

高活性反応表面を有する多孔性材料のデザインと 触媒機能に関する研究

Design of porous materials with highly reactive surface and their functions as catalyst

京都大学大学院理学研究科化学専攻 助教 金森 主祥

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, **Kazuyoshi Kanamori**

1. はじめに

多孔体は、内部に空間や空隙を有する固体物質群の総称であり、その細孔特性や機能性を利用した様々な用途が開発され、実用化されている。多孔体としての機能や用途を考えるうえで重要なのは、多孔体の材料形態（たとえば粉体やモノリス体）、細孔の形態・サイズ・容積、細孔表面や骨格内部の化学組成である。中でも、内部表面へのアクセス可能性と表面の化学状態は特に重要であり、これらを精緻に制御した多孔体は吸着、分離、触媒材料などとして広く用いられている。

一方、省資源・省エネルギーの観点から、石油化学工業や製薬などにおけるあらゆる化学反応プロセスの高効率化が求められている。一般に、化学反応を効率的に進行させるためには反応の活性化エネルギーを低減させる触媒が用いられる。例えば、炭素-炭素結合を形成する鈴木-宮浦カップリングや溝呂木-ヘック反応では、パラジウムをはじめとする金属錯体を利用した均一溶液系が主に適用されるが、工業的には気相反応や流動層を利用した反応系が用いられることも多く、固体触媒を用いた不均一触媒の開発が欠かせない。不均一触媒は、自動車の排気ガス浄化用三元触媒に代表されるように、多孔性担体に金属微粒子が担持されている例が多い。近年は、金属ナノ粒子の作製法や触媒機能開発の発展に伴い、金属ナノ粒子を用いた不均一触媒が注目されている¹⁾。金属ナノ粒子を適切な担体に固定化した担持触媒は、反応系からの分離・回収や再生・再利用が容易であるた

め環境負荷が比較的 low、シリカゲルなどの金属酸化物や活性炭上に担持したものが既に商業的にも入手可能である。しかしながら、このような担持触媒を作製するには細孔表面への配位子の導入や、 NaBH_4 などの還元剤を用いた金属イオンの液相還元あるいは担持した有機金属化合物の焼成など、煩雑かつ多段階のプロセスが必要であり^{2,3)}、金属ナノ粒子を制御された細孔を有する多孔性担体上に簡便に担持させるプロセスの開発が望まれている。

我々は既に、高い還元反応性を有するヒドロシリル (Si-H) 基を含む前駆体であるトリメトキシシラン ($\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$, HTMS と略す) から、階層的な多孔構造を有するモノリス状多孔体をゾルーゲル法により作製した (図 1)⁴⁾。この多孔体の化学組成は理想的には $\text{HSiO}_{1.5}$ と表され、ハイドロゲンシルセスキオキサン (あるいはヒドリドシルセスキオキサン、ヒドリドシリカとも) と呼ばれ、HSQ と略される。出発溶液全体がゲル化して塊状 (モノリス状) ゲルとして得られるため、適切な形状の反応容器を用いることで材料形態を自在に制御でき、得られた多孔体はマイクロメートルサイズの整ったマクロ孔と、そのマクロ孔骨格中に 2 nm 程度のメソ孔を有することが分かっている (図 1、後述)。

本研究では、このような還元反応性表面をもつ多孔体を、金属イオンを含む水溶液に浸漬するだけで細孔表面上に金属ナノ粒子を析出させ、金属ナノ粒子を担持した多孔体を簡便に得るプロセスの確立、さらに得られた多孔体を不

均一触媒として評価することを目的とした。

2. 実験方法

階層的多孔構造を有する HSQ モノリスは我々の既報¹⁴に従い作製した。すなわち、0.05 M 硝酸溶液とメタノールを等体積混合して全体を 25 mL とし、ポリエチレンオキシド (PEO, 平均分子量 10000) 1.05 g を溶解した後、HTMS を 10.5 mL 加え加水分解し、室温でゲル化・エージングした。その後得られたゲルをメタノールで洗浄し、40 °C で乾燥させることで多孔性 HSQ モノリスを得た。

