

研究報告書

「遷移金属氧化物薄膜で形成されたメソ空間での固体触媒機能の発現」

研究タイプ: 通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 野村 淳子

1. 研究のねらい

規則的なメソポーラス構造を有する遷移金属酸化物は、その金属元素によってそれぞれ特徴的な表面性質、すなわち触媒機能を有している。しかしそれらの原材料は高価で、調製は容易ではなく、さらに比較的低温での結晶化によって構造崩壊を免れることができない。そこで本研究では、化学的、熱的そして機械的に安定で安価に入手できるメソポーラスシリカ(SBA-15)を用い、細孔内外表面に金属氧化物・複合氧化物薄膜を形成することで、メソポーラス遷移金属酸化物と表面が類似した新規の材料を得ることを目的とした。

まずメソポーラスシリカの表面水酸基密度を調節し、遷移金属源(アルコキシド)を表面水酸基との反応により固定化、加水分解を経て焼成することで遷移金属酸化物単層膜を得る。この単層膜はメソポーラスシリカ空間内に形成されている薄膜であり、その表面特性は、バルク体遷移金属酸化物の表面特性とは化学的に異なる。そこで、この化学的性質の違いが新たな触媒機能として出現することを期待した。メソポーラス構造の特徴としては「細孔空間」、「薄いバルク相」および「曲がった表面」が挙げられる。

まず、「細孔空間」については、メソポーラスシリカ空間内に形成する遷移金属酸化物薄膜の金属元素を選択することで、表面および空間の親水性・疎水性をコントロールすることができる。この現象を利用して「水溶液中から疎水空間への有機化合物の選択的吸着」を研究テーマとして取りあげた。

次に「薄いバルク相」については、単層膜を形成した表面上に存在する水酸基に対して、単層膜生成と同様の操作を繰り返すことで、Layer-by-layer で厚みが制御された、二次元的に広がった薄いバルク層を形成する。このように制御された「薄いバルク相」は「厚み方向が極端に制限された無機物質」という特徴を示すことが期待され、結晶構造転換特性や量子サイズ効果の現れる膜厚など、物理化学的な知見を得ることを目的とした。

最後に、「曲がった表面」に関する検討は、曲率を有する反応場が触媒反応などに顕著な効果を及ぼすことが明確に示される物質が合成できた際に取りあげることにした。

2. 研究成果

(1) 概要

メソポーラスシリカ(主に SBA-15)を基板とし、その表面に存在する一定密度の水酸基と金属アルコキシドを反応させることで、 Si-O-M (Metal) を形成し、未反応アルコキシドを除去、加水分解、次いで焼成することで、金属酸化物単層膜を調製した。単層膜形成(第二層以上が存在しないこと)は、各種元素分析や構造分析、また分光学的な方法で確認した。メソポーラスシリカ表面に対する単層膜の被覆率は、同じ合成条件においても金属元素の種類で異なる。タンタル、ジルコニウム単層膜がほぼ全体を覆うような調製条件においても、ニオブ、チタ

ンでは約半分の被覆率となる。これは出発原料アルコキシドの反応性に起因していることが確認できた。また、同処理を繰り返すことで、2層以上の多層膜を段階的に調製することができた。

得られたニオブ、ジルコニウム、チタンの酸化物は、バルク体では 400 °C 付近でアモルファス体が結晶化するが、薄膜形態では 700 °C で焼成しても結晶化が起きず、高温までアモルファス構造を保つことのできる物質であることがわかった。この特性を生かし、金や銀のナノ粒子触媒の新たな担体として用いることができた。

メソポーラスシリカの親水的な空間は、疎水的な酸化タンタル膜を表面に単層形成することで疎水性に調整することができる。さらに、空間の親水性・疎水性は酸化タンタル膜の密度によっても制御できることが判明した。

