

スマートテクノロジー新技術説明会

主催：科学技術振興機構（JST）

理工学部・池田教授

ナノカプセル触媒：ナノ粒子コア

－ 中空無機化合物構造体

発表報告書

2018.2.15

JST東京本部別館 1 Fホール

2018.3.05

フロンティア研究推進機構

1. 概 要

- JST主催の新技术説明会として、関西私立大学 9 校（本学、摂南大学、関西大学、京都産業大学、近畿大学、大阪産業大学、大阪工業大学、関西学院大学、龍谷大学）の参加による『スマートテクノロジー新技术説明会』が開催され、参加各校より 1 件ずつの発表が行われた。
- 発表資料は予稿集として聴講者に配布された。
- 本学からは、理工学部・機能分子化学科の池田茂教授による、
『**ナノカプセル触媒：ナノ粒子コア - 中空無機化合物構造体**』
の発表が行われた。
- 触媒となるナノ粒子を多孔質のカプセルにより包み込み、以下を実現したことが報告された。
 - ・触媒粒子同士凝集の防止
 - ・触媒活性の維持
- 発表内容を配布資料として纏めて陳列した。
- 発表後に名刺交換会を開き、9 名の聴講者と意見交換を行った。
- 併せて、本学理工学部、フロンティア研究推進機構、および研究シーズ集等のパンフレットを陳列し、広く本学のPRを実施した。

2.発表状況



池田教授



聴講者：67人

3.名刺交換 & 関連展示の状況



名刺交換：9人

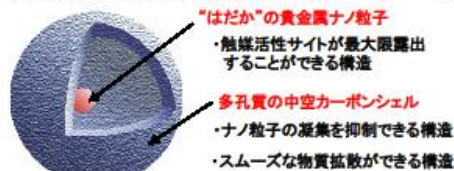
理工学部パンフレット、
配布資料等の陳列



4.配布資料

ナノカプセル触媒：「はだか」の触媒ナノ粒子を内包する中空粒子

分散不安定なナノ粒子を触媒として利用するには、ナノ粒子表面をポリマー等で保護したり、無機多孔性物質で直接被覆することが必要です。しかし、ポリマー等で保護されたナノ粒子は分離・回収して再利用することが困難であり、多孔性物質で被覆したナノ粒子では、ナノ粒子表面の活性サイトの減少により、本来有する触媒機能を十分に発揮できないという問題があります。



■多孔質中空カーボン粒子に内包した貴金属ナノ粒子の合成

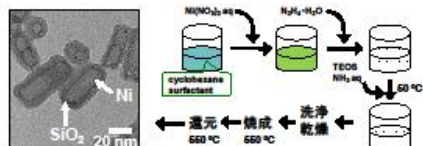
サイズの均一なナノ粒子を合成できる手法として知られているアルコール還元法を用いて合成した平均粒子径約1.8 nmのPt/PVPで被覆されたPtナノ粒子 (Pt-PVP) にテトラエチルオルトシリケート (TEOS) を作用させて、シリカ層をPt-PVPの周りに形成させた構造体 (Pt@SiO₂) を形成させます。続いて、Pt@SiO₂の外側に多孔質のシリカ層を形成させた。多孔質のシリカ層はTEOSと長鎖のアルキル鎖を有するオクタデシルトリメトキシシランとを同時作用させてアルキル鎖を含むシリカで被覆された後、熱処理してアルキル鎖を除去することで形成されました。このようにして得られた粒子 (Pt@hmc) のシリカ層内にフェノール樹脂を吸着させた後、減圧下で熱処理して炭化させ、最後にフッ酸水溶液に浸漬してテンプレートとして用いたシリカ成分を除去することで所望のコア-中空シェル構造体 (Pt@hmc) を作製しました。

■Pt@hmcの触媒機能

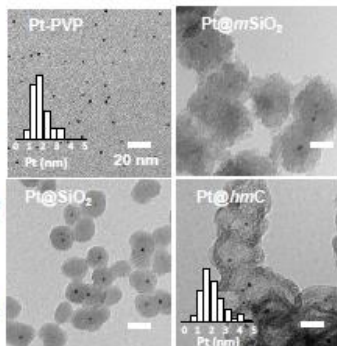
白金 (Pt) と多孔質中空炭素からなる構造体 (Pt@hmc) を用いて末端や内部に二重結合をもつさまざまなオレフィン類の水素化反応を行った結果、これが、原料として用いたPt-PVP (高分子PVPで被覆されたもの) よりも効率よく進行させました。反応後の触媒を回収・洗浄して再び反応を行っても、活性の低下なく高い活性を維持することも確認されました。また、Pt@hmcはニトロベンゼンを出発原料とするケトン類の還元アミノ化反応をスムーズに進行させました。このような高い触媒活性は活性炭担持Pt触媒などの一般的な触媒では得られず、Pt@hmcが固体触媒としての有効性を示す結果となりました。コアがRhナノ粒子からなるRh@hmcを用いてt-butylbenzeneの芳香環水素化反応を行ったところ、本構造体は水溶液中でとくに高い活性を示しました。t-butylbenzeneが親油的であることから、水を溶媒として用いることで親油的な炭素担体にt-butylbenzeneが濃縮されたためだと推察されます。すなわち、疎水性シリカによる反応物の濃縮と裸のRhナノ粒子コアによる協奏機能によって、高い触媒活性が得られました。