次に、得られた HSQ モノリスを、1 種類または複数種類の金属イオン (Ag^+ , Pd^{2+} , Au^{3+} , Rh^{3+} , Pt^{4+}) を含む水溶液に浸漬し、細孔表面での還元反応を進行させた。金属イオン源としてはそれぞれ、 AgNO_3 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{PdCl}_2$ 、 HAuCl_4 、 RhCl_3 、 H_2PtCl_6 を用いた。HSQ モノリス内に溶液が浸透するに従い、水素が発生し (後述の式 1 を参照)、表面での還元が進行することが目視でも確認できた。この水素発生が停止した時点で反応が完了したとみなした。浸漬する HSQ モノリスの重量 (物質質量) と金属イオン濃度比を変化させることで異なる担持量の金属 @HSQ を作製した。得られた試料は、走査型電子顕微鏡法 (SEM) や高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法 (HAADF-STEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS)、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、窒素吸脱着測定などにより評価した。

また、得られた金属ナノ粒子担持モノリスの触媒活性は、反応溶液に金属 @HSQ 触媒を浸漬して評価した。 Pd@HSQ 触媒についてはハロゲン化アリールと *n*-ブチルアクリレートの溝呂木-ヘック反応にて評価し、各種合金 @HSQ 触媒については *p*-ニトロフェノールの *p*-アミノフェノールへの還元反応にて評価した。

3. 結果と考察

3.1 HSQ 多孔体の性状

Si-H 結合は水や OH^- の攻撃を受けやすく、強酸性や塩基性条件下では容易に加水分解して

Si-OH となることが知られているが、本法は希薄酸水溶液を用いた室温での合成法であるため Si-H 結合の反応による失活がほとんど起こらず、図 1a に示す FTIR スペクトルにおいて Si-H による強い吸収ピークが確認できる。また、 ^{29}Si 固体 NMR の結果からも開裂の結果生じる Q^n 種 ($\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OX})_{4-n}$ 種、X は H または CH_3) が見られず (図 1b)、Si-H 結合が多孔体中に高度に保存される優れた手法であることが分かる。

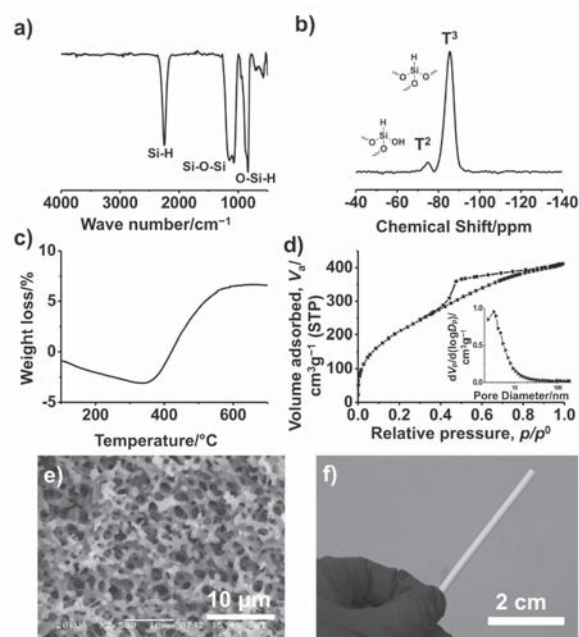


図 1 作製した多孔性 HSQ モノリスの性状。a) FTIR スペクトル、b) ^{29}Si CP/MAS NMR スペクトル、c) 熱重量分析結果、d) 77 K における窒素吸脱着等温線と BJH 細孔径分布、e) マクロ孔構造、f) カラム状に作製した HSQ モノリスの例。

また、熱分析の結果 (図 1c) からは 200 °C 付近における重量減少が見られず、乾燥ゲル中に PEO が残存していないことも分かる。水銀圧入法からはマクロ孔径が 1.6 μm であり、窒素吸脱着測定 (図 1d) と BJH 法による解析からは、中心メソ孔径は約 2 nm であることが示された。マクロ孔の形状は特徴的な共連続構造であり (図 1e)、ゾル-ゲル転移中に誘起されるスピノーダル分解に基づくものと考えられる。また、カラム状に作製した試料の一例を図 1f に示す。