一方、疎水的でない酸化物薄膜を調製したメソポーラス物質においても、水溶液から有機分子(色素)を選択的に取り込むことが観測された。この色素の吸着機構について検討したところ、窒素原子含有の色素分子は、窒素の孤立電子対が遷移金属酸化物表面に存在する酸点と相互作用することで吸着することがわかった。表面第一層に色素分子が吸着すれば、結果として細孔表面は疎水的になり、水溶液中の分子はその疎水細孔空間内に取り込まれる。すなわち、表面そのものの親水性・疎水性により与えられる空間雰囲気より、むしろ、表面のカチオンサイトや酸性水酸基の有無が、色素の取り込みに大きな関わりを持っていることも明らかとなった。

メソポーラス構造に由来する曲率表面の特性について、先ずメソポーラスシリカ基板では、2.0 nm までは表面の曲率が大きく(細孔径が小さく)なるほど、表面シラノールの酸性質が強くなり、触媒反応活性が向上することがわかった。遷移金属薄膜を形成した物質に関しては、検討を進めている。

(2) 詳細

研究テーマ A 「酸化タンタル単層膜の調製とその証明、Ta₂O₅」

遷移金属酸化物の前駆体がメソポーラスシリカ表面で反応するための活性点となる表面水酸(OH)基を、ピリジン吸着による IR 法で定量した結果、Si に対する OH 基の比率は

OH/Si=0.14 (1.5 個/nm²)と見積もられた。次に、表面に反応させる遷移金属酸化物(以下酸化タンタル)の前駆体を Ta/Si=0.01-0.50 の間で変化させ、生成物中の Ta/Si 比(ICP 法で測定)に上限値があることを確認し、ここを単層膜形成と定義した(図1)。このときの Ta/Si 比は 0.14 で表面水酸基とおおよそ 1:1 で対応していることがわかった。Ta-O および Si-O の結合長比から見積もった面積比で換算すると、SBA-15 表面の約 94 %が被覆されていることがわかった。この比は XPS や TEM

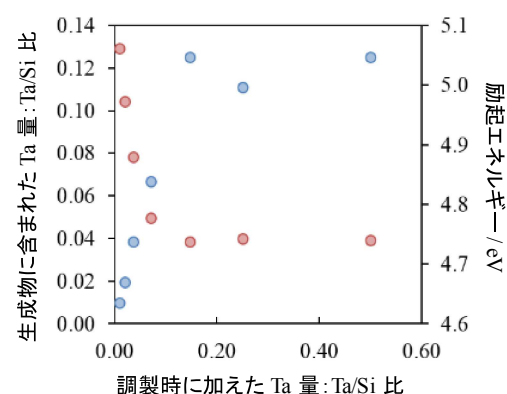


図1 調製時に加えた Ta 量に対して生成物に含まれた Ta 量(左:Ta/Si 比で表記)、及び同試料の励起エネルギー(右:UV-vis. 吸収から推定)

の EDS による元素分析値でも良い一致を示した。中心金属元素は EXAFS により歪んだ八面体の中心にあり(6配位)、全体としてアモルファス状態で存在していることが確認された。

また、形成された単層膜はバンドギャップ約 4.74 eV で、バルクの値(4.0 eV)より遥かに大きい値となった(図1)。単層膜からさらに2層、3層と膜厚を増加すると、バンドギャップは約 0.15 eV ずつ減少することが分かった。このことから、酸化タンタル膜の場合、約5層の厚みで形成されたときにバルクとしての物性と一致することが示唆された。また、半導体のバンドギャップは一番小さな広がり軸長に支配されるということがわかった。さらに、UV-vis.スペクトルの吸収端がシャープに現れていることと、さらにそれが膜厚に対して段階的に変化することをもって、表面種が均一であると判断した。(論文1)

研究テーマ B 「酸化タンタル以外の遷移金属酸化物への展開、アモルファス相の安定化」

様々な遷移金属酸化物の膜形成を試みた結果、タンタル以外に、ニオブ、チタン、ジルコニウムの酸化物相形成ができることがわかった。しかし、「一回の処理でシリカ上に固定化できる最大量」という単層膜の定義で比較すると、ジルコニウムの場合、タンタルと等しく表面を覆う様な密な単層膜形成がなされた。一方、ニオブとチタンでは、モノ金属アルコキシドを出発原料とした場合、表面被覆率は約半分となった。これはモノ金属アルコキシドの反応性に起因すると考えられたため、モノレイヤー膜の調製条件を再検討した結果、チタン11核クラスターやニオブ8核クラスターを用いた場合は、一度の反応で被覆率の高い単層膜に加えて2層目が若干形成されている膜が得られた。

