸収して、炭酸イオンとして層間に取り込むことが知られている。しかし、従来、LDH から CO₂ を脱離・回収するには、400℃以上に加熱して層状の結晶構造を破壊する必要があるとされてきた。我々は、この常識に反して、Mg と Al からなる LDH において層状結晶構造を保ったまま 200-350℃の低温でかなりの量の CO₂ を脱離する現象を発見した。これは、粒子表面のうち層と垂直の側面の機能である。この現象は長年にわたり見逃されてきた。これは、層状化合物結晶表面のうち「側面」の機能の重要性をあらためて示す学術的にも重要な発見である。そのうえ、応用面でも発電プロセスなどにある 200℃程度の排ガスに適用できる新規な CO₂ 吸着剤となる可能性を開拓できた。

§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① 「広大」グループ

研究代表者: 犬丸 啓 (広島大学大学院工学研究科、教授)

研究項目

- ・二酸化炭素吸着剤の研究
- ・二酸化炭素の光触媒的還元
- ・二酸化炭素からの炭酸ジメチル合成反応
- ・光触媒の複合ナノ構造の設計
- ・金属間化合物の光触媒助触媒の合成と評価

参加した研究者の数 (准教授 1名、研究員 0名、研究補助員 0名、学生 40名)

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

層状複水酸化物ナノ粒子に関して、大阪府立大学の徳留靖明 准教授・高橋雅英 教授のグループと共同研究を実施した。

東京理科大学、工藤昭彦教授には、 $\text{Ag} / \text{KCaSrTa}_5\text{O}_{15}$ 光触媒に関して有用な示唆を頂いている。

§ 4. 研究実施内容

研究項目 1 (広島大学 「広大」グループ) 「二酸化炭素吸着剤の合成と性能評価」

- ・ アミノ基修飾メソポーラスシリカへの CO₂ 吸着において、アミノ基同士の 3 次元的近接の度合いという新しい概念を表す指標を提案し、それにより不可逆および可逆吸着特性がそれぞれに制御されることを示した。
- ・ 古くから知られる化合物 LDH の新規な CO₂ 脱離挙動を発見した。これにより新たな CO₂ 吸着剤の可能性を見出した。

①研究のねらい

ナノ複合構造は、制御された反応場をナノレベルで設計し提供できると期待される。本研究項目では、ナノレベルの複合構造を持ち CO₂ を吸着濃縮する材料としてアミノ基修飾メソポーラスシリカに着目し、吸着場の設計を行った。ここでのポイントは、アミノ基の 3 次元空間的な近接の度合いをチューニングするという新しい設計思想であった。新たな指標を提案し、可逆吸着、不可逆吸着それぞれについて、その有効性を検証した。

さらに、研究期間の終盤に、層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide; LDH)の新規な CO₂ 脱離現象を発見した。LDH そのものは古くから知られている化合物群であり、とくに今回の対象物質は Mg, Al, O, H というありふれた元素からなる無毒無害の物質である。これは空気中の CO₂ を吸収して炭酸イオン(CO₃²⁻)として層状の結晶構造に取り込む性質がある。しかし、従来、LDH に吸収された CO₂ を脱離・回収するには、400°C 以上に加熱して層状の結晶構造を破壊する必要があるとされてきた。我々は昨年度、この常識に反して、この LDH が、層状結晶構造を保ったまま 200-350°C の低温で多量の CO₂ を脱離する現象を発見した。これは、この層状結晶の結晶粒子表面のうち、層と垂直の表面(ここでは側面と呼ぶ)の機能である。LDH の加熱時の挙動については膨大な研究があるが、この現象は長年にわたり見逃されてきたと考えられる。研究期間内でこの現象の学理をできるだけ明らかにし、新規な無機固体 CO₂ 回収吸着剤への展開をも探ることとした。

②研究実施方法

アミノ基修飾メソポーラスシリカ: 直径 5 nm のメソポーラスシリカ SBA-15, および細孔径をチューニングしたメソポーラスシリカ MCM-41(細孔径 4.6, 2.3, 1.4 nm)の合わせて 4 種の多孔体を合成した。これらの細孔内壁にアミノプロピル基, アミノエチルアミノプロピル基をグラフトし, CO₂ 吸着剤を合成した。グラフトした有機基の鎖長は細孔半径と同程度のオーダーなので, 図 4-1-1 のように, 細孔径を変えると, 先端のアミノ基同士の空間的な近接の度合いが制御できる。室温で可逆的に脱離する弱い吸着(可逆吸着)と昇温して初めて脱離する吸着(不可逆吸着)のそれぞれの量に着目して定量した。これはそれぞれ発電所排ガスのような高濃度 CO₂ 含有ガスからの吸着回収, 大気中 CO₂ のような低濃度からの吸着回収に対応する機能となる。このような測定のために, 流通タイプの CO₂ 吸着測定装置を製作した。検出器として, 本プロジェクト予算で購入した GC-MS の MS 部にガスを直接導入できるポートを設置し, ガス流通系の出口ガス組成を連続的にモニターできるようにした。(この GC-MS は本来の GC-MS としての機能を使い ¹³CO と ¹²CO の分析にも使用している。つまり, 主要な購入備品である本装置を多面的に活用している。)

LDH の CO₂ 脱離特性: Mg-Al-LDH 粒子(Mg/Al 比はほぼ 2 で, 化学式[Mg²⁺_{1-x}Al³⁺_x(OH)₂]^{x+}[(CO₃²⁻)_{x/2}・mH₂O]^{x-})は水熱合成により合成した。水熱合成(100 °C, 4 h~72 h)において, 合成時間を変えることにより粒径約 60~120 nm の範囲で粒径の異なった粒子を得ることができた。また, 比較のため, 市販の Mg-Al-LDH(和光製, > 200 nm)を用いた。CO₂ 脱離挙動は, 気固系流通装置を用い, 10 °C/min で 600 °C まで昇温し発生ガスを GC-MS の検出器で追跡した。水蒸気共存下での繰り返し CO₂ 吸収実験を行った。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

研究達成状況:

予定していた研究項目はほぼ予定通り達成した。

研究期間終盤で発見した LDH の新規な CO₂ 脱離現象についても順調に研究が進んでいる。(④の想定外の展開の項に記述)

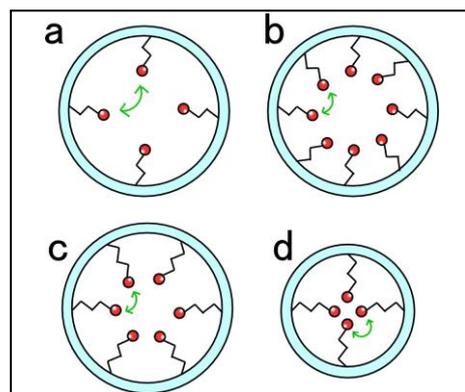


図 4-1-1. 有機基修飾メソポーラスシリカの官能基間距離のチューニングの概念。a と b は、細孔内壁上の平面的な有機基の密度により官能基間の距離が調節されている。一方、c と d のように、細孔径を変えることにより、官能基間の距離がチューニングできる。これは、細孔のナノ空間を 3 次元的に設計する新しい発想を含んでいる。

得られた成果:

アミノ基の3次元空間的な近接の度合いを変化させるという新しい発想のもと、アミノ基修飾メソポーラスシリカのCO₂吸着挙動へのナノ構造制御の効果を調べた。図4-1-2に示すように、CO₂1分子はアミノ基2分子と反応してアンモニウムカチオンとカーバメートアニオンのイオンペアが生成するとされている。したがって、アミノ基が隣接していることが重要になる。メソポーラスシリカに有機官能基をグラフトした機能材料に関しては多くの研究があり一分野を形成しているが、従来、有機官能基同士の相互作用を考えるにしても、それは細孔内壁の表面積あたり何分子の官能基がグラフトされたかしか考慮されておらず、これは、いわば細孔内壁を平面にとらえた2次元的な発想である。アミノ基修飾メソポーラスシリカCO₂吸着剤の研究においても同様であった。我々は、ナノ空間の中で官能基間の空間的(3次元)近接の度合いを表す新しいパラメータを考案した。従来、多孔体の表面積で官能基数を割った官能基の表面密度で議論されていたが、表面修飾後の複合体の表面積で官能基数を割った「複合体官能基密度」を新たな指標とした。室温での「可逆吸着」、「不可逆吸着」について、細孔径を縮めてアミノ基を近接させると「不可逆吸着」が増加し、一方、「可逆吸着」はアミノ基の近接の度合いにあまり影響されないことが「複合体官能基密度」への依存性の違いとして示した。「可逆吸着」、「不可逆吸着」の化学種はIRでは区別されず、どちらもアンモニウム・カーバメートイオンペアに帰属された。一方で、吸着量の圧依存性ははっきり異なり、「不可逆吸着」はごく低圧から吸着エネルギーの差を示唆している。これらの結果を総合して、不可逆吸着種は、アニオン、カチオンが近接してクーロンポテンシャルでより安定化した化学種であると結論した。以上から、特に不可逆吸着(低濃度CO₂の回収)に3次元の発想が重要であった。

