

令和元年6月24日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14862

研究課題名（和文）光励起色素によるサイト選択的な金属析出と触媒調製への応用

研究課題名（英文）Controlled metal nanoparticle deposition onto solid surface utilizing photo-excited dyes and its application to catalyst preparation

研究代表者

山本 旭 (Yamamoto, Akira)

京都大学・人間・環境学研究所・助教

研究者番号：30769443

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：金属ナノ粒子を金属酸化物やカーボンなどの保持体に担持させた材料（金属ナノ粒子固定化材料）は、触媒をはじめ身の回りの多くの場面で用いられている。本研究では、色素と可視光を組み合わせた金属ナノ粒子固定化材料の新しい調製法に関する研究を行い、固体上に固定化されたポルフィリン色素に光照射することにより金イオンを還元可能であることを示した。さらに、調製した材料を用いて幾つかの触媒反応、光触媒反応を行い、今回調製した材料が触媒として機能することを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では色素と可視光を利用した金属イオンの光析出還元を利用して、固体表面上に金属ナノ粒子を析出させる手法の開発を行った。粒子径の制御など課題は残るが、本手法では色素の選択の自由度が大きく、色素を吸着させるサイトを制御することにより従来よりも精密に金属ナノ粒子を析出させることが可能になると期待される。本手法は金属ナノ粒子担持型触媒などの材料を開発する際の選択肢の一つになり得ると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Supported nanoparticle catalysts are widely used in our society. In this research, we developed a preparation method of the supported nanoparticle catalysts utilizing visible light and organic dye. Besides, we investigated the catalytic and photocatalytic activities of the prepared materials and demonstrated that the materials prepared in this work catalyzed the several reactions.

研究分野：触媒

キーワード：ポルフィリン 光析出 金 色素 光触媒 触媒 酸化チタン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属酸化物やカーボンなどの下地(担体)に金属ナノ粒子を担持・固定化した材料は、自動車や燃料電池などの触媒や光機能性材料・センサーなど様々な分野で利用されている。これらの材料の合成の幅を広げる上で、目的とする金属ナノ粒子を固体表面上に自在に構築する新規手法の開発は、重要なテーマである。固体触媒材料では、金属ナノ粒子は担体上に担持して用いられ、その担持法としては含浸法や析出沈殿法などが一般的に用いられる。また、光を使った光析出法などの方法も古くから報告されている。しかしながら、これらの手法では金属種は担体上にランダムに生成すると考えられ、生成する金属粒子の析出サイトを精密に制御することは困難である。これらの背景から金属イオンを固体表面上の特定のサイトで還元し、金属ナノ粒子を狙ったサイトに導入可能な新しい手法が開発できれば、金属ナノ粒子担持型の材料の開発に大きく貢献できると考えられる。本研究では、有機色素の光励起による金属の析出法に注目した。様々な官能基を持つ有機色素が既に多く合成されており、それらの官能基を介した固体表面上へ吸着を利用すれば、色素を狙ったサイトに導入可能であると考えられる。固体表面上に固定化された色素の光励起を利用することができれば、金属イオンを色素近傍に析出させることができると期待される。そこで本研究では、上記の色素の光励起を利用した金属イオンの還元法を開発を目的として、ポルフィリン色素の光励起を利用した金イオンの還元について検討を行った。また、調製した触媒を、金ナノ粒子を反応活性点とする触媒反応やポルフィリンの可視光吸収を利用した光触媒反応に応用した。

2. 研究の目的

本研究では、色素の光励起を利用した金属イオンの還元法を開発を目的とした。また、調製した材料の触媒・光触媒反応への応用を指向し、金属ナノ粒子や色素を担体上に固定化した種々の材料の合成を行い、それらの触媒・光触媒性能の評価を行った。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、色素として末端にカルボキシル基を有する Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP, Fig. 1)を用いた。TCPPの吸着及び金イオンの光還元のスキームを Fig. 2に示す。まず、二酸化ケイ素(SiO_2)表面に3-(Trimethoxysilyl)propylamineを用いて、アミノ基を導入した($\text{NH}_2\text{-SiO}_2$)。続いて、担体上のアミノ基とTCPPのカルボキシル基の相互作用を利用してTCPPを吸着させ($\text{TCPP-NH}_2\text{-SiO}_2$)、金のチオ尿素錯体とアスコルビン酸を存在下で可視光を照射することにより金イオンを還元し、担持Au触媒($\text{Au/TCPP-NH}_2\text{-SiO}_2$)を得た。光還元の際には、400 nmよりも長波長の光をAr雰囲気下で照射した。調製した担持金触媒を用いてエタノールのシリル化反応を行った。触媒0.1 gに対して、Dimethylphenylsilane (1.2 mmol)とEthanol (1.4 mmol)をHexane溶媒中、Ar雰囲気下で室温にて反応させ、反応物および生成物の定性・定量はFID-GCを用いて行った。