各遷移金属酸化物膜を形成する操作を1-3回繰り返して生成した膜の結晶化挙動について検討した。いずれの酸化物も最終的に 500 °C 焼成を行って得られる。これはバルク体では結晶化する温度であるが、薄層膜においてはアモルファス構造を維持していた。図2に酸化チタンの例を示す。バルク体では結晶化に由来するピークが観測されているが、酸化チタン膜では3層の膜厚にしても結晶化が起きていないことが明らかである。さらに結晶化温度を上げることで、膜厚が増加すると結晶化温度が降下し、900 °C 焼成において3層膜では結晶化するが2層以下ではアモルファス構造を保つことが分かった。したがって、通常の固体触媒反応の温度では十分に耐える「アモルファス遷移金属担体」としての利用が可能であることがわかった。(特許1)

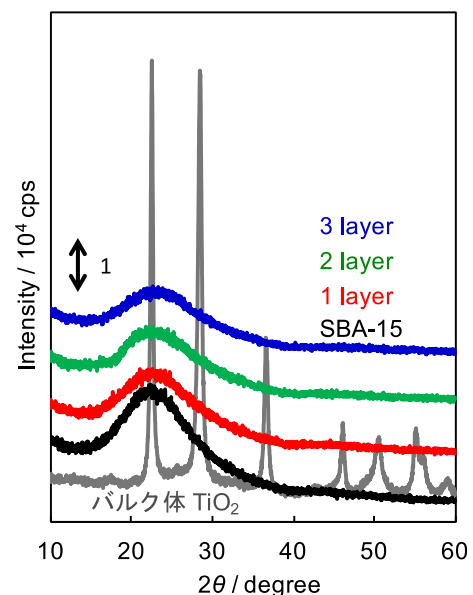


図2 500 °Cで焼成した酸化チタン膜の XRDパターン したからバルク体、SBA-15 基板、1層膜、2層膜、3層膜

研究テーマ C 「触媒担体の可能性評価」

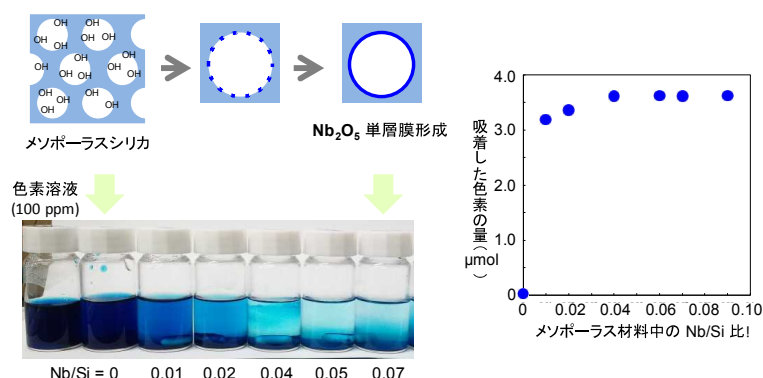
アモルファス遷移金属酸化物薄膜担体については、酸化ニオブに金(Au/Nb₂O₅)、酸化ジルコニウムに銀(Ag/ZrO₂)をそれぞれナノ粒子として高分散化した触媒を調製し、Au/Nb₂O₅では CO 酸化反応、Ag/ZrO₂ではフェニルアセチレンのカルボニル化反応を試行した。同じ金

属の担持量では、活性の良い触媒と同程度のパフォーマンスを示した。低表面積の通常の担体では 1–5 wt%を越えて金や銀を微粒子として担持できない一方、高表面積のメソポーラス担体ではより多くの金属をナノ粒子として担持できる可能性がある。このため担持量を増加した銀微粒子触媒の調製を試みている。