3.2 Pd@HSQ の性状と触媒機能

図2に示すように、無色不透明のHSQモノリスを褐色のPdCl₂水溶液に浸漬すると、溶液中のPd²⁺がHSQ上に析出し、黒色のPd@HSQモノリスが得られることが分かる。この時、HSQモノリス中で以下に示す反応が進行し、水素ガスを発生しながら金属Pdが得られたと考えられる。

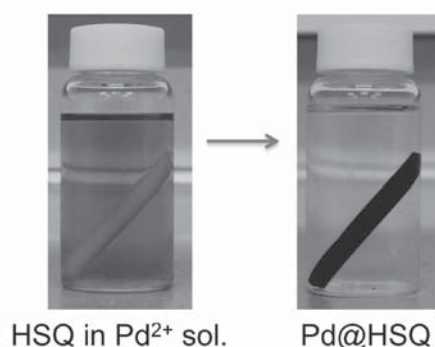
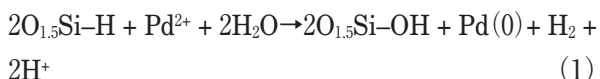


図2 Pd²⁺を含む水溶液中における還元反応の進行。

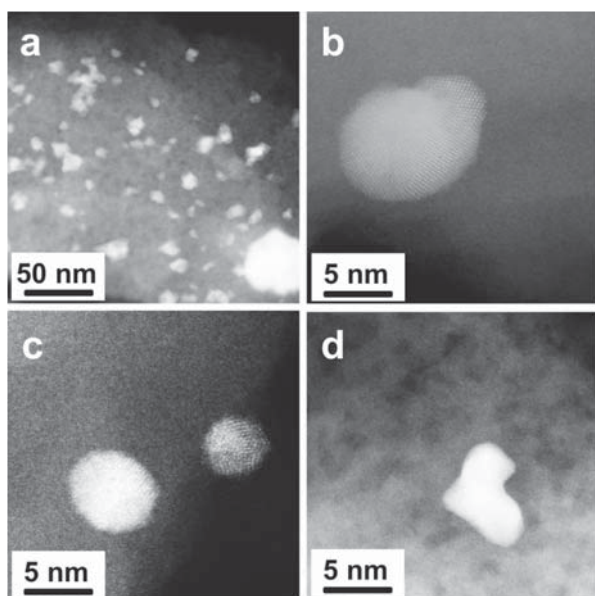


図3 Pd@HSQ試料におけるHAADF-STEM観察結果。a) 低倍率像、b-d) 高倍率像。

この試料を、HAADF-STEMにより観察した像を図3に示す。この例では、Pd微粒子は1-50nmにおよぶ幅広いサイズ分布を示すが、マクロ孔表面に比較的大きな粒子が、メソ孔内

部には物理的な制限により5nm程度の細かい粒子が生成していると考えられる。一般に、金属ナノ粒子の表面活性を高度に制御するためには、粒子サイズを数nm程度に細かくすること、サイズ分布を狭くすることが重要であるが、本法ではサイズ因子の制御に重要な添加剤であるリガンドを用いないこともあり、比較的広いサイズ分布を示す。しかしながら、金属ナノ粒子を担持した多孔体がこのように非常に簡単なプロセスで得られることは本法の特長である。

このPd@HSQを、ハロゲン化アリールとアクリル酸 *n*-ブチルの溝呂木-ヘック反応における触媒として利用した。反応系の最適化により、ターンオーバー頻度(触媒1分子が1時間あたりに転化する反応物の分子数)は $1.0 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ となった。ヨウ化アリールについては、ベンゼン環上における置換基によらず高い活性を示すことが分かったが、臭化アリールではやや活性が低下し、塩化アリール(4-メチルクロロベンゼン)では反応は起こらなかった(表1)。また、同じPd@HSQ触媒を用いて繰り返し反応を行って見たところ、10回の繰り返しにおいても転化率やTOFに変化は見られず、高い再利用特性を示した。このように、利用できる基質にやや制限があるものの、不均一触媒としての有用性を示すことができた。