(2) TCPPを固定化した材料の光触媒への応用を目的として、TCPPの TiO_2 への吸着・固定化を行い、調製した光触媒(TCPP/TiO_2)を用いて可視光照射下でのベンジルアルコールの酸素酸化反応を検討した。 TiO_2 (JRC-TiO-14, 触媒学会)へのTCPPの吸着は、Methanolを溶媒とした吸着法にて行い、加えたTCPPはほとんど全量が TiO_2 上に吸着したことをろ液の紫外可視(UV-Vis)分析から確認した。このときTCPPの担持量は TiO_2 1 gあたり0~20 μmol とした。以降、TCPPの担持量は触媒名の後に括弧内で $\mu\text{mol g}^{-1}$ 単位で示す。光触媒反応は、試験管に触媒60 mgとAcetonitrile (1.5 mL), Benzyl alcohol (0.1 mmol)を加え、大気下で510 nmより長波長の光を照射することにより行った。反応物および生成物の定性・定量はFID-GCを用いて行った。

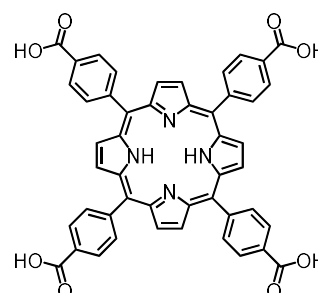


Fig. 1 Structural formula of Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP).

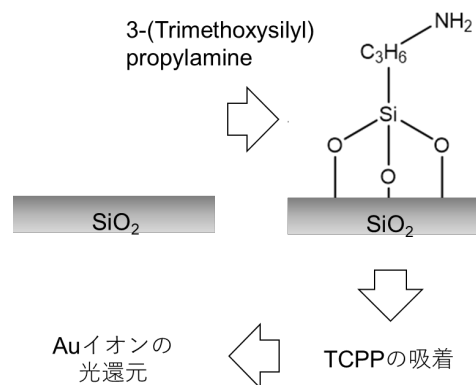


Fig. 2 Schematic illustration of preparation method of supported Au catalyst by photo-reduction method using TCPP.

4. 研究成果

(1) 色素の光励起を利用した担体上への金粒子の析出法に関する検討と触媒反応への応用

シランカップリング剤により SiO₂ 表面へアミノ基が導入されたことを確認するために拡散反射赤外分光法による固体分析を行った (Fig. 3). 表面修飾前の SiO₂ で観察された孤立水酸 (-OH) 基 (3747 cm⁻¹) 由来のピークは, シランカップリング剤による修飾によりほとんど消失し, 新たにアミノ基 (3289, 3347 cm⁻¹) およびメチレン基 (2870, 2936 cm⁻¹) に由来するピークが観察された. この結果から, SiO₂ 表面にシランカップリング剤が導入できたことが確認された.

次に表面修飾後の NH₂-SiO₂ に対して, TCPF の吸着を検討した. TCPF の吸着の確認は固体及びろ液の UV-Vis 分析により行った. TCPF の Methanol 溶液に対して SiO₂ を加えたところ, TCPF は SiO₂ に全く吸着しなかった (Fig. 4a, TCPF-SiO₂). 一方で, NH₂-SiO₂ を用いた場合, 吸着実験前では可視光域に吸収は見られなかった (Fig. 4a, NH₂-SiO₂) が, 吸着実験後に得られた固体は TCPF の Soret 帯および Q 帯に由来する吸収帯が明確に観察された (Fig. 4a, TCPF-NH₂-SiO₂). さらに吸着実験後のろ液を透過法により分析したところ (Fig. 4b), 導入した全量の TCPF (NH₂-SiO₂ 1 g あたり 5 μmol) が吸着していることが分かった. アミノ基の導入により TCPF が吸着したことから, SiO₂ の表面は TCPF を吸着しないのに対して, 導入したアミノ基が TCPF のカルボキシル基と相互作用し TCPF が担持されたものと考えられる.