次に、薄膜調製の展開として、複合酸化物膜調製とヘテロ元素のドーピングの検討を行った。価数の異なる金属酸化物を複合化することで酸性質が現れることを期待して、遷移金属 (Ta, Nb, Ti, Zr)間での複合化、さらに様々な元素 (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) の 3 %ドーピングも行った。いずれの場合も目的とする物質は調製できたが、触媒反応において著しい活性は認められなかった。これは、シリカ基板 (SBA-15) が中性で不活性である (遷移金属酸化物とハイブリッドできる d 軌道や電子を有さない) ためと結論付けた。今後、シリカ上に作成したタンタル、ニオブ、チタン、ジルコニウムの酸化物薄膜の上に、さらに異なる酸化物膜を形成する方向で研究を進める。

研究テーマ D 「細孔空間への有機分子(色素)の取り込みの原理」

本研究を始めるにあたって、「メソポーラスシリカ細孔空間表面に形成した酸化タンタルの疎水性表面が細孔空間を疎水的にし、色素分子の選択的吸着を促進させる」と考えていたが、親水的な酸化ニオブ膜に囲まれた空間にも色素が取り込まれることを見出した (図3)。この現象は、色素分子はほとんどの場合、窒素原子を有しているため、窒素の孤立電子対と固体表面とが相互作用することで吸着が起こるものと推察された。表面第一層に色素分子が吸着すると、細孔表面は疎水的になり、溶液中の分子は水和しているよりも細孔内に吸着した色素上にさらに積み重なった方が安定化する。すなわち、表面の親水性・疎水性により与えられる空間雰囲気よりむしろ、表面のカチオンサイトや酸性水酸基の有無が有機色素分子の取り込みに大きな関わりを持っていることが明らかになった。この現象は、酸化チタンや酸化ジルコニウム薄膜においても観測され、メソポーラスシリカ担体と比較して色素吸着が著しく進行することで確認された。なお、細孔空間の親水性・疎水性制御 (あるいは有機分子の取り込



まれやすさ)は、単層以下の被覆率でシリカ表面に形成する膜の密度をコントロールすることで可能になることを、酸化ニオブ薄膜にて確認した。

研究テーマ E 「曲率を有する固体表面特性」

図3 様々な Nb/Si 比で調製した酸化ニオブ膜へのメチレンブルーの吸着

メソポーラスシリカの反応性に関する先行研究で、ある触媒反応が細孔径 2.0 nm のメソポーラスシリカを用いた際に最高活性を示し、それ以下あるいはそれ以上の大きさの細孔径からなる物質では、著しく活性低下することがわかっている。類似のことが遷移金属酸化物薄膜を形成したメソポーラス物質でも観測されたので、「細孔径」(空間)ではなく「表面の曲率」(構造特性)の観点から調べた。具体的には、様々な細孔径を有するメソポーラスシリカおよ

びそれらを基板とした遷移金属酸化物薄膜について、それぞれ、触媒反応と吸着分子プローブによる IR 法を用いて行った。表面曲率の変化は、メソポーラスシリカの細孔径を 1.6–10.7 nm で変化させることで図った。

まずメソポーラスシリカに関してシクロヘキサノンのメタノールによるアセタール化反応を行った結果(図4)、細孔径が小さくなるに従って 2.5 nm 付近から活性が向上し、1.8 nm の時に最高活性を示した。さらに細孔径 1.6 nm のメソポーラスシリカでは、活性は著しく低下した。また、細孔径 1.8 nm と 7.9 nm のメソポーラスシリカに塩基性プローブであるピリジンを吸着(シラノールに水素結合)させ、真空排気下で IR スペクトルを観測した。7.9 nm の試料では125℃でほとんどの吸着ピリジンが脱離した一方で、1.8 nm の試料では約 15 %の吸着種が残った。したがって、細孔径の小さなメソポーラスシリカ表面の水酸基は若干の酸性質を帯びていて、このことが触媒活性に反映していると考察した。

