

**研究室紹介****東京工業大学資源化学研究所触媒化学部門**

教授 堂免一成

〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259

TEL 045-924-5238 FAX 045-924-5282

<http://www.res.titech.ac.jp/shokubai/DomenLab.html>**1. はじめに**

東京工業大学は大岡山と長津田地区にキャンパスがあり、われわれの研究室は長津田キャンパスにあります。(この文書が書面に出る頃には長津田キャンパスから“すずかけ台キャンパス”に改名されているでしょう)長津田キャンパスには生命理工学部、生命理工学研究科、総合理工学研究科および3つの付置研究所が設置されています。この3つの研究所は精密工学、応用セラミックス、そして資源化学研究所ですが、我々の研究室は資源化学研究所に属しています。長津田キャンパスは学部は生命理工のみで大学院生の比率が大岡山キャンパスに比べて多いのが特徴です。長津田キャンパスの最寄り駅は東急田園都市線のすずかけ台駅ですが、駅前にもほとんど飲食、娯楽関係の店がなく非常に静かで寂しい所ですが、大学院生が多いキャンパスなのでそれほど気にはならないようです。

当研究室のスタッフは私に加え野村淳子助手,原亨和助教授、高田 剛助手の計4人です。その他秘書2名、博士研究員が4名、博士課程の学生が10名、修士の学生が11名、卒研生4名、研究生1名で構成され計36人の大所帯です。

**2 研究の対象**

研究分野は、「触媒化学部門」ということもあって、みんなそれぞれ触媒と関連を持つ分野に携わっていますが、その範囲は材料合成から表面分析まで多岐にわたります。活動の場は研究室内だけでなく、資源化学研究所および日本内外を問わず他の研究グループとの共同研究も盛んに行われています。

当研究室では「高機能を有する新規触媒の開発」と「触媒反応過程での分子の動的挙動の解明」を2大柱として研究を進めています。言い換えれば触媒の研究を実践的手法と理論的な観点から行っているわけです。特に後者の分野は同研究所の基礎測定部門の廣瀬・和田研究室との共同研究で進められています。一般的に高性能な触媒を合成する上で、理論に基づいた明確な指針や手法は確立されていません。よって実践的及び理論的という2通りの観点から研究を進め、それぞれの分野において互いの研究がもう一方の研究に役立つ方向に力を注いでいます。

**3 各研究分野****3.1 光触媒による水素製造**

環境問題やエネルギー問題などが世界的に注目されるなか、それらの解決策として、太陽光の有効利用を視野に入れた研究が行われています。これらの研究は、太陽光により、電気あるいは化学エネルギーを得ようとするものです。得られるエネルギーは、クリーンであり環境問題を伴わないという、21世紀にふさわしいエネルギー資源になると考えられます。当研究室では、太陽光により水を酸素および水素に分解できる光触媒の探索・開発を行っています。これまでに、紫外光を照射することで効率よく水を分解できる光触媒をいくつか見出してきました。そして我々は、水の全分解が紫外光を用いれば可能となった現在、次なる目標、可視光による水の全分解へと移行しています。

今まで蓄積してきた触媒開発の知識、経験を駆使して、可視光応答型光触媒の開発を行っています。そして、タンタルやチタンをベースとした窒化物な

ど新規の可視光応答型光触媒を開発しました。しかし、これらの触媒の合成における課題などが今のところ残されており、水の全分解までには至っていません。光触媒の開発および探索は現在も検討されており、得られる結果は着実に可視光による水の全分解へと近づいていると考えています。

### 3.2 新規機能性無機材料の創製

#### -二次元金属酸化物シートマテリアル-

無機層状金属複合酸化物は構造のよく規定された積層構造と層間を持つため、材料の設計や機能付与において有用であります。また2次元的物性やイオン交換等の特異な性質や機能を備えており、これをベースとしソフトケミカル的手法を用いることで新規材料を創製することができます。層状化合物の中で、ペロブスカイト型構造を有する  $KM_2Nb_3O_{10}$  ( $M=Sr, Ca$ )、他に  $K_4Nb_6O_{17}$ 、 $KTiNbO_5$ 、 $Cs_{0.68}Ti_{1.03}□_{0.17}O_4$  など数多くのものが水酸化テトラブチルアンモニウムなどの有機アミンにより層剥離できることがわかっています。この2次元の剥離シートは元の機能を維持し、かつ様々な用途に使用でき、また利点として高表面積であることや、色々な組成の物質を合成できることなどが挙げられます。この材料の応用として以下のようなことに取り組んでいます。