担体に TCPF-NH₂-SiO₂ を用い, 金イオンの還元について検討した結果を Table 1 に示す. TCPF-NH₂-SiO₂ を用い, 400 nm よりも長波長の光を照射した場合には Au の担持が確認され (Entry 1), そのときの金の粒子径は XRD から 19.6 nm, 担持量は XRF により 2.5wt% と見積られた. TCPF の役割を検討する目的で, TCPF-NH₂-SiO₂ の代わりに NH₂-SiO₂ を用いたところ, 金イオンの吸着および還元が確認されなかった (Entry 2). また, 光照射を行わない場合 (Entry 3) においても金の吸着は認められなかった. これらの結果から Entry 1 における Au の吸着および還元が進行したのは TCPF の光励起によるものであると推察された. さらに光の照射波長を 450 nm 以上に制限したところ, 少しではあるが Au の担持が確認された. 吸収スペクトルより (Fig. 4a), 照射波長が 400 nm 以上の場合には TCPF の Soret 帯と Q 帯の両方を利用しているのに対し, 450 nm 以上では Q 帯のみが励起される. これらの結果より TCPF の Soret 帯と Q 帯のどちらかを光励起した場合でも, 金イオンが還元されるものと考えられる. また, 金イオンの光還元反応後のろ液の UV-Vis 分析から TCPF の脱離は観察されなかったことから, TCPF は光還元中も固体表面に固定化されたままで存在することが分かった. 以上の分析結果より, SiO₂ 表面上にアミノ基を介して吸着した TCPF が金イオンを還元し, 金粒子を生成可能であることがわかった.

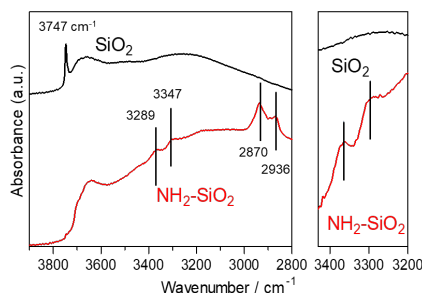


Fig. 3 Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectra of SiO₂ and NH₂-SiO₂. Background: KBr.

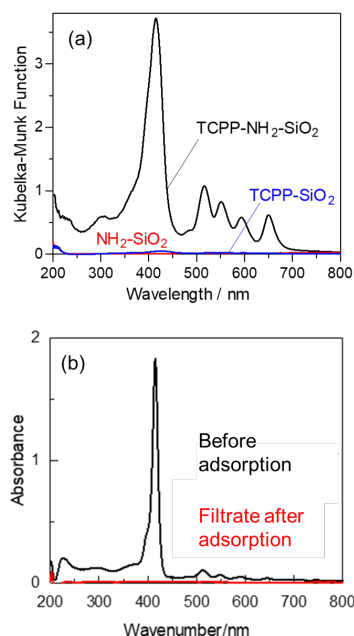


Fig. 4 (a) Diffuse reflectance UV-Vis absorption spectra of NH₂-SiO₂, TCPF-SiO₂, and TCPF-NH₂-SiO₂ and (b) UV-Vis absorption spectra of the filtrate before and after the adsorption experiment of TCPF.

Table. 1 Result of the photo-reduction of Au ions on TCPF-NH₂-SiO₂ and NH₂-SiO₂.

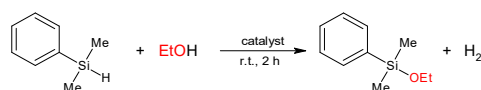
Entry	Support	Light *1 / nm	d *2 / nm	Loading *3 (wt%)
1	TCPF-NH ₂ -SiO ₂	λ > 400	19.6	2.5
2	NH ₂ -SiO ₂	λ > 400	n.d.	n.d.
3	TCPF-NH ₂ -SiO ₂	dark	n.d.	n.d.
4	TCPF-NH ₂ -SiO ₂	λ > 450	n.d.	0.36

*1 Light used in this experiment, λ: light wavelength, *2 diameter of Au particles determined by XRD, *3 Au loading determined by XRF.