3.3 合金@HSQの性状と触媒機能

上記Pdを含め、単成分金属ナノ粒子の生成に関しては既報^[4]にも述べているが、HSQ多孔体を利用した本法の利点をさらに活かすために、合金ナノ粒子担持HSQの作製も検討した。異なる種類の金属イオンを含む溶液の還元反応では、各金属種の熱力学的パラメーター、特に酸化-還元電位や酸化数の違いにより還元反応速度が異なるため、各元素が均一分散した合金を作製することは難しい。HSQを還元剤・ホストとして用いる本法では、反応速度を大きく左右する水の濃度を適切に制御することで、各元素が均一分散した2-4元系合金粒子を担持した多孔性材料を得ることができた。図4にAu-Pd 2元系におけるXRD測定結果と、

表1 Pd@HSQ を触媒として用いた溝呂木-ヘック反応における活性評価結果

R	X	Reaction time /h	Conversion /%	Yield /%	TOF /h ⁻¹
H	I	2	100	99	1.0 × 10 ²
3-Me	I	2	100	99	1.0 × 10 ²
4-MeO	I	2	100	98	1.0 × 10 ²
4-NH ₂	I	2	100	99	1.0 × 10 ²
3-MeO	I	2	100	99	1.0 × 10 ²
4-NO ₂	I	2	100	98	1.0 × 10 ²
4-Ac	I	2	100	98	1.0 × 10 ²
4-Br	I	2	100	97	1.0 × 10 ²
4-COOEt	I	2	100	97	1.0 × 10 ²
4-Me	Br	48	16	15	6.7 × 10 ⁻¹
4-NO ₂	Br	14	82	80	1.2 × 10
4-Me	Cl	48	0	0	0

Au-Pd-Pt-Rh 4 元系合金の HAADF-STEM 像および EDS 元素マッピング結果を示す。2 元系における XRD 回折角は、端成分である Au および Pd の回折角の間で連続的に変化しており、合金の形成が示唆される。また、4 元系における元素マッピングからも、微粒子内において各元素が均一に分布していることが分かる。このように、HSQ が合金ナノ粒子の作製に有効であるのは、還元反応サイトである Si-H 基の反応性を適切に制御できるため、かつ、Si-H が細孔表面に高密度で存在しており、金属イオンに対して多段階的に電子を与える効率に優れているためと考えている。

これらの合金@HSQ を *p*-ニトロフェノールの還元反応触媒として用いたところ、合金の組成に応じて活性が変化し、例えば Au-Pt 系では Au₁Pt₃ 組成において活性の極大が見られ、Pd-Rh 系においては Pd₃Rh₁ および Pd₁Rh₄ において 2 つの極大を示した。また、いくつかの合金組成においてはこれまでに報告されている合金ナノ粒子触媒と比較しても高い活性（反応速度定数）を示した^[5,6]。

シリカ系をはじめとするモノリス状多孔体においては、整ったマクロ孔と階層的多孔構造を活かした通液デバイスの一例として、高速液体

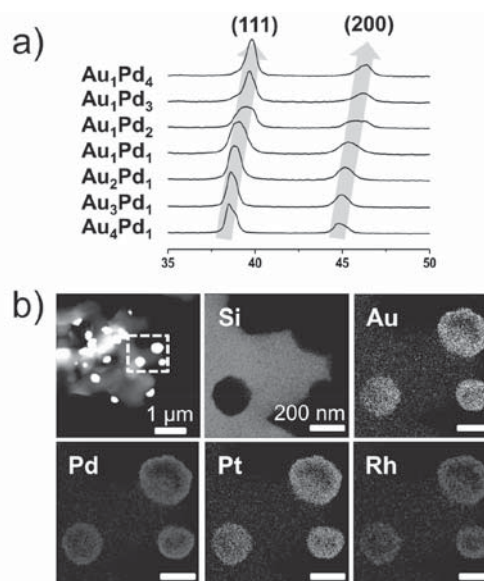


図4 a) Au-Pd 系における合金形成を示唆する XRD 測定結果。b) Au-Pt-Pd-Rh 系における HAADF-STEM 像と EDS 元素マッピング結果。

クロマトグラフィーにおける分離媒体として実用化されている^[7]。金属または合金ナノ粒子を担持した HSQ モノリスにおいても、通液型リアクターとしての応用が考えられる。図5に示したような Pd₁Rh₄@HSQ をエポキシ樹脂でクラッドしたカラムデバイスを作製し、カラムの一端から反応物をポンプで流し、別の端から生成物を取り出すことができた。容易に予想され