また、図4にて反応活性の差が顕著である試料(細孔径 2.0 nm 及び 8.0 nm のメソポーラスシリカ)について、反応を直接 IR 法で観測した。メタノールの吸着では違いは観測されなかったが、シクロヘキサノンは活性な(細孔径 2.0 nm)メソポーラスシリカ上では、カルボニル基が活性化された状態でシラノール基に吸着しており、そこへメタノールを導入すると、速やかなアセタール化の進行が観測された。ピリジン吸着の結果と合わせると、表面の曲率が大きくなることでシラノール基の酸性質が出現し、反応に活性を示すことが示唆された。今後さらに、遷移金属酸化物膜を形成した試料について検討を進める。

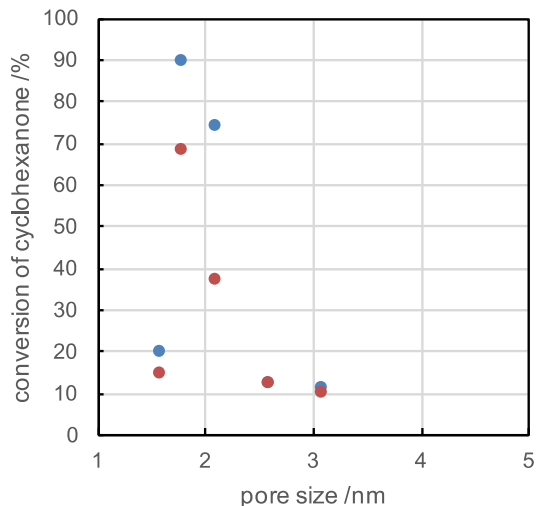


図4 細孔径の異なるメソポーラスシリカ上でのシクロヘキサノンのアセタール化反応

細孔径に対するシクロヘキサノンの転化率

3. 今後の展開

メソポーラスシリカ上の遷移金属酸化物膜が熱的に安定な高表面積を有する金属ナノ粒子触媒担体として有効なことがわかったので、様々な固体触媒系へと展開する。当初は単層膜をメインにしていたが、今後は多層膜(最外表面にシリカの影響がない物質)を中心に、膜厚とバンドギャップおよび光触媒機能の関連などの物性をくわしく調べて行くことで、薄膜に関する物理化学的知見を得る。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

遷移金属酸化物薄膜で形成されたメソ空間を有するハイブリッド無機材料を調製するための手法や最適条件を系統的に調査することにより、実験の積み重ねの上にある多くのデータから、調製時の一つ一つの段階で何が起きているのかを推測できるようになった。これは、さらに新しい無機材料を開発する際に貴重な知見として活きる。さらに、困難な「アモルファス上に形成したアモルファス物質」の解析手法を確立し、その構造を証明できた点は、大いに評価できると自負している。本研究で調製した「2、3層からなる遷移金属酸化物薄膜」は、これまでに無い新規物質で、アモルファス層がかなり高温まで安定化しているという特徴を持つ。遷移金属酸化物は比較的低い温度で結晶化が起こるため、固体触媒の担体として用いる際には結晶体として存在し、触媒反応活性はその結晶構造にも影響を受けることが知られている。本研究で見いだされた「高温でも安定なアモルファス遷移金属酸化物」は、これまでには存在しない物質であり、新たな固体触媒担体として広く応用が可能なため、その波及効果は大きい。

研究の発案段階では、単層膜が新たな触媒機能を発現することを狙いとしたものであったが、現時点では期待したほどの結果が得られていない。しかしながら、シリカ基板の複合化の検討を進めることにより、新たな機能発現を目指すことができると考えている。加えて、研究を進める過程で、メソポーラス構造に由来する「曲率を持った表面特性」を新たなテーマとして加えた。これは基礎研究として適応できる研究範囲が広いので、今後さらに深く調べていく必要があると認識している。

研究の進め方についての反省点は、研究開始初期に応用範囲を広げすぎて、的が搾り切れていなかったこと、また、最終的には達成することができたが、材料調製手法の詳細な検討をより初期段階に行っておくべきであったことであり、この反省は今後の研究活動に活かしていく。