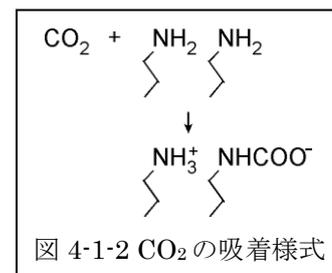


図 4-1-2 CO₂の吸着様式

ここで得られた知見はCO₂吸着剤に限らず、メソポーラスシリカの表面修飾による機能材料設計の化学という広い研究分野において広く意識されるべき考え方であり、対象を細孔内壁として2次元的にとらえるのではなく、細孔のナノ空間を3次元的に設計するというパラダイムシフトを含んでいる点で極めて重要である。(白川真也, 西川拓弥, 犬丸啓(広島大), 細孔径の異なるメソポーラスシリカを用いたアミノ基修飾体のCO₂吸着特性, 日本セラミックス協会2015年年会, 2015年3月18-20日。)

④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

我々はH28年度の研究で、層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide; LDH)の新しいCO₂脱離現象を発見した。この現象は長年にわたり見逃されてきたと考えられる。Mg-Al-LDHのように古くから知られている化合物でこのような新しい現象が見出されることは非常に珍しい。学術的にも、層状化合物の側面の新規な特性が、重要かつ発展性のある研究領域であることを改めて示すことができた。この意味で、この発見の学術的意義はとても大きいと考えている。

- ・ SrTiO₃ ナノキューブはメソポーラスシリカで包含・複合化することにより安定化することで初めてナノ粒子の形状を保ったまま CO₂ 還元的光触媒とすることができた。これによりナノ粒子を CO₂ 還元光触媒とする道を開拓した。
- ・ 上記複合体は常法で合成した SrTiO₃ より CO₂ 還元に 4 倍高活性, 2.5 倍高選択性を示した。
- ・ 水中炭酸イオンのメソポーラスシリカナノ空間中での状態を NMR により初めて解析した。炭酸イオンがナノ空間に濃縮され CO₃²⁻ が HCO₃⁻ へ変換されることがわかった。
- ・ Ag/ KCaSrTa₅O₁₅ 光触媒をメソポーラスシリカで包含することによる CO₂ 選択性の向上を観測した。

①研究のねらい

ナノ複合構造をもつ光触媒による CO₂ の光触媒的還元反応を中心に検討をおこなった。この困難な反応を効率的に行うには、活性をにやう光触媒の構造と、それを取り囲む反応場の双方を制御することが重要と考えられる。ナノ複合構造は、光触媒の構造と反応場をナノレベルで設計し提供できると期待できる。本研究では、無機多孔体のナノ空間を利用した複合ナノ構造を構築し、反応を効率的に進行させるナノ構造の設計を目指す。

ナノ粒子は、高表面積と高結晶性を併せ持ち、さらに特異な結晶面を露出している場合はそれに伴う特異な性質が期待できる。しかるに、ナノ粒子の半導体を光触媒として CO₂ 還元用に H₂O が還元剤として働いている人工光合成型反応の研究は実はほとんど無い。これは、光触媒、特に CO₂ 還元反応を水を還元剤として行う人工光合成型の反応では、残留有機物を完全に除去する必要があるが、そのために加熱焼成するとナノ粒子は焼結・粒成長を起こしその形態を保つことはできないからである。本研究では、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)ナノキューブ(以下、STO ナノキューブ)に注目した。オレイン酸で被覆された形で水熱合成法で合成されるこのナノキューブは、一辺が約 10 nm で結晶面がきれいに現われた立方体粒子である。STO ナノキューブは、ナノ粒子ゆえの高表面積と、高い結晶性を持っている。さらに、STO ナノキューブは、特定の結晶面(100)面を選択的に露出しているため、特異な反応性が発現する可能性も期待される。

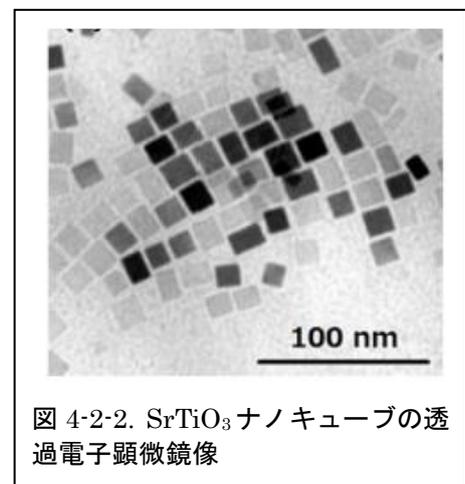
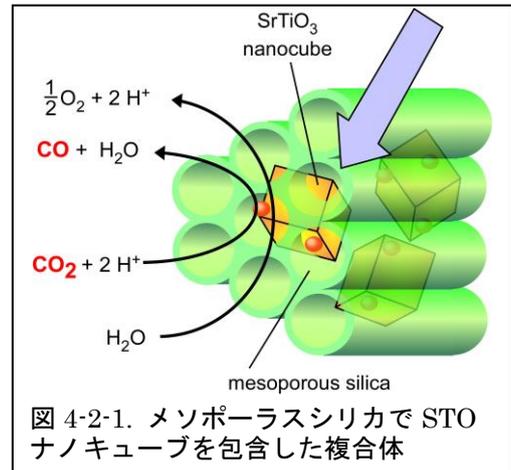
本研究では、新規なナノ複合構造をもつ光触媒材料として STO ナノキューブをメソポーラスシリカで包含した複合光触媒を創出した(図 4-2-1)。この材料には、極めて有利な2つの理由がある。第一は、既存のナノ粒子を複合化してナノ粒子構造を安定化できる点である。第二の理由は、メソポーラスシリカのナノ空間の反応場としての特徴が光触媒の特性に表れることが期待できる。

本研究では、(1) STO ナノキューブをメソポーラスシリカで包含した複合構造の合成検討、(2) 種々の助触媒を用いた CO₂ 還元における STO ナノキューブ-メソポーラスシリカ複合体の基本特性の解明、(3) メソポーラスシリカのナノ空間中の炭酸イオンの状態の NMR による解析を行った。さらに(4)東京理科大の工藤らによりすでに報告されている Ag/ KCaSrTa₅O₁₅ 光触媒をメソポーラスシリカで包含した複合体の特性を調べ、ナノ空間を反応場としての特徴をさらに明らかにする検討に進んでいる。

②研究実施方法

CO₂ 還元反応: CO₂ の光触媒的還元では、新規な光触媒複合材料 SrTiO₃ ナノキューブ-メソポーラスシリカ複合体を創出した。助触媒は Pt, Ag, Cu を検討し、前二者は光電着法, Cu は硝酸塩の含浸法により担持した。この材料を用い、助触媒の開発、水を還元剤とする CO₂ の CO への光触媒的還元反応の特性を調べた。内部照射型のセルを用い、水中で CO₂ 流通下高圧 Hg ランプからのUV光を照射し、下流で GC および GC-MS により生成ガスを分析した。光触媒量は、SrTiO₃ で 30 mg, KCaSrTa₅O₁₅ は 70 mg に統一した。

メソポーラスシリカナノ細孔中の炭酸イオンの NMR 解析: NMR チューブにメソポーラスシリカを充填し真空排気した状態で ¹³C をエンリッチした炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムの混合水溶液を注入し ¹³C NMR スペクトルを測定した。



③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果
研究達成状況:

予定していた研究項目をほぼ予定通り達成した。STO ナノキューブの基本特性を明らかにできた。メソポーラスシリカ中の炭酸イオンの状態解析を NMR による解析(設計学理の明確化)ができた。これを踏まえ、Ag/KCaSrTa₅O₁₅ 光触媒を用いたナノ空間の効果についてのさらなる検討にまで進んでいる。

得られた成果:

(1), (2) STO ナノキューブ(図 4-2-2) をメソポーラスシリカで包含したナノ複合構造(図 4-2-1 の模式図)の構築に成功した。STO ナノキューブは、メソポーラスシリカとの複合化により、800°Cの焼成にも耐えられるほど安定化された。Cu 助触媒存在下、STO ナノキューブ-メソポーラスシリカ複合体は、固相反応で合成した SrTiO₃ とメソポーラスシリカ複合体に比べて 4 倍の CO₂ 還元活性、および 2.5 倍の CO₂ 還元選択性を示した(表 4-2-1)。図 4-2-3 に固相反応による SrTiO₃ をメソポーラスシリカで包含した複合体の反応結果、図 4-2-4 に STO ナノキューブをメソポーラスシリカで包含した複合体の反応結果を示す。助触媒は Cu である。どちらも定

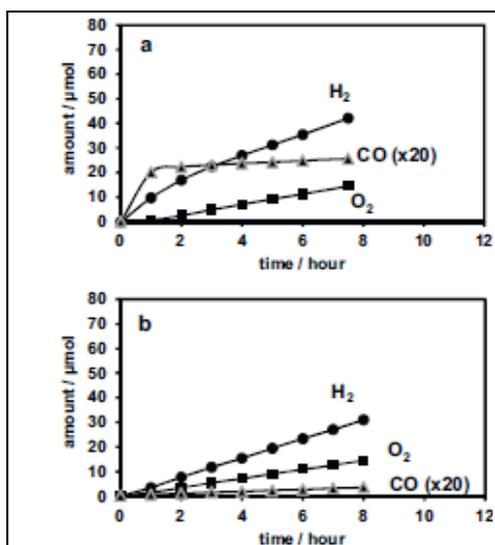


図 4-2-3. SrTiO₃(固相反応)-メソポーラスシリカ複合体による CO₂ 還元反応。(a) 初期 8 h. (b) その続きの 8 h.