エタノールのシリル化反応 (Scheme 1) をモデル反応として、色素の光励起を利用した光析出 (photo-deposition, PD) 法により調製した担持金触媒の触媒性能を評価した。比較対照として、含浸 (impregnation, IMP) 法および析出沈殿 (deposition-precipitation, DP) 法により担持金触媒を別途調製した。調製した触媒を Table 2 に示す。含浸法で SiO₂ に Au を担持した試料 (Entry 1) では XRD から Au 金属に由来する鋭い回折線が認められ (Fig. 5, black), シェラー式を用いて Au 粒子径は 68 nm と見積もられた。また、SiO₂ に析出沈殿法で Au の担持を試みたが、Au の担持は確認されなかった (Entry 2)。これは、析出沈殿時における SiO₂ 表面と Au 錯体の静電反発によるものと考えられる。一方で、NH₂-SiO₂ に対して含浸法や析出沈殿法で Au を担持した場合は、Au 粒子径はそれぞれ 7.5 nm および 6.6 nm となり、比較的小さい Au 粒子が生成していることが分かった。

調製した各触媒を用いてエタノールのシリル化反応 (Scheme 1) を行った際の生成物の収率の経時変化を Fig. 6 に示す。Au/NH₂-SiO₂ (DP) を用いた場合に最も高い反応速度が得られた。一方で、Au/SiO₂ (DP) ではほとんど反応が進行しなかったが、これは、Table 2 の XRF の結果より Au が担体上に担持されていないためであると考えられる。光析出法で調製した Au/TCPP-NH₂-SiO₂ (PD) を用いた場合は、反応自体は進行したものの、その活性は Au/NH₂-SiO₂ (IMP) と同程度であった。一般に、同じ担持量で比較した場合は Au 粒子の粒子径が小さいほど触媒活性点となる表面の Au 粒子が増加するため、高い活性を示すと期待される。しかしながら、今回の結果では、最も粒子径の大きい Au/SiO₂ (IMP) が Au/NH₂-SiO₂ (IMP) と同程度の活性を示した。この結果は、表面の活性点の数以外に触媒活性に影響する因子があることを示すものと考えられたため、次に最も活性の高かった Au/NH₂-SiO₂ (DP) において様々な温度で焼成処理を行い、それらの触媒活性を評価した (Fig. 7)。その結果、高温で焼成するほど反応速度が向上することがわかった。これは、高温焼成により Au の表面状態が変化したことによるものと考えられる。

以上の検討により、固体表面上に固定化したポルフィリン色素の光励起を利用した Au イオンの還元法の開発に成功し、さらに調製した触媒がエタノールのシリル化反応の触媒として機能することを確認した。一方で、担持された Au 粒子の粒子径は、析出沈殿法や含浸法 (Table 2, Entry 4 と 5) で調製した触媒のものよりも大きく、触媒への応用を考えた場合には、Au 粒子の微粒化が課題であることがわかった。



Scheme 1. Dehydrogenative silylation of ethanol.

Table 2. Supported Au catalysts prepared in this work.

Entry	Catalyst	d^* / nm	Loading ^{*2} (wt%)
1	Au/TCPP-NH ₂ -SiO ₂ (PD)	19.6	2.5
2	Au/SiO ₂ (IMP)	68	5.0
3	Au/SiO ₂ (DP)	n.d.	n.d.
4	Au/NH ₂ -SiO ₂ (IMP)	7.5	4.8
5	Au/NH ₂ -SiO ₂ (DP)	6.6	4.6

*1 diameter of Au particles determined by XRD, *2 Au loading determined by XRF.

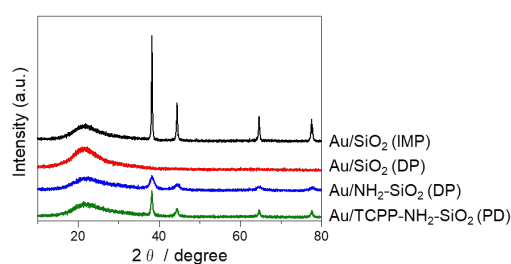


Fig. 5 XRD patterns of the supported Au catalysts prepared in this work.

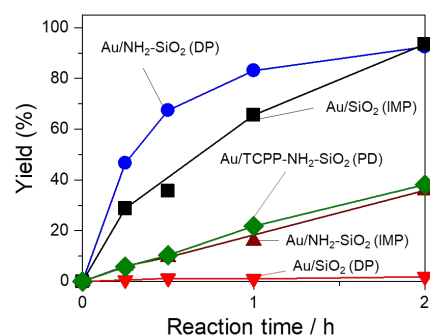


Fig. 6 Time course of the dehydrogenative silylation of ethanol over supported Au catalysts.