まず剥離シートを基板上にスピコート、再配列させることで薄膜を調製できます。この薄膜は金属カチオンや有機金属錯体 ( $Ru(bpy)_3^{2+}$  など) をインターカレートすることができ、光応答性の電極材料としての利用を試みています。また剥離シートと色素をハイブリッド化することで、ナノスケールで組み立てられた新規の可視光利用の水分解触媒としての利用も検討しています。

他に剥離シートを再凝集させることで従来の層状化合物よりも高表面積をもつ多孔体を得ることができます。多孔体は光触媒活性において従来の層状化合物よりも高い活性を示し、さらに酸処理による再凝集は  $^1H-MAS-NMR$  の結果から酸性質を示すことがわかっており、高表面積で組成の規定された新規固体酸触媒として応用が期待されています。

### 3.3 メソポーラスマテリアル

均一な細孔を有する結晶性多孔物質は2nm以下の

マイクロ孔を持つゼオライトしかありませんでした。しかし、1992年にMobil社がMCM-41という均一なメソ孔(2~50nm)径で、細孔の配列構造が規則的なメソポーラスシリカを発表して以来、メソポーラスマテリアルの合成は現在に至るまで急速に発展してきた興味深い分野の一つであります。シリカ系のみならず非シリカ系メソポーラスマテリアルが多様に合成可能になりつつある現在において、触媒としての応用のほか、光・電子・磁性等の機能材料への応用が期待されています。

当研究室では、主に遷移金属メソポーラス酸化物の合成を試みています。メソ構造形成の鑄型として、界面活性剤(有機種)の円筒状ミセル形成能を利用して、有機・無機複合体を経て、有機種の除去によりメソポーラスマテリアルが合成できます。この合成法は、合成条件によりメソ構造の制御が可能であり、多孔物質とすることで通常の遷移金属酸化物では成し得ない高表面積が実現できる反面、遷移金属メソポーラス酸化物はメソポーラスシリカに比べると合成の再現性、熱的・機械的安定性に乏しい等課題は多くあります。これらの点は触媒を始めとした無機材料としての応用や実用における障壁となります。そこで、合成上に存在する数多くのファクターについて検討し、得られる知見から再現性のある合成の最適条件の追求・探索をし、更に熱的・機械的安定性の性能向上の一環として複合化・結晶化等もまた試みています。当研究室では、これまでにメソ孔が規則的に配列したメソポーラス  $Mg-Ta$  酸化物や結晶化した  $Nb-Ta$  酸化物の壁の中にメソ孔を持つ  $NbTa-Ti-1$  を合成に世界で初めて成功しました。

合成された上記材料を、X線回折(XRD)、窒素吸着、示差熱重量分析(TG-DTA)、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)等により評価を行っています。固体触媒表面の反応解析は、学問的に興味深いばかりでなく、新規触媒の開発や、修飾を行う際に工業分野への応用という点から考えても非常に重要であります。

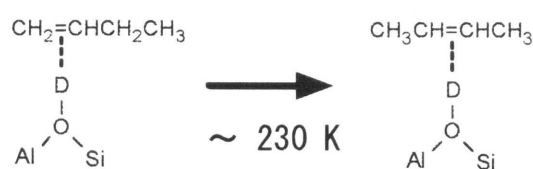
### 3.4 透過型赤外分光

固体酸触媒の中でも、ゼオライトは有機分子と同程度のスケールの細孔構造を有する結晶性物質であるために、その酸性質と共に形状選択触媒としても

広く用いられています。したがって、ゼオライト上での反応を議論する際にはその細孔構造による反応規制とその酸の性質と強さ、分布などを考慮しなければなりません。当研究室では透過赤外分光法を用いてこのゼオライト上での分子の吸着と反応に関する研究を行っています。

透過赤外分光法では、薄いディスク状の触媒に分子を吸着させることにより、その吸着や反応の様子を観測する。触媒と分子の両方を赤外光が透過するので、分子の吸着状態の変化や反応前後において、有機分子の IR スペクトルだけでなく、触媒の IR スペクトルの変化も観測される。この前後のスペクトル変化から吸着状態の変化や反応を解析することができます。

最近の研究では、細孔径の異なるゼオライトにブテンなどのアルケンを低温で吸着させたときに、ゼオライトの細孔径や分子径の僅かな差によって、細孔内へ進入できる分子とできない分子があることや、観測される細孔内での吸着状態が異なることが分かっています。また、ゼオライト上でのブテンの異性化反応がごく低温で、ゼオライト上の重水素がブテンへ取り込まれることなく進行することが見出されました。この結果から、ゼオライト上でのブテンの異性化の際には、カルベニウムイオンやアルコキシ種などの中間体を經由していないと考えられています。