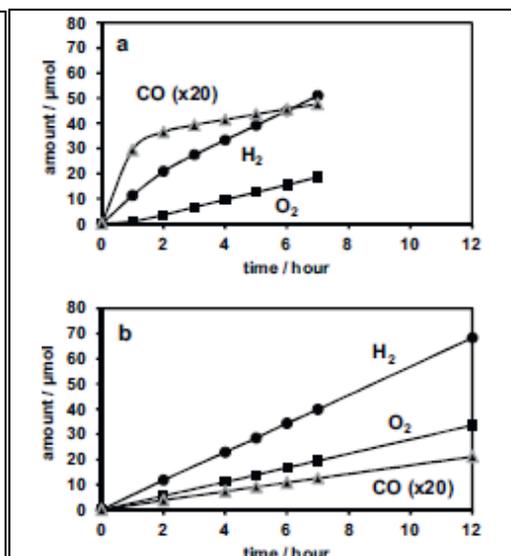


図 4-2-4. SrTiO₃(ナノキューブ)-メソポーラスシリカ複合体による CO₂ 還元反応。(a) 初期 7 h. (b) その続きの 12 h.

常状態に達すると、酸素の生成量は還元生成物の生成量とバランスしており、水が還元剤として働いていることを示唆した。固相反応により合成した SrTiO₃ に Cu を担持した光触媒の反応結果は SrTiO₃(固相反応)-メソポーラスシリカ複合体(図 4-2-3)と同等であった。つまり、STO ナノキューブ-メソポーラスシリカ複合体の高活性、高選択性の理由は、メソポーラスシリカのナノ空間反応場の効果ではなく、SrTiO₃ ナノキューブそのものの特性であると考えられる。ナノキューブは(100)面を選択的に露出している。SrTiO₃(100)面の特性が表れている可能性がある。あるいは SrTiO₃ のバンド構造にその理由がある可能性もある。半導体光触媒の特性はバンド構造(分散など)と密接な関係があると考えられる。このような議論も含め、結晶の電子構造と光触媒特性の関係は今後の極めて重要な課題であり、本研

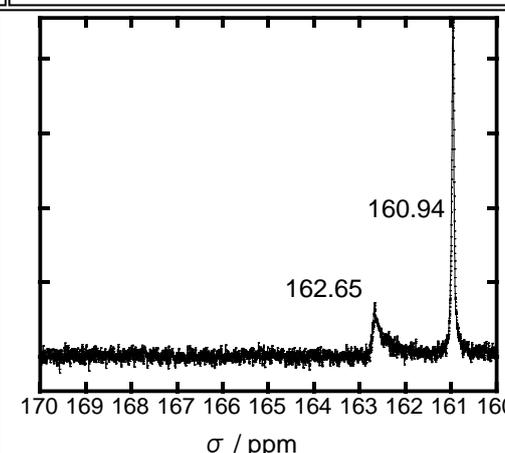


図 4-2-6. 炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム混合水溶液にメソポーラスシリカを浸漬した試料の ¹³C NMR スペクトル(¹³C エンリッチ)。低磁場側のピークは細孔外の液相からのシグナルに帰属され、炭酸イオンと炭酸水素イオンが速い交換をしているために両者のピークが融合している。高磁場側のピークは、細孔内の化学種に帰属される。シリカの SiOH と反応して炭酸水素イオンのみが観測されている。ピーク強度比から、炭酸水素イオンが細孔内にかなり濃縮されていることも分かる(外部の液相の体積の方が細孔体積よりかなり大きい)。

表 4-2-1.

Photocatalytic activities of the composite photocatalysts.

| Photocatalyst | Generation rate at steady state (μmol h ⁻¹) | | | CO/H ₂ ratio (×10 ²) |
|----------------|---|------------------------|----------------|---|
| | H ₂ | CO (×10 ²) | O ₂ | |
| Cu/STO(NC)-MPS | 5.7 | 9.0 | 2.9 | 1.5 |
| Cu/STO(SR)-MPS | 3.9 | 2.3 | 1.8 | 0.59 |

STO(NC): SrTiO₃ ナノキューブ, STO(SR): 固相反応 SrTiO₃

究のように結晶面の明確なナノ粒子を用いた光触媒作用の研究は今後極めて重要になってくる。この意味でも、本研究の学術的意義は高いと考えている。

一方、(3)の NMR による検討について、得られたスペクトルの一例を図 4-2-6 に示す。ここでは、① 溶液 NMR により、メソポーラスシリカ細孔内の炭酸イオンを細孔外の炭酸イオンと区別でき、② 細孔内壁の SiOH の作用で CO_3^{2-} が HCO_3^- に変換されることが観測された。これらの結果から、メソポーラスシリカナノ空間で、シリカ表面の酸性により炭酸イオン種の平衡が制御されることがわかった。図 4-2-6 において、高磁場側 (160.94 ppm) の鋭いピークが細孔内の炭酸イオン種、低磁場側 (162.65 ppm) のピークが細孔外のバルク溶液中の炭酸種のシグナルである。(細孔内の炭酸種はほぼ完全に HCO_3^- 単一種になっているのでシャープなピークを与えるが、細孔外の溶液は化学交換のせいでややブロード化している。) ピーク強度に関する考察から、細孔内に炭酸種が濃縮されていることも分かった。光触媒によってどの化学種が還元されるのかについてはまだ定説はないが、アニオン種に電子を挿入するよりは中性 CO_2 の方が還元されやすいと考えれば、もっともありそうなことは、 HCO_3^- と水中で平衡にある中性 CO_2 (H_2CO_3 も含む) が還元されることである。細孔内に HCO_3^- が濃縮されることにより、それと平衡にある中性 CO_2 の濃度はメソポーラスシリカのナノ空間で上昇している可能性が高い。

そこで、(5)実際に CO_2 還元活性の高い光触媒系を用いて、現在、メソポーラスシリカで包含する効果の検討にまで進んでいる。メソポーラスシリカによる包含により CO_2 還元活性が大幅に増大した結果が得られている。

研究項目 3 (広島大学 「広大」 グループ) 「3. 熱触媒複合系」

- ・ 水熱合成 ZrO_2 ナノ粒子は高表面積かつ表面の結晶性が高く、 CO_2 とメタノールからの炭酸ジメチル (DMC) 合成反応に高い触媒活性を示した。
- ・ 水熱合成 ZrO_2 ナノ粒子触媒の CO_2 TPD で観測された複数の吸着種のうち、bidentate carbonate の TPD 強度と触媒活性の間により相関が見出され、活性種が明確となった。これは、この系で実際の触媒活性と表面吸着種の量が直接関係づけられた初めての例である。
- ・ アルキル化シランによる表面の疎水化により表面からの水の脱離を促進する速度論的效果を期待したが反応速度や収率は向上しなかった。表面修飾層が反応条件に耐える耐久性がなかったことが一因である。

① 研究のねらい

CO_2 とアルコールからの炭酸エステル合成を行う。触媒反応を効率的に行うには、活性点や活性種の構造に関する知見を得るとともに、それらの制御法の開発も重要である。本研究では、この反応に活性があると富重らが報告した ZrO_2 についてそのナノ粒子を合成し、その結晶性や晶系、表面吸着種の種類や量と触媒活性を調べ、触媒の設計学理を進展させる。さらに、化学平衡による制約を超える反応収率を、触媒の表面修飾や反応方式、あるいはそれらの組み合わせにより実現する原理の開拓を試みる。

② 研究実施方法

ZrO_2 ナノ粒子などの触媒の合成: monoclinic 構造の ZrO_2 ナノ粒子の合成について、硝酸ジルコニウムと尿素を水に溶解させ、その溶液をステンレス製オートクレーブに密封し、393~513 K で 20 時間水熱処理した (ZrO_2 -HT(xxx), xxx は水熱合成温度(K)). tetragonal 構造の ZrO_2 は水酸化ジルコニウムを 400 °C で焼成することで調製した (ZrO_2 -HX-C). メソポーラスジルコニア (Meso- ZrO_2) は P123 をメソ孔の鋳型として用いて調製した。得られた試料は X 線回折 (XRD) や透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、窒素吸着測定を行った。表面吸着種の評価として、 CO_2 昇温脱離 (TPD) と *in situ* FT-IR 測定を行った。

CO_2 とメタノールからの DMC 合成反応: バッチ反応は、DMC 合成反応はステンレス製オートクレーブにメタノール 192 mmol と触媒 0.05 g を封入し、 CO_2 2.6 MPa の圧力で置換した後 433 K で行った。反応後の溶液をガスクロマトグラフィーにて分析を行った。流通反応系での検討は、原料供給変調型反応装置の整備も含めて研究項目4で実施した。

③ 採択当初の研究計画 (全体研究計画書) に対する研究達成状況 (§ 2. と関連します) と得られた成果

研究達成状況:

ナノ粒子、ナノ複合構造の合成は予定通り行えた。表面修飾による疎水化も予定通り実施したが、バッチ触媒反応の結果が向上せず、表面修飾にも耐久性がないことが判明した。そこで、ナノ粒子の合成条件による表面特性の制御と解析に注力した。反応の基本特性の検討とその支配因子の解明は、後に記述するように明確な成果が得られた。当初計画されていた CO_2 水素化反応については、新しい発見に基づく検討項目5が H26 年度から増設されたので、実施しない方向に方針変更した。

表 4-3-1. 合成した触媒の活性

| Sample | BET surface area / $m^2 g^{-1}$ | Product (DMC) formed for 5 h / μmol | Reaction rate per unit surface area / $\mu mol h^{-1} m^{-2}$ |
|-------------------|---------------------------------|--|---|
| ZrO_2 -HX-C | 71 | 78 | 4.4 |
| ZrO_2 -HT-(393) | 168 | 163 | 3.9 |
| ZrO_2 -HT-(433) | 148 | 140 | 3.8 |
| ZrO_2 -HT-(473) | 115 | 116 | 4.1 |
| ZrO_2 -HT-(493) | 96 | 115 | 4.7 |
| ZrO_2 -HT-(513) | 82 | 90 | 4.4 |
| Meso- ZrO_2 | 218 | 83 | 1.5 |

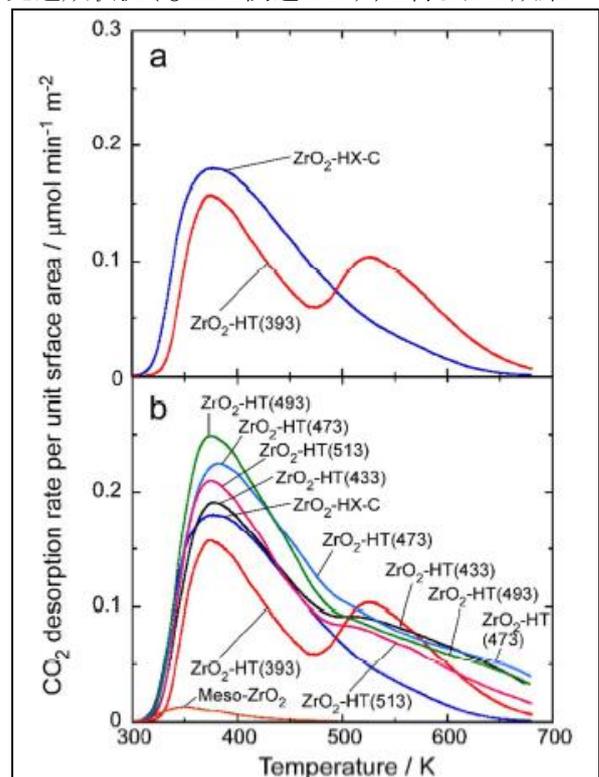


図 4-3-1. ZrO_2 ナノ粒子触媒の CO_2 TPD スペクトル。(a)は典型的な2つ、(b)は全ての触媒。

得られた成果:

ZrO₂ ナノ粒子の合成と晶系・結晶性・表面吸着種と触媒特性の解明: ジルコニア (ZrO₂) のナノ結晶を合成し、ナノ粒子の触媒としての基本的な特性を明らかにした。通常、表面積と結晶性はトレードオフの関係にあり、結晶性を上げるためにより高温で焼成すると表面積が低下する。一方、水熱合成法などで作られたナノ粒子は表面積が高くかつ表面結晶性が高いものとなる可能性がある。そこで、富重が発見したジルコニア触媒について、ナノ粒子の合成条件を系統的に制御し、触媒活性の支配因子を明確化することを目指した。Bellらが in-situ IR と CO₂ TPD から、配位不飽和 Zr イオンに CO₂ が吸着し bidentate carbonate が生成するステップが律速段階であるとした。反応の支配因子を完全に解明するには、反応速度が bidentate carbonate を生成する吸着サイトに比例することを示すべきである。しかるに、実際の触媒反応速度と表面吸着サイト数あるいは吸着種量と関連付けた研究は無かった。本研究では、TPD により見積もられる表面吸着種量と触媒反応速度を直接関連付けを行った。

水熱合成温度を変えて ZrO₂ ナノ粒子を合成した。表 4-3-1 に合成した触媒を示した。ZrO₂-HX-C は水酸化ジルコニウムを 400°C 焼成したもの、ZrO₂-HT-XXX は温度 XXX ケルビン(K)での水熱合成で調製した ZrO₂ 触媒である。メソポーラス ZrO₂ (Meso-ZrO₂) も合成した。表 4-3-1 には、これらの DMC 生成反応の触媒活性も示した。水酸化ジルコニウムを焼成して得た ZrO₂-HX-C を基準とすると、低温での水熱合成試料の触媒活性が高いことがわかる。

ZrO₂-HT-(393)の活性が最も高く、水熱合成温度が高くなるに従い活性が低下する。一方、表面積あたりの活性が示唆的である。まず、大掴みでいうと、壁がアモルファス ZrO₂ である Meso-ZrO₂ の表面積あたりの活性は低い。他の触媒は結晶性であり、それに対応して触媒活性が高い。このことは、触媒の結晶性の重要性を示している。一方、結晶相の種類観点からは、ZrO₂-HX-C は主に tetragonal (正方晶) であるのに対し、水熱合成による触媒は完全に monoclinic (単斜晶) であった。従来、単斜晶の ZrO₂ はこの反応には活性が低いと報告されていたが、本研究の結果は、合成法、ひいては表面の状態によっては単斜晶 ZrO₂ も十分な活性を示すので、結晶の晶系そのものが直接に触媒活性を左右しているわけではないことがわかった。活性がある水熱合成触媒においてもその表面積あたりの活性には差が見て取れる。水熱合成温度が 493 K 以下では合成温度の上昇とともに表面積あたりの活性が増加した。

これらの触媒の CO₂ TPD スペクトルを図 4-3-1 に示す。ここで、縦軸は触媒表面積あたりにノーマライズしてある。典型的なスペクトルを2つだけ図 6a に示した。375 K 付近と 520 K 付近の2つのピークは2種類の吸着種の存在を示している。ZrO₂-HX-C には低温側のピークを与える一種類の吸着種しかなく、ZrO₂-HT(393)には2種の吸着種が存在する。過去の文献を参考に、in-situ IR と組み合わせて解析した結果、スキーム 4-3-1 の bidentate bicarbonate (b-HCO₃⁻)と bidentate carbonate (b-CO₃²⁻) が TPD の低温側のピーク、monodentate carbonate (m-CO₃²⁻)および未同定の吸着種が高温側

スキーム 4-3-1. ZrO₂ 表面の CO₂ 由来の吸着種

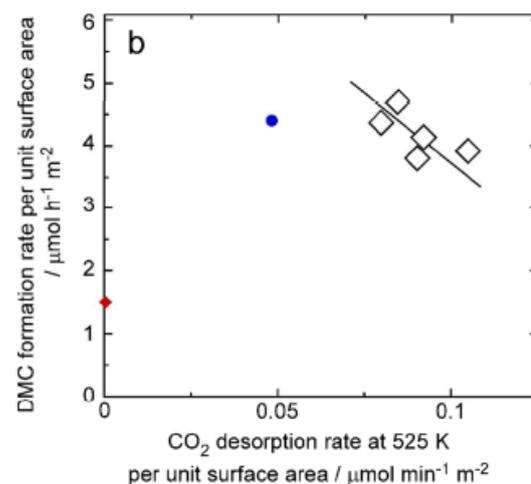
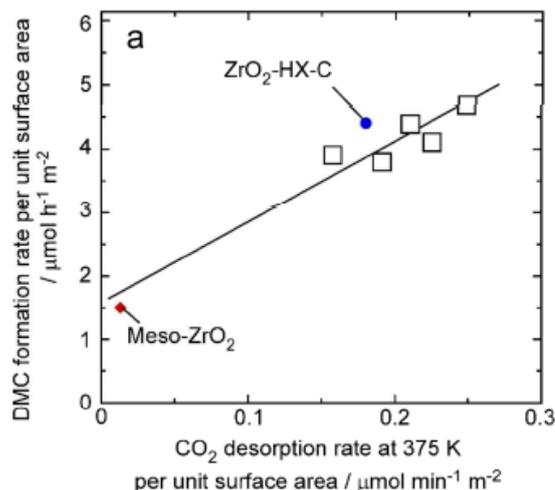
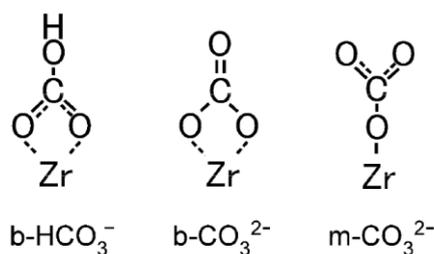


図 4-3-2. CO₂ TPD における(a) 375 K と(b) 525 K のピーク強度(脱離速度)と触媒活性の関係。375 K のピーク(b-CO₃²⁻)と触媒活性はきれいな正の相関がみられるが、525 K のピーク(i-HCO₃⁻)に関しては正の相関は見られない。