さきがけ研究では、材料合成と物性調査および調製機構解明を一気に行うことができたため、類似研究の礎を築くことができ、今後の研究にとって大変有意義であることを確信している。これをもとに、さらに新しいメソポーラス材料の開発と応用を目指し研究を発展させていく。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った。)

(研究総括)

メソポーラスシリカ細孔内にアモルファス遷移金属酸化物薄膜を形成し、分光測定に基づいた固体触媒反応の試行錯誤を繰り返しつついくつかの興味ある現象を見い出しました。特異な空間が発現させる機能、曲率表面と触媒活性との相関、金属酸化物薄膜のキャラクタリゼーション等の成果が十分得られず、今後の検討課題になったと思います。界面を知ることの本質的な難しさはあると思いますが、理論家との連携も含め、引き続きこの特異な空間が作り出す革新的な機能発現の発見と積極的な対外発表を期待しています。

極めて困難な課題に対して、従来の触媒化学研究の判断基準や常識で研究を進めているように感じられます。例えば、表面／界面の状態解析や原子レベルでの相互作用などは研究分

野を超えた専門家との連携が重要です。また、予想される作業仮説を立てつつ、その仮説に基づいた触媒デザイン、触媒活性を突き詰める手法もあります。今回は担体としてSBA-15に絞りましたが、もう少し色々な支持体、構造体上での金属酸化物薄膜との相互作用について、上位概念を考えることも必要であるように思います。

触媒反応についてはこれからという段階なので、今後得られた触媒を用いた実験により飛躍的な成果に繋がる可能性があると思います。特に、「曲率」との関連性に繋がると良いサイエンスになると期待されます。研究のモチベーションにコスト的優位性が述べられていましたが、今回の製法では経済的意義を示すのは難しいように見え、社会・経済への波及を求めるには、この材料でなければ実現し得ない機能、あるいはこの材料が圧倒的に有利な機能、を提示することが重要だと思います。

表面構造(曲率)と触媒活性の相関を定性的に議論し一定の進捗が得られましたが、まだ大きな飛躍とは言い難いように感じます。この材料でしかできないこと、特徴となるべき反応を広い視点から考察・議論し、研究を推進することを期待しています。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. J. N. Kondo, H. Yamazaki, A. Ishikawa, R. Osuga, S. Takao, T. Yokoi, S. Kikkawa, K. Teramura and T. Tanaka, "Monolayer tantalum oxide on mesoporous silica substrate", *ChemistrySelect*, 2016, 1, 3124–3131, DOI: 10.1002/slct.201600507.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

2014年6月24-27日 口頭発表

8th International Symposium on Group Five Elements, Malaga

Emergence of Brönsted and Lewis Acid Sites on Ta₂O₅ Layer on SBA-15

Junko N. Kondo*, Shota Takao, Yu-Hsiang Wang and Toshiyuki Yokoi

2015年6月23-25日 招待講演

2015 International Conference on Nanospace Materials, Taipei

Thin Film Formation of Transition Metal Oxides on SBA-15

Junko N. Kondo, Asako Ishikawa, and Hiroshi Yamazaki

2015年9月8日 依頼講演

未踏科学技術協会第11回ナノ粒子・構造応用研究会(日本化学会・化学会館)

「メソポーラス遷移金属酸化物の調製と触媒機能」

2015 年 11 月 27 日 依頼講演

H27 年度触媒学会西日本支部・ナノ構造触媒研究会合同講演会(大阪大学豊中キャンパス
基礎工セミナー室)

「メソポーラスシリカ上に形成した遷移金属酸化物薄膜」

2015 年 12 月 15-20 日 ポスター発表

Pacificchem2015 (The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies), Hawaii

Thin Layer of Cerium Oxide Coated on SBA-15 Mesoporous Silica

Asako Ishikawa, Toshiyuki Yokoi and Junko N. Kondo*

2016 年 3 月 15 日 依頼講演

東ソー株式会社 東京研究センター

「表面修飾によるメソポーラス遷移金属酸化物薄膜の構築」