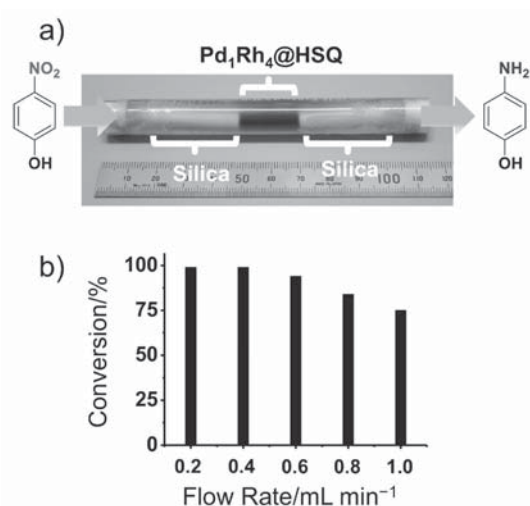


図5 a) 高活性を示す Pd₁Rh₄@HSQ を用いた通液型反応デバイス。シリカ部分は長さ調節のためである。b) 流速と転化率の関係。カラムサイズは直径4.6 mm、全長83 mmである。

るように、反応の転化率は流速の関数であり、0.6 mL min⁻¹ までは95%以上の高い転化率を示し、高効率のリアクターデバイスとしても有用であることが分かった。

4. 結論

階層的多孔構造を有するハイドロゲンシルセスキオキサン (HSQ) モノリス状多孔体を還元剤として用いて金属イオン種の還元反応を行うことで、金属ナノ粒子を担持した多孔体 (金属@HSQ) を簡便に得るプロセスを確立した。多孔体中の細孔表面に高密度に存在する Si-H 基が多段階の電子授与を効率的に引き起こすことで合金の形成も可能であり、単成分金属から4元系合金までのナノ粒子を担持した多孔体が容易に得られることが分かった。

得られた金属@HSQ モノリス状多孔体はクロスカップリング反応 (溝呂木-ヘック反応) や還元反応 (*p*-ニトロフェノールから*p*-アミノフェノール) における不均一触媒として有効に機能し、また、通液型リアクターとしても応用可能であることを実証した。さらに触媒機能を向上させるには、金属ナノ粒子のサイズやサイズ分布制御、および分散状態の改善などが重要と思われるが、本研究により、本法が高機能触媒デバイスの簡便なデザイン手法として有用

であることを示すことができた。

参考文献

- [1] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Green Chem.* **12**, 743-754 (2010).
- [2] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 481-494 (2009).
- [3] M. Sankar, N. Dimitratos, P. J. Miedziak, P. P. Wells, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 8099-8139 (2012).
- [4] N. Moitra, K. Kanamori, T. Shimada, K. Takeda, Y. H. Ikuhara, X. Gao, K. Nakanishi, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 2714-2722 (2013).
- [5] Y. Peng, X. Wu, L. Qiu, C. Liu, S. Wang, F. Yan, *J. Mater. Chem. A* **1**, 9257-9263 (2013).
- [6] L. Shi, A. Wang, T. Zhang, B. Zhang, D. Su, H. Li, Y. Song, *J. Phys. Chem. C* **117**, 12526-12536 (2013).
- [7] K. Nakanishi, N. Tanaka, *Acc. Chem. Res.* **40**, 863-873 (2007).

研究成果発表

- 1) N. Moitra, A. Matsushima, T. Kamei, K. Kanamori, Y. H. Ikuhara, X. Gao, K. Takeda, Y. Zhu, K. Nakanishi, T. Shimada, *New J. Chem.* **38**, 1144-1149 (2014).
- 2) N. Moitra, K. Kanamori, Y. H. Ikuhara, X. Gao, Y. Zhu, G. Hasegawa, K. Takeda, T. Shimada, K. Nakanishi, submitted.
- 3) N. Moitra, K. Kanamori, T. Shimada, Y. H. Ikuhara, X. Gao, K. Nakanishi, poster presentation at The 8th International Mesoporous Materials Symposium (May, 2013).
- 4) N. Moitra, K. Kanamori, T. Shimada, K. Takeda, Y. H. Ikuhara, X. Gao, K. Nakanishi, oral presentation at The 17th International Sol-Gel Conference (August, 2013).