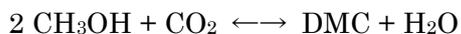
のピークに対応すると結論した。

これらの吸着種の相対量と触媒活性との相関を調べた結果が図 4-3-2 である。明らかに 375 K の b-HCO₃⁻および b-CO₃²⁻が触媒活性と正の相関を示している(図 4-3-2a)。逆に、高温側ピークと触媒活性には明確な正の相関はない(図 4-3-2b)。以上のことから、b-HCO₃⁻または b-CO₃²⁻吸着種が生成する表面サイトが、触媒反応の律速段階に関わっていることが明確に証明できた。Bell らの IR による解析は、配位不飽和 Zr サイトへの CO₂の吸着が律速としており、このステップはスキーム 1 の b-CO₃²⁻吸着種ができる反応と同じである。以上、本研究により CO₂の化学変換のための律速段階にかかわる吸着種を、実際の触媒反応速度との相関という直接的な証拠をもって、明確化することができた。

このような吸着サイトを生成するには、tetragonal や monoclinic という晶系の違いは直接的な条件ではないこと、むしろ結晶性の高い表面に配位不飽和 Zr イオンが露出していることが重要である。水熱合成によるナノ粒子はこの条件をよく満たしていると考えられる。

速度論的効果による平衡転化率の制約の回避の試み(1)：表面修飾

本 DMC 合成反応は平衡により転化率が頭打ちになる。



これを超えるために、反応系に脱水剤を加える試みが多くなされてきたが、脱水剤なしで平衡転化率を超えられれば画期的である。ゼオライト触媒によるパラキシレンの選択的合成に見られるように、反応系に速度論的要因を加えれば平衡組成以上の生成物が得られる場合がある。そこで ZrO₂ と、それをシラン化剤でメチル化やオクタデシル化などを施し、触媒結晶子の周囲に厚さを制御したナノレベルの疎水反応場を付与した触媒を比較した。これは、ナノ疎水反応場から水が速やかに排除されることにより、速度論的に平衡論組成を超える DMC 収率を得る試みである。もちろん系が完全に平衡に達してしまえばこのようなことは起こらないが、過渡的に平衡組成以上の転化率、あるいは平衡から離れた低転化率時の反応速度の増加を得ることを期待した。オクタデシル化した触媒は、初期活性は未修飾触媒より低いと時間とともに平衡組成を見かけ上超えた収率が観測された。しかし、触媒の解析の結果、表面から脱離したシラン化剤が脱水剤として作用した可能性を否定できないことがわかった。

この結果を踏まえ、従来のバッチ反応ではなく流通式反応器を採用し、意図的に速度論的要因を反応系に加えることを試みた。具体的には、原料(メタノールまたは CO₂あるはその両方)の供給速度に周期的な変調(ON-OFF の繰り返し)をかける。H27 年度後半にこのようなことが可能な流通反応装置を整備し、検討を開始した。この結果については検討項目 4 で述べる。

研究項目 4 (広島大学 「広大」グループ) 「4. ナノ複合系の設計による高機能開拓」

- ・電荷分離を促進する複合構造を持つ光触媒系として WO_3 結晶の周りに TiO_2 ナノ粒子を静電力を用いて意図的に接触させた構造の構築に成功し、光触媒活性が大幅に向上した。
- ・複合構造の構築による可視光応答化光触媒系へ展開するため、Z スキーム型の光触媒となる BiVO_4 と SrTiO_3 について、結晶形の整った BiVO_4 を合成しさらに SrTiO_3 ナノ粒子で周囲を取り囲んだコアシェル構造を構築することに成功した。
- ・ ZrO_2 を用いた CO_2 からの DMC 合成において、原料供給の周期的変調が可能な流通装置を整備し、これにより逆反応が抑制され収率が向上することを期待したが、所期の効果は得られなかった。これは ZrO_2 触媒では反応機構上 DMC の脱離ステップと H_2O の脱離ステップを完全に分離できないためと推定した。

①研究のねらい

本研究項目では、光触媒において電荷分離を促進する複合構造をもつ光触媒系の創出、可視光応答型光触媒を実現するナノ複合構造の制御の技術と学理の進展を目指した。粒子の表面電荷を制御する交互積層法を用いて、光触媒機能の増進に寄与するナノ構造の創出を行う。まず、 WO_3 結晶の周りに TiO_2 ナノ粒子を意図的に接触させた複合構造による電荷分離の促進、次にメディアータフリー Z スキーム型光触媒の高効率化に資する複合構造として、結晶形の整った BiVO_4 粒子を SrTiO_3 ナノ粒子で取り囲むように接触したコアシェル構造を構築をする。さらに、 CO_2 からの炭酸エステル合成では、反応メカニズムを意識した新規な反応方式による化学平衡による制約の回避が可能か、新しい学理の構築を目指した試みを行う。

②研究実施方法

Pt/ WO_3 - TiO_2 複合構造の構築と電荷分離促進: 異種半導体の接合構造技術の確立として、 WO_3 結晶表面に TiO_2 ナノ粒子を表面電荷を制御して意図的に吸着させた。研究は、まず WO_3 結晶の水熱合成とその評価、Pt/ WO_3 の調製、次に WO_3 への電解質ポリマーの交互積層による TiO_2 ゴルの吸着制御とキャラクタリゼーション、光触媒特性の評価および量子収率の見積もりの順に検討を進めた。 WO_3 結晶は、酒石酸と $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた水熱合成法で合成した。得られた WO_3 を水に分散し、ポリ(ジアルルジメチルアンモニウムクロリド) (PDDA) とポリ(4-スチレンスルホン酸ナトリウム) (PSS) を交互積層させ、表面電荷を正に調整した後、最後にテイカより提供された TKS-203 TiO_2 ゴルを吸着させた。遠心分離、洗浄後、773 K, 2 h 焼成し、その後 H_2PtCl_4 メタノール溶液中で 500 W Xe ランプによる光を照射し、Pt を光電着した。光触媒活性は、光触媒 30 mg をガラスプレート上に置き、500 W Xe ランプからの光を L420 フィルターを通して照射した。反応容器の体積、アセトンの初濃度はそれぞれ、113.8 cm^3 , 583 ppm である。気相の組成はメタナイザーを備えたガスクロマトグラフにより分析した。

BiVO_4 粒子を SrTiO_3 ナノ粒子で囲んだコアシェル構造の構築-Z スキーム光触媒への展開を目指した複合構造: EDTA ビスマス錯体または硝酸ビスマスと Na_3VO_4 を原料として種々の pH, 温度で水熱合成を行った。得られた BiVO_4 粒子に PDDA, PSS を交互積層し表面電荷を正に調整した状態で SrTiO_3 ナノ粒子を吸着させた。その後焼成により高分子を除去しコアシェル構造を合成した。

CO_2 とメタノールからの DMC 合成: 流通反応における原料供給変調: ZrO_2 を触媒として気固系流通反応を行った。Ar をキャリアガスとして CO_2 とメタノールを供給し、下流で生成物をトラップし GC で定量した。触媒量 0.1-0.75 g, 反応温度 160°C, $\text{CO}_2/\text{Ar}=1:1$, CH_3OH 供給速度 3.3 mL(liq)/h とした。反応管上流に圧空駆動の切り替えバルブを設置し、 CO_2 とメタノールの供給を任意のタイミングで ON, OFF できるようにした。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

研究進捗状況: 電荷分離を促進する複合構造の構築に成功した。 WO_3 - TiO_2 系で活性増大効果を得ることができた。可視光化についても複合構造の構築に成功し、実際の光触媒反応への適用へ進むようとしている。今後の課題となっている。 CO_2 からの炭酸ジメチル合成について、流通法による検討を完了した。

得られた研究成果:

Pt/ WO_3 - TiO_2 複合構造の構築と電荷分離促進: 交互積層中の試料のゼータ電位の変化からは、 TiO_2 粒子が WO_3 結晶表面に吸着したことが確認できた。すなわち、無修飾の WO_3 は負のゼータ電位を示

し、PDDA を最初に吸着させるとゼータ電位が正の値に転じた。以後、PSS, PDDA の順で吸着させるたびにゼータ電位は負, 正に転じた。PDDA の吸着 3 回目ののち、TiO₂ゾルを加えると、ゼータ電位は負に転じた、これにより、TiO₂粒子が WO₃結晶表面に吸着したことが示された。試料の TEM 像からは、100-200 nm 程度の四角い形状をした WO₃結晶の周囲に TiO₂粒子 (約 6 nm) が集合した 20-50 nm の塊が吸着している様子がわかった。Pt/WO₃および複合構造をもつ Pt/WO₃-TiO₂による可視光($\lambda > 420$ nm)照射下での気相アセトンの分解反応結果を図 4-4-2 に示す。以下、やや細かい議論になる。アセトンの導入量は 583 ppm に相当するので、Pt/WO₃へのアセトンの吸着は多くない。光照射開始後の気相のアセトン濃度変化を見ると、Pt/WO₃は良好なアセトン除去活性を有している。しかし、気相 CO₂濃度では、アセトンが完全に酸化されたとすれば、約 1500 ppm の CO₂が観測されるはずであるが、気相アセトンの濃度がゼロになった光照射 700 min 後においても 1000 ppm 以下の CO₂しか観測されない。GC による分析ではアセトンの他に気相に有機物は検出できなかった。このことは、Pr/WO₃はアセトンを分解できるが全量が CO₂へ転化せず、かなりの量が、おそらく中間酸化生成物として WO₃表面に留まっている可能性が考えられる。一方、Pt/WO₃-TiO₂では、気相アセトンの光触媒への吸着が認められ、光照射開始後は、Pt/WO₃より速やかに気相アセトン濃度が低下した。光照射開始後、約 400 min に気相アセトン濃度がゼロになり、その時点で気相 CO₂が約 1500 ppm 観測されている。このことは、Pt/WO₃-TiO₂では、アセトンの CO₂への完全酸化が速やかに進行していることを示している。