定置用燃料電池：都市ガスを水素へ改質し、その水素を燃料として発電

更なる普及のためには...設置の低コスト化や簡略化が課題

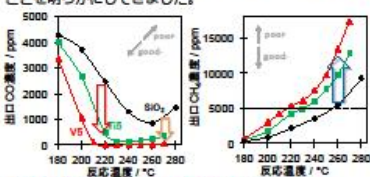


わたしたちは、ナノ粒子を含むコアと、それを覆う中空多孔質シェルからなる構造に注目しました。中空部分があることで、ナノ粒子は、表面被覆されていない「はだか」の高い反応性を有し、さらに、多孔質シェル層でナノ粒子が覆われるため、ナノ粒子同士も凝集を防止することができます。また、ナノ粒子を分離・回収した後、触媒として再利用することが容易になりました。



■中空複合炭化物物に内包させたニッケルナノ粒子

固体高分子形燃料電池の更なる普及のために、装置の低コスト化や簡略化が求められています。その手段の一つとして、改質ガス中のCO除去反応であるCO選択メタン化反応が検討されています。この反応の触媒には、広い温度域での活性と選択性、長期間の使用に耐える耐久性が求められるますが、すべての要求を満たす触媒は見出されていません。私たちは、中空状のシリカシェル中にニッケルナノ粒子を内包させたコア-シェル構造体 (Ni@SiO₂) が、CO選択メタン化反応において、高い触媒活性を示すことを明らかにしてきました。



TiやV含有により、低温でのCOメタン化活性が向上

高温域で、COメタン化が大きく進行

Ti,Zrを同時に含有させると選択性も向上

ナノカプセル光触媒：有機物を分解する「燃焼工場」

酸化チタン (TiO₂) が、光触媒として用途を広げています。しかし酸化チタンは触媒活性が高く、非選択性を持つため、有機系バインダーに混合して使用するとバインダー自体が劣化し、これを防ぐために表面を多孔性物質で被覆すると触媒活性が阻害されるという問題がありました。

■臭いや汚れの原因となる有機物だけを分解

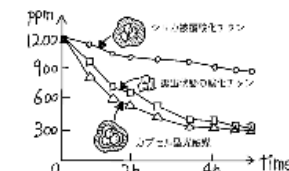
カプセル内部には中空構造。酸化チタンのナノ粒子の表面が露出した状態で隔離されています。そのため有機物との接触面積が大きく、触媒活性を高いレベルで維持できます。

PVA (ポリビニルアルコール) やメチレンブルーなど、分子サイズが比較的大きな高分子材料は、ミクロの細孔を通過できないため、酸化チタンの触媒活性は低下します。



■高い分解能力を実証

アセトアルデヒドに対する分解反応を比較する実験の結果、カプセル型光触媒は従来の酸化チタンを直接被覆する光触媒と比べて圧倒的に高い数値を示し、露出した状態の酸化チタンと同様の触媒活性を維持することが確かめられました。



■ユニークでシンプルな製造方法

最大の特徴である中空構造は、酸化チタンのナノ粒子からなるコア部を炭素含有層で覆い、さらにその上を多孔質シリカで覆ってシェル部を形成。600℃の高温で加熱すると炭素含有層が分解され、酸化チタンとシリカの間に空間が形成されます。

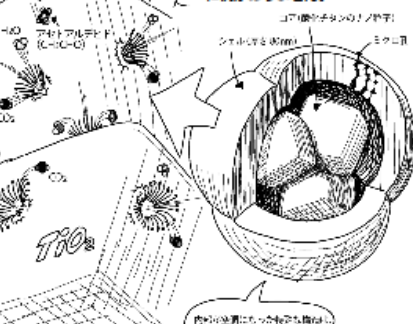


わたしたちは、こうした課題を解決するカプセル型光触媒材料を開発しました。この材料は、酸化チタンを多孔質シリカのカプセルに閉じ込め、内部で中空状態に保つことで有害な有機物だけを選択的に、高効率で分解できます。繊維などの有機素材と組み合わせが可能な新たな光触媒材料として、多方面での用途拡大が期待されます。

カプセルの外層を形成する多孔質シリカ層は、微粒子の凝集体。粒子間にミクロの細孔があり、アセトアルデヒド (CH₃CHO) や酢酸 (CH₃COOH) など、分子サイズの小さな有機物だけを取り込み、燃焼反応によって水 (H₂O) と二酸化炭素 (CO₂) に分解します。

■前例のないカプセル構造

カプセルは、粒径が数百nm、ナノサイズのシリカに光触媒を閉じ込めた材料は、これまでに例がありません。



■有機素材を用いたあらゆる製品に

有機素材との親和性が高いカプセル型光触媒は、繊維製品をはじめ、さまざまな製品への応用の可能性があります。また酸化チタンだけでなく、可視光にも反応する触媒のカプセル化の研究も進んでいます。実現すれば、さらに用途は広がるでしょう。



【PROFILE】東京工業大学大学院総合理工学研究科修士。北海道大学工学部、大阪大学助教授、同教授などを経て、2016 年から現職。専門分野：太陽電池、光触媒、半導体材料化学、環境光触媒学、電気化学、日本化学会、触媒学会、光化学