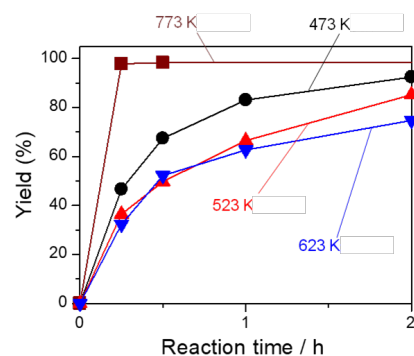


Fig. 7 Time course of the dehydrogenative silylation of ethanol over Au/NH₂-SiO₂ (DP) after the calcination at various temperatures.

(2) TCPP/TiO₂ 光触媒を用いた可視光照射下でのアルコールの酸化反応

二酸化チタンに TCPP を吸着・固定化した触媒の光触媒性能を検討することを目的として、光照射下でのベンジルアルコールの酸化反応を行った。いずれの反応条件においてもベンジルアルコールおよびベンズアルデヒドの量の和は、反応開始時に導入したベンジルアルコールの量と同程度であった。また、いずれの場合もベンズアルデヒドの酸化生成物である安息香酸の生成は認められなかった。TCPP/TiO₂(5)に1時間、可視光 ($\lambda > 510 \text{ nm}$) を照射したところ、29%の収率で生成物であるベンズアルデヒドの生成が認められた (Entry 1)。一方で、TiO₂ のみや TCPP のみの場合では生成物はほとんど認められなかった (Entry 2 and 3)。

さらに、色素からの電子注入が起こらないと考えられる Al₂O₃ を担体として用いた場合では収率は7%と低い値となった。TCPP の担持量について検討したところ、担持量の増加に伴い収率の増加が認められた。TCPP の担持量が活性に与える影響について検討するために、各試料の UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。測定の際には、吸収強度の飽和を避けるために TCPP/TiO₂ 試料を測定用サンプル中の TCPP の量が同じになるように TiO₂ で希釈して測定を行った。Fig. 8 に示す通り、いずれの試料でも TCPP に由来する Soret 帯および Q 帯の吸収が観察された。一方で、担持量を変化させても Q 帯の吸収は変化しなかったが、担持量の増加にともない Soret 帯の形状および吸収強度の変化が観察された。TCPP などの色素では、色素同士の会合により吸収スペクトルが変化することが知られているため、TCPP の担持量の増加により、TCPP 同士の会合が起こったと考えられる。一方で、希釈した触媒を用いて、Q 帯のみを光励起する条件 (Fig. 9) にて、本反応の初速度を評価したところ、初速度は同程度の値となった。光の吸収量は試料間で大きく変化しないと考えられるため、この結果は、上記のいずれの触媒においても TCPP 一分子当たりの反応速度 (TOF) は変化しないことを示している。すなわち、Table 1 において、TCPP の担持量を増加させたときに高い収率が得られたのは、TCPP の量の増加により吸収できる光子の総量が増加したためであると考えられる。Table 1 の結果では、TCPP の担持量が低いほど TON が増加する傾向が認められた。TCPP/TiO₂(5) では TON は 97 となり、本反応が光触媒的に進行しているものと考えられる。また、TCPP/TiO₂(5) が TCPP/Al₂O₃(5) よりも高い収率を示したことは、反応機構の違いによるものと考えられる。TiO₂ の伝導体は TCPP の LUMO よりも低く、光照射により TCPP から TiO₂ への電子注入が可能であると考えられるが、Al₂O₃ の伝導体は TCPP の LUMO よりも十分のため電子注入が起こらないと考えられる。すなわち、TCPP/Al₂O₃(5) では、光励起された TCPP が酸素分子を直接活性化し反応が進行するが、TCPP/TiO₂(5) では、上記の経路の他に光励起された TCPP から TiO₂ への電子注入が起こり、TCPP の酸化体が生成し、その酸化体を介したベンジルアルコールの酸化反応が進行するものと考えられた。

Table 3. Results of photocatalytic oxidation of benzyl alcohol over various photocatalysts.