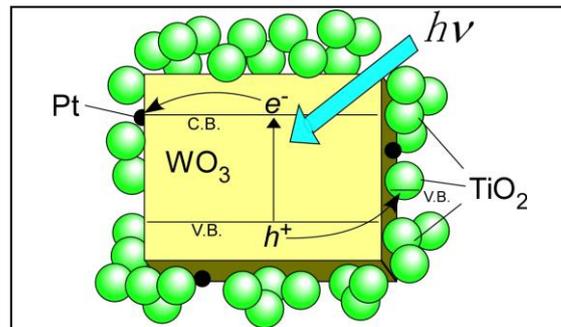


図 4-4-1. Pt/WO₃-TiO₂ 複合光触媒の模式

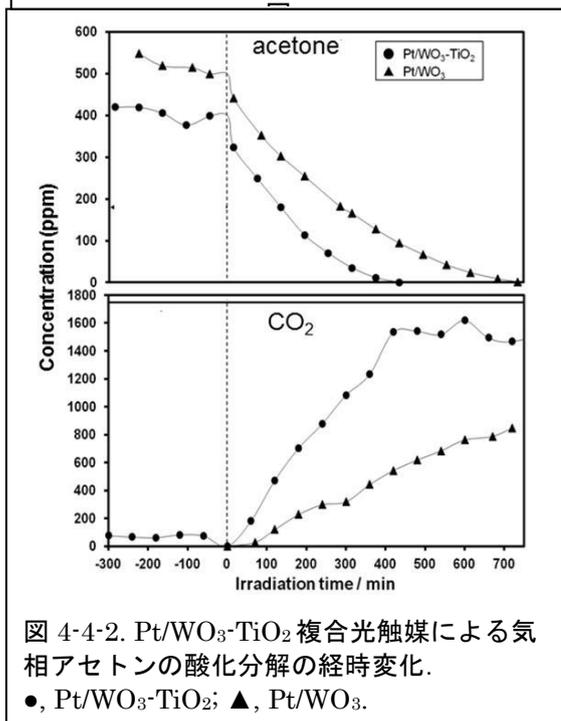
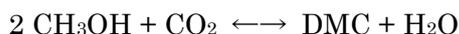


図 4-4-2. Pt/WO₃-TiO₂ 複合光触媒による気相アセトンの酸化分解の経時変化。
●, Pt/WO₃-TiO₂; ▲, Pt/WO₃.

本複合構造では、WO₃表面に TiO₂粒子が選択的に吸着した構造により、気相アセトンの反応速度が上昇した。このことは、WO₃が光吸収して生成する電子と正孔の電荷分離を促進する効果があるためと考えられる。すなわち、電子は WO₃の伝導帯から Pt へ移動し、正孔は WO₃の価電子帯から TiO₂の価電子帯へ移動することにより、電子と正孔の再結合が抑制され、光触媒活性が向上した可能性がある。一方、CO₂への完全酸化反応の進行については、次のように考えられる。酸化還元電位から考えた酸化力の観点では、WO₃の価電子帯にある正孔の方が、TiO₂の価電子帯に移った正孔より酸化力が高いはずである。にもかかわらず、結果は Pt/WO₃ではアセトンが完全には酸化されず、Pt/WO₃-TiO₂では完全に CO₂まで酸化された。これは、酸化還元電位の観点では酸化力が低いものの、TiO₂表面が有機物の完全酸化反応に適した特性を有していることを示していると考えられる。(発表論文 2)。

速度論的効果による平衡転化率の制約の回避の試み(2)：流通反応における原料供給変調

本 DMC 合成反応は平衡により転化率が頭打ちになる。



これを超えるために、反応系に脱水剤を加える試みが多くなされてきたが、脱水剤なしで平衡転化率を超えられれば画期的である。ゼオライト触媒によるパラキシレンの選択的合成に見られるように、反応系に速度論的要因を加えれば平衡組成以上の生成物が得られる場合がある。

本プロジェクト開始後、旭化成の新しい DMC 製造プロセスの情報が明らかになってきた。それによると、スズ錯体を反応剤として、①メタノールとの反応によるメトキシ+水生成、②メトキシと CO₂の反応による DMC 生成、の 2 つのステップを完全に別の反応器で行うことにより、生成する水と DMC が共存することを回避し逆反応を抑制し、化学平衡の制約以上の収率を得ているという。このような反

応方式も原理的には速度論的効果の導入による化学平衡の制約の回避とみなせる。

本プロジェクト申請当時は脱水機能を反応装置に取り入れる計画であったが、この情報を考慮して、原料供給変調型流通反応の検討に方針変更を行った。すなわち、 ZrO_2 を用いた CO_2 からの DMC 合成において、原料供給の周期的変調が可能な流通装置を整備し、これにより逆反応が抑制され収率が向上することを期待した

ZrO_2 (研究項目 2. の ZrO_2 -HX-C) を触媒として、常圧気相流通反応を行った。流通反応は、Ar をキャリアガスとして CO_2 とメタノールを供給し、下流で生成物をトラップし GC で定量した。反応管上流に圧空駆動の切り替えバルブを設置し、 CO_2 とメタノールの供給を任意のタイミングで ON, OFF できるようにした。この研究の狙いは、メタノールから表面メトキシと水が生成、表面メトキシと CO_2 から DMC が生成、の 2 つのステップを分離すれば、DMC と水が出会わないので平衡を超えて収率が得られる、というものである。本検討では、① CH_3OH を定常的に供給し、 CO_2 供給を ON, OFF, ② CO_2 を定常的に供給し、 CH_3OH 供給を ON, OFF, ③ CH_3OH と CO_2 を交互に供給、の 3 種のモードで切り替えのインターバル時間、ON, OFF のデューティ比を変えて収率の変化を調べた。その結果、①、②のモードでは収率は CO_2 供給のデューティ比に線形的に依存し、メタノールのそれにはさらに大きな依存性を示した。③のモードでは、DMC の収率はわずかにとどまった。図 4-3-3 (前検討項目) の Bell らが提案した反応スキームにおいて、各ステップの速度定数を仮定したシミュレーションを行ったところ、 CO_2 と CH_3OH の周期的供給の位相差を変化させたとしても (たとえばモード③は 180 度の位相差ということになる)、時間平均で平衡収率を超えることは難しいことが予想された。切り替え時に過渡的には平衡転化率を超えることは可能であるが、切り替え 1 サイクル全体を平均すると平衡転化率を下回ってしまう。この原因の 1 つは、以下のことであると認識した。図 4-3-3 のスキームにおいて、表面メトキシ基に CO_2 が挿入した後、DMC を生成するステップで、このスキームでは気相メタノールをもう一分子必要とする。その結果、表面水酸基が生成する。この表面水酸基はメタノールと反応して水を生成する。つまり DMC の生成ステップで水も生成しているので、原料供給を変調したとしても DMC と水からの逆反応を完全に抑制することができない。旭化成のスズ錯体の場合、表面メトキシ基と CO_2 だけから DMC が生成し、DMC 分子が反応剤から脱離してくるのであろう。反応剤・触媒にはこのような条件がとても重要であり、 ZrO_2 触媒はこれを満たしていないことが考えられる。

- ・ 新規な酸素吸蔵・光照射下酸素出現象を発見した。CuO を多量 (10-15 wt%以上) に担持した TiO₂ において、紫外光照射により Cu の物質質量 (モル数) に相当するほど多量の O₂ が放出され、空気 (酸素) に触れると再生し、その後光照射する再び O₂ が放出された。この現象のメカニズムを解明した。
- ・ 金属間化合物を光触媒助触媒として用いることを初めて提案し、MgB₂ が水分解の助触媒として機能することを示した。Mg_{1-x}Al_xB₂ (x=0.25 - 1) についても検討した。
- ・ Mg_{1-x}Al_xB₂ は x の値で電子構造を大きく変化させることが可能である。このような金属間化合物は光触媒助触媒自身の電子構造 (バンド構造) に注目するあらたな研究領域を切り開くものと考えている。

①研究のねらい

この研究項目は、H27 年度の研究計画から新設した。H26 年度に CO₂ 還元の実験中に、Cu 担持 TiO₂-メソポーラスシリカ複合体が、光照射下で多量の酸素を放出する新現象を見出した (TiO₂ の代わりに SrTiO₃ ナノキューブを用いても起こる)。この現象は光触媒作用と深くかかわっており、水の分解や CO₂ 還元にも有用な知見を与える可能性がある。そこで、H27 年度以降、この現象の機構について解明すべく種々の検討を行った。