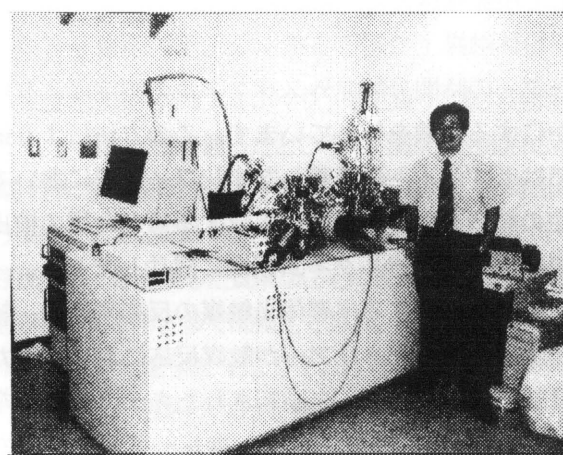


このような、反応の初期段階で起こると考えられる吸着や反応を観測、解析することにより、触媒表面上での反応過程を原子・分子レベルで理解し、素過程を解明することによって表面反応を制御することを目指しています。

### 3.4 規定表面観測

本研究グループでは、表面科学的手法を用いて触媒反応の機構をモデル化し、より深く理解することを目的としています。超高真空チャンバー内で、金

属単結晶上に原子1個1個の配列が分かっている規定された表面（金属・酸化薄膜単結晶表面）を調製し、表面構造や反応性を観測しています。表面構造は、低速電子線回折法(LEED)及び走査型トンネル電子顕微鏡法(STM)を併せて用いることにより、原子1個1個の単位で観察することが出来ます。表面の性質、反応性は、工業触媒反応において重要な反応中間体を生成するような化合物（ギ酸やエチレン、メタノール等）をこの表面に対して導入し、赤外反射吸収分光法(IRAS)、STM及びX線光電子分光法(XPS)を用いて表面吸着種の挙動を観測することにより検討しています。特にIRASでは、気相存在下でも感度良く吸着種を観測することが可能であり、より実際の触媒反応に近い条件で表面を観測することが出来



STMと堂免教授

ます。これらの手法から得られる情報を基に、表面科学的な視点から触媒反応の研究を進めています。

### 3.5 超短パルスレーザーを用いた固体触媒表面の時間分解分光

ピコ秒～フェムト秒のパルス幅を持つ超短パルスレーザーの発達により、これまで観察が不可能であった固体表面上の高速現象の観察が可能になってきています。当研究室では（1）金属および酸化物単結晶表面に吸着した分子にレーザー光を照射したときの挙動の時間分解和周波発生分光法、（2）紛体触媒の表面種の赤外ポンプ-プローブ法による振動緩和過程、（3）光触媒材料の紫外可視ポンププローブ法による光励起プロセス、などに焦点をおいた研究を行っています。

時間分解和周波発生分光法では酸化ニッケル単結晶薄膜表面に吸着したギ酸イオン種に近赤外レーザーパルス照射し、温度を急激に上げたときのギ酸イオンの分解過程をピコ秒の時間分解能で追跡し、分解の起こる前に安定状態とは別の中間状態をとることを発見し、その構造を明らかにしました。このように超短パルスレーザーを用いることにより、触媒反応の素過程をより詳細に知ることができます。この他にも、固体表面に吸着した一酸化炭素やメタノールなどの小分子の動的過程を超短パルスレーザーの照射と時間分解和周波発生分光を組み合わせることによって調べています。

粉体触媒は表面積が大きいために吸着種の赤外吸収スペクトルが測定可能になります。そこで光源として中赤外域のピコ秒赤外パルスレーザーを開発し、粉体触媒上で起こる様々な化学的現象をピコ秒オーダーの時間分解赤外スペクトルの測定により明らかにする実験を行っています。この方法により最近ではゼオライトに吸着したオレフィン類において特定の結合を励起した後生成する短寿命種の検出と脱離過程のリアルタイム観測に成功しました。

水を完全分解する半導体光触媒の反応素過程、特に光励起されたキャリアが触媒反応において果たす役割を知るために、光励起されたキャリアの挙動を紫外-可視領域のフェムト秒レーザーを使ったポンプ-プローブ法によって調べています。現段階では、層状化合物  $K_4Nb_6O_{17}$  に関して光励起電子の緩和経路やその寿命が明らかになりつつあります。

#### 4 研究室生活

研究室は B4 からポスドクまで幅広い年齢層のメンバーで構成されています。また外国人留学生（中国、韓国、チェコで計6人）も多く、国際色豊かなグループです。各学年それぞれ数人いて、みんな仲良くやっていますと思います。研究以外の活動も割と充実しています。研究室旅行は春と秋の年に二回あって、テニスや温泉などでリフレッシュします。その他、野球やサッカー、カラオケなどイベント盛りだくさんです。また外国人の先生を呼んで学生を主体とした英会話など研究以外の分野での学業面の向上にも力を注いでいます。