Entry	Catalyst	Yield (%)	M.B. ^{*1} (%)	TON
1	TCPP/TiO ₂ (5)	29	93	97
2	TiO ₂	1	86	-
3	TCPP	0.2	100	0.2
4	TCPP/Al ₂ O ₃ (5)	7	99	21
5	TCPP/TiO ₂ (10)	45	98	75
6	TCPP/TiO ₂ (20)	64	91	52

*1 material balance. *2 turnover number based on the number of TCPP.

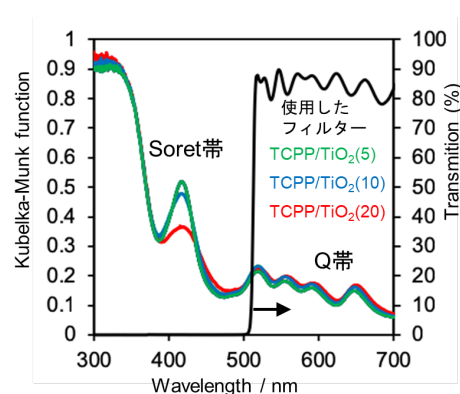


Fig. 8 UV-Vis absorption spectra of TCPP/TiO₂ samples with various TCPP loading.

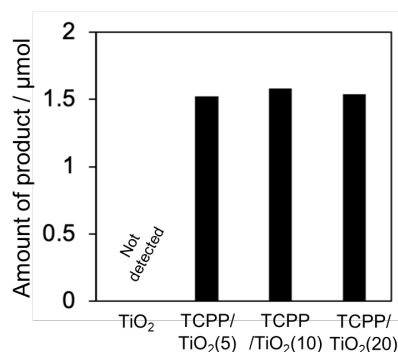


Fig. 9 Amount of benzyl alcohol over TCPP/TiO₂ samples with various TCPP loading. Reaction time: 5 min.

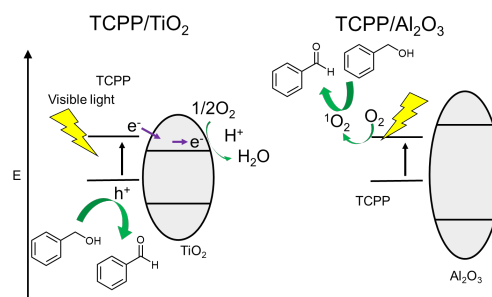


Fig. 10 Proposed reaction mechanism of photocatalytic oxidation of benzyl alcohol over TCPP/TiO₂ (left) and TCPP/Al₂O₃ (right).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

① A. Yamamoto, T. Ohara, H. Yoshida, Visible-light-induced photocatalytic benzene/cyclohexane cross-coupling utilizing a ligand-to-metal charge transfer benzene complex adsorbed on titanium oxides, Catal. Sci. Technol. 査読有, 8, 2018, 2046–2050. <https://doi.org/DOI:10.1039/c7cy02566a>

〔学会発表〕 (計 5 件)

① 有機修飾シリカ担体を用いた担持金触媒の調製とシリル化反応への応用, 長谷川隆斗・山本旭・吉田寿雄, 第 120 回触媒討論会, 2017 年 9 月 12 日～14 日, 愛媛大学 城北キャンパス

② 担持金属触媒を用いたベンゼンとエチレンからの気相スチレン直接合成, 高橋裕貴・山本旭・吉田寿雄, 第 120 回触媒討論会, 2017 年 9 月 12 日(火)～14 日(木), 愛媛大学 城北キャンパス

③ ポルフィリン修飾二酸化チタン光触媒を用いた可視光アルコール酸化反応, 後藤慎介・山本旭・吉田寿雄, 日本化学会第 99 春季年会, 2019 年 3 月 16 日(土)～19 日(火), 甲南大学 岡本キャンパス

④ 酸化チタン光触媒と担持パラジウム触媒による脱水素的ベンゼンのシアノメチル化反応, 齊藤 祐太・山本旭・吉田 寿雄, 日本化学会第 99 春季年会, 2019 年 3 月 16 日(土)～19 日(火), 甲南大学 岡本キャンパス

⑤ ポルフィリン修飾二酸化チタン光触媒を用いたアミンの酸化反応, 今野翔斗・山本旭・吉田寿雄, 日本化学会第 99 春季年会, 2019 年 3 月 16 日(土)～19 日(火), 甲南大学 岡本キャンパス

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://yoshida.jinkan.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。