半導体光触媒により CO₂ の光触媒還元反応を行うには、半導体粒子に助触媒を担持し、助触媒表面で CO₂ の吸着、還元反応を起こす必要がある。従来、Ag 微粒子や Cu 微粒子など、金属単体の微粒子が主に研究されてきた。金属間化合物ならば、組成や構造により電子構造を大きく変化させることができる。たとえば、MgB₂ はそのバンド構造はホールの金属であるが、Mg を Al で置換した Mg_{1-x}Al_xB₂ はフェルミレベルが変化して電子的に変化する。また、金属間化合物は、表面に局在した軌道を使った吸着サイトの用意と、電子やホールを伝えるバンドの構造の両方の制御が同時に可能となる。本研究では、まず、MgB₂ と、それに Al をドーブした Mg_{1-x}Al_xB₂ に着目した。

②研究実施方法

新規な酸素吸蔵・光照射下酸素放出現象の発見と機構解明: CuO を担持した TiO₂ を水に分散し、紫外線を照射し、生成するガスをオンライン GC で分析した。O₂ 放出量と Cu 担持量の関係を調べた。光照射にともなう Cu の価数変化を ESR で検証した。

金属間化合物を助触媒とする光触媒系の提案: 封かん法により MgB₂ および Mg_{1-x}Al_xB₂ (x = 0.25, 0.5, 0.75, 1) を合成した。酸化物半導体光触媒 KCaSrTa₅O₁₅ に助触媒を混合、エタノールを滴下して乳鉢で粉砕混合したものを真空中 300°C 加熱したものを光触媒とした。光触媒 35 mg を 700 mL の水に分散し、内部照射型セルをもちいて高圧水銀ランプにて光照射を行った。ガスは CO₂ を 10 cc/min 流通させオンライン GC で生成するガスを分析した。

③採択当初の研究計画 (全体研究計画書) に対する現在の研究進捗状況 (§ 2. と関連します) と得られた成果

研究進捗状況: 新たに発見した現象について、その機構の解明にも成功した。金属間化合物の助触媒についても興味深い結果が得られており、進捗は十分であると考ええる。

得られた研究成果:

新規な酸素吸蔵・光照射下酸素放出現象の発見と機構解明:

当初試料に複合化していたメソポーラスシリカを除き CuO 担持 TiO₂ 系で検討を行った。

金属間化合物を助触媒とする光触媒系の提案:

CO₂ 還元生成物である CO はほとんど生成していない。助触媒を担持していない単味の KCaSrTa₅O₁₅ では、水素と酸素の生成量の比が 2:1 であり、水の完全分解が起こっている。MgB₂ を助触媒とした複合体では、助触媒無しに比べて活性が約 3 倍まで上昇した。次に AlB₂, Mg_{1-x}Al_xB₂ を助触媒として用いた複合体の活性を調べた。いずれの結果においても、助触媒なしより多量の水素が生成した。今回の実験結果から、MgB₂ のような金属間化合物が水分解用光触媒の助触媒として有効であることがわかった。

MgB₂ はホールの金属、Al をドーブするとフェルミレベルが上昇して電子的な金属に変化する。このような電子構造の変化と助触媒の効果の関係は今後の重要な研究課題であり、新たな研究領域を形成する可能性が十分あると考える。

§ 6. 成果発表等

(1)原著論文発表 【国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 4件】

1. Kiyofumi Katagiri, Yuki Miyoshi, Kei Inumaru, Preparation and photocatalytic activity of strontium titanate nanocube-dispersed mesoporous silica, *J. Colloid Interface Sci.* **407**, 282-286 (2013) (DOI: 10.1016/j.jcis.2013.06.057)
2. Tomomi Ohashi, Takashi Sugimoto, Kaori Sako, Shinjiro Hayakawa, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru, Enhanced photocatalytic activity of Pt/WO₃ photocatalyst combined with TiO₂ nanoparticles by polyelectrolyte-mediated electrostatic adsorption, *Catal. Sci. & Technol.* **5** (2), 1163-1168 (2015). (DOI: 10.1039/c4cy01075b)
3. Tomomi Ohashi, Yuki Miyoshi, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru, Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Strontium Titanate Nanocube-Dispersed Mesoporous Silica, *J. Asian Ceram. Soc.*, **5**, 255-260 (2017). (DOI: 10.1016/j.jascer.2017.04.008)
4. Takayuki Akune, Yusuke Morita, Shinya Shirakawa, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru, ZrO₂ Nanocrystals As Catalyst for Synthesis of Dimethylcarbonate from Methanol and Carbon Dioxide: Catalytic Activity and Elucidation of Active Sites, *Langmuir*, **34**, 23-29 (2018). (DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b01294)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. K. Inumaru, Roles of Interfaces in Nanostructured Composites: Nanocatalysts, Sponge Crystals and Thin Films.
(The 70th CerSJ Awards for Academic Achievements in Ceramic Science and Technology: Review),
J. Ceram. Soc. Jpn., **124**, 1110-1115 (2016).(DOI: 10.2109/jcersj2.16112)
2. 犬丸 啓、「メソ多孔体のナノ空間における協奏機能設計」、触媒の設計・反応制御 事例集(分担執筆)、技術情報協会、2013年
3. 犬丸 啓、「メソポーラスシリカで粒子を包含した複合構造の触媒・光触媒特性」、触媒、57巻4号、2015年
4. 犬丸啓、片桐清文、「ナノ複合構造中の界面を機能面で活用した光触媒・触媒の設計」、セラミックス、52巻2号、58-61、2017年。
5. 片桐清文、犬丸 啓、「ナノ・メソスケールで構造制御した複合光触媒の開発」、セラミックスデータブック2017/18、45巻、111-116、2017年。
6. 犬丸啓、片桐清文、「メソポーラスシリカで包含した光触媒粒子複合体の機能」、*J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 印刷中、2018年。

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 5件、国際会議 4件)

1. 犬丸啓(広島大学), 界面に注目した無機ナノ複合構造・薄膜の機能設計, 日本セラミックス協会2016年年会, 早稲田大学(東京都新宿区), 2016年3月14-16日。
2. 犬丸啓(広島大学), 酸化物ナノ複合構造を利用した触媒・光触媒・吸着材の機能設計, 触媒学会つくば地区講演会, 産業技術総合研究所(茨城県つくば市), 2015年12月10日。
3. 犬丸啓(広島大学), メソ・マイクロ多孔体を利用した触媒・光触媒のナノ構造制御と機能設計, 石油学会九州・沖縄支部第30回九州・沖縄支部講演会, 北九州学術研究都市産学連携センター(福岡県北九州市), 2014年10月31日。
4. 犬丸啓(広島大学), メソポーラスシリカをベースとしたナノ触媒・光触媒・吸着剤の設計, 一般社団法人未踏科学技術協会 ナノ粒子・構造応用研究会 第8回公開講演会~新しいナノ粒子合成と構造およびその応用化への展開~, 化学会館(東京都千代田区), 2014年3月4日。

日.

5. Kei Inumaru (Hiroshima Univ.), Mesoporous silica – based composite materials for CO₂ adsorption and photoreduction, I²CNER & ACT-C Joint Symposium ~Advanced Molecular Transformation for Sustainable Energy Future~, Ito, Kyushu University, 2014 年 1 月 30 日
6. K. Inumaru (Hiroshima Univ.), Nanocomposites of pre-formed crystalline particles and mesoporous silica: synthesis and application as photocatalysts, Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials, Fukuoka Institute of Technology (福岡県福岡市), March 11-12, 2014.
7. 犬丸啓(広島大学), メソポーラスシリカをベースとしたナノ複合構造の設計と触媒・光触媒作用, 日本ゾルゲル学会第 11 回討論会, 広島大学(広島県東広島市), 2013 年 8 月 1-2 日.
8. K. Inumaru (Hiroshima Univ.), Mesoporous Silica-based Nanocomposite Materials as Molecular Selective Adsorbents and Photocatalysts for Removal of Organic Compounds in Water, Seventh International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics (STAC-7), Mielparque-Yokohama (神奈川県横浜市), June 19-21, 2013.
9. K. Inumaru (Hiroshima Univ.), Molecular selective photocatalysis of crystalline TiO₂ particles and their nanocomposites with mesoporous silica: decomposition of alkylphenols and alkylanilines, 2012 Second International Conference on Small Science, Florida(USA), Dec. 16-19, 2012.

② 口頭発表 (国内会議 23 件、国際会議 2 件)

1. 三好佑樹, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), SrTiO₃ ナノキューブ分散メソポーラスシリカの作製と光触媒能, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会, 仙台, 2013 年 1 月 9-10 日.
2. 佐古香, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), シリカをベースとした機能性コア-シェル粒子の作製とキャラクタリゼーション, 第 26 回秋季シンポジウム, 信州大学長野キャンパス, 2013 年 9 月 4-6 日.
3. 佐古香, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), ナノ粒子@シリカ型コア-シェル粒子の構造制御と特性評価, 第 52 回セラミックス基礎科学討論会, ウィンク愛知(名古屋), 2014 年 1 月 9-10 日.
4. 大橋智実, 杉本高志, 佐古香, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), 交互積層法による WO₃-TiO₂ 複合体の合成および光触媒特性の評価, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 慶応大学(横浜), 2014 年 3 月 17-19 日.
5. 盛田祐輔, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), ZrO₂ 系ナノ触媒の合成と CO₂ からの炭酸ジメチル合成反応, 第 30 回ゼオライト研究発表会, タワーホール船堀(東京都), 2014 年 11 月 26-27 日.
6. 阿久根隆之, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), TiO₂ と Fe₃O₄ の複数種ナノ粒子をメソポーラスシリカで包含した複合体の合成と機能, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 岡山大学(岡山市), 2015 年 3 月 18-20 日.
7. 檜原雅也, 佐古香, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), 疎水化無機ナノ粒子@シリカ型コア-シェル粒子の形成プロセスの解析, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 岡山大学(岡山市), 2015 年 3 月 18-20 日.
8. 白川真也, 西川拓弥, 犬丸啓(広島大), 細孔径の異なるメソポーラスシリカを用いたアミノ基修飾体の CO₂ 吸着特性, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 岡山大学(岡山市), 2015 年 3 月 18-20 日.
9. 大橋智実, 三好佑樹, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), メソポーラスシリカ-SrTiO₃ ナノキューブ複合光触媒の合成および CO₂ 光還元反応, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学(西船橋), 2015 年 3 月 18-20 日.
10. 飯尾奈々, 上村健祐, 大橋智実, 犬丸啓(広島大), CuO 担持 TiO₂-メソポーラスシリカ複合体による光照射下酸素放出第 116 回触媒討論会, 三重大学(三重県津市), 2015 年 9 月 16-18 日.
11. 大橋智実, 三好佑樹, 池田光生, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), メソポーラスシリカ-SrTiO₃ ナノキューブ複合光触媒による CO₂ 還元反応, 第 54 回セラミックス基礎科学討論会, 佐賀市, 2016 年 1 月 7-8 日.
12. 白川真也, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), BiVO₄ の水熱合成における結晶相および形態の制御,

第 54 回セラミックス基礎科学討論会, 佐賀市, 2016 年 1 月 7-8 日.

13. 上村健祐, 飯尾奈々, 大橋智実, 犬丸啓(広島大), CuO 担持 TiO₂ による酸素吸蔵-光照射下放出機能, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 早稲田大学(東京都新宿区), 2016 年 3 月 14-16 日.
14. 長田祐希, 犬丸啓(広島大), 金属間化合物 Mg_{1-x}Al_xB₂ を助触媒とした光触媒による水の完全分解, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 日本大学駿河台キャンパス(東京都), 2017 年 3 月 17-19 日.
15. 國崎佑介, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), TiO₂ 粒子-メソポーラスシリカ複合光触媒への分子吸着による反応加速効果, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 日本大学駿河台キャンパス(東京都), 2017 年 3 月 17-19 日.
16. 岡田凌輝, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), 尿素と水溶性チタン錯体を前駆体に用いた LaTiO₂N の合成, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 日本大学駿河台キャンパス(東京都), 2017 年 3 月 17-19 日.
17. 阿久根隆之, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), 水熱合成 ZrO₂ ナノ粒子触媒による CO₂ からの炭酸ジメチル合成反応, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 日本大学駿河台キャンパス(東京都), 2017 年 3 月 17-19 日.
18. 飯尾奈々(広島大), 徳留靖明, 高橋雅英(大阪府立大), 片桐清文, 犬丸啓(広島大), 層状複水酸化物ナノ粒子の CO₂ 脱離挙動, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 日本大学駿河台キャンパス(東京都), 2017 年 3 月 17-19 日.
19. 林優樹, 片桐清文, 犬丸啓(広島大), Zn-Ga 系層状複水酸化物と尿素を前駆体に用いた GaN:ZnO 固溶体の合成, 日本化学会 第 97 春季年会, 慶応大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16-19 日.
20. 池田光生, 犬丸啓(広島大), メソポーラスシリカ-光触媒粒子複合体による CO₂ 還元反応, 第 120 回触媒討論会, 愛媛大学城北キャンパス(愛媛県松山市), 2017 年 9 月 12-14 日.
21. 長田祐希, 犬丸啓(広島大), 金属間化合物を助触媒とした光触媒による CO₂ 還元および水分解反応, 第 120 回触媒討論会, 愛媛大学城北キャンパス(愛媛県松山市), 2017 年 9 月 12-14 日.
22. Koki Ikeda, Kei Inumaru (Hiroshima Univ.), Photocatalytic CO₂ reduction by mesoporous silica-metal oxide particles composites, The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (JK-Ceramics 34), 浜松, 2017 年 11 月 22-25 日.
23. Yuki Nagata, Kei Inumaru (Hiroshima Univ.), Water splitting by photocatalysts with intermetallic compounds Mg_{1-x}Al_xB₂ as cocatalysts, The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (JK-Ceramics 34), 浜松, 2017 年 11 月 22-25 日.
24. 長田祐希, 犬丸啓(広島大), 水分解光触媒反応における金属間化合物 Mg_{1-x}Al_xB₂ 助触媒の電子構造制御の効果, 第 56 回セラミックス基礎科学討論会, つくば市, 2018 年 1 月 11-12 日.
25. 池田光生, 犬丸啓(広島大), 光触媒をメソポーラスシリカで包含した複合体の CO₂ 還元特性, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 東北大学, 2018 年 3 月 15-17 日(予定).

③ ポスター発表 (国内会議 5 件、国際会議 2 件)

1. Yuki Miyoshi, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru, Preparation and photocatalytic activity of strontium titanate nanocube-dispersed mesoporous silica, International Mesoporous Materials Symposium 2013 (IMMS 2013), Awaji, 2013 年 5 月 20-24 日.
2. 飯尾奈々, 田中祐樹, 犬丸啓(広島大), TiO₂-メソポーラスシリカ複合体による CO₂ 還元, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, タワーホール船堀 (東京都), 2015 年 10 月 13-15 日.
3. 阿久根隆之, 犬丸啓, 片桐清文(広島大), 酸化チタンと酸化鉄ナノ粒子をメソポーラスシリカで包含した複合体の光触媒機能, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, タワーホール船堀 (東京都), 2015 年 10 月 13-15 日.
4. 白川真也, 西川拓弥, 犬丸啓(広島大), アミノ基修飾メソポーラスシリカの構造制御と CO₂ 吸着特性, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, タワーホール船堀 (東京都), 2015 年 10 月 13

ー15日。

5. 白川真也, 西川拓弥, 犬丸啓(広島大), アミノ基修飾メソポーラスシリカの構造制御と CO₂ 吸着特性, 第22回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 高知大学, 2015年11月21日。
6. T. Ohashi, Y. Miyoshi, K. Katagikri, K. Inumaru, Photocatalytic reduction of CO₂ over nanocomposites of mesoporous silica and SrTiO₃ nanocubes, PACIFICHEM(環太平洋国際化学会議)2015(国際学会), ホノルル(米国ハワイ州), 2015年12月15-20日。
7. 池田光生, 犬丸 啓(広島大), ¹³C NMRによるメソポーラスシリカナノ空間中の炭酸イオン種の挙動解析, 第6回CSJ化学フェスタ, タワーホール船堀(東京都), 2016年11月14-16日。

(4)知財出願

① 国内出願 (1件)

発明者:飯尾奈々, 片桐清文, 犬丸啓, 出願人:広島大学, 2017年8月30日, 特願2017-166046.

② 海外出願 (0件)

該当なし。

③ その他の知的財産権

(他に記載すべき知的財産権があれば記入してください。(実用新案 意匠 プログラム著作権 等))
該当なし。

(5)受賞・報道等

① 受賞

1. 犬丸啓, 第70回(平成27年度)日本セラミックス協会賞 学術賞, 2016年6月3日(授賞式)

② マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要も記入してください。)

該当なし。

③ その他

該当なし。

(6)成果展開事例

① 実用化に向けての展開

該当なし。

② 社会還元的な展開活動

該当なし。

§ 7. 研究期間中の活動

(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

| 年月日 | 名称 | 場所 | 参加人数 | 概要 |
|----------------|---|-----------|-------|---|
| 2013年3月9日 | 広島大学第9回体験科学講座～女子高生特別コース～ | 広島大学(東広島) | 8 | 高校生(女子)を対象に半日の実験を通して化学に親しむプログラム(研究チームメンバーが内容の企画、当日の指導を担当) |
| 2014年7月10-11日 | セラミックス協会基礎科学部会セミナー | 福山 | 40 | 若手研究者を中心とした講演会(研究代表者とチームメンバーが企画、世話人を担当) |
| 2014年9月25-27日 | 第114回触媒討論会 | 広島大学(東広島) | 900 | 触媒に関する研究発表(研究代表者が実行委員長、チームメンバーが実行委員を担当) |
| 2015年4月10日 | 第61回中国四国産学連携化学フォーラム | 広島大学(東広島) | 120 | 産官学の交流をめざした講演会(研究代表者が企画、世話人を担当) |
| 2016年8月20日 | 公開講座「暮らしを支える先端化学」 | 広島大学(東広島) | 50 | 一般向けに最新の研究成果を分かりやすく解説(研究代表者が講義を担当) |
| 2016年9月7-9日 | 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム | 広島大学(東広島) | 1,116 | セラミックスに関する発表、討論(研究代表者が実行委員長、チームメンバーが行事企画委員を担当) |
| 2017年11月22-25日 | The 34 th International Japan-Korea Seminar on Ceramics (JK-Ceramics 34) | 浜松 | 約 300 | セラミックスに関する発表、討論(Basic Science セッションチェアおよび組織委員を担当) |
| 2017年12月9日 | 第24回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国 | 広島大学(東広島) | 約 120 | 学生の手によるセラミックスに関する発表会(現地担当教員を担当) |