## 科学研究費助成事業

研究成果報告



機関番号: 22604
研究種目:基盤研究(C)
研究期間: 2011 ~ 2014
課題番号: 2 3 5 5 0 1 2 6
研究課題名(和文)サイト選択的金属担持メソポーラス型チタニア光触媒による水素生成システムの開発
研究課題名(英文)Synthesis of nanopore site-selective Pt-loaded mesostructured TiO2 and its application for photocatalytic hydrogen evolution
研究代表者
堤 健(Tsutsumi, Ken)
首都大学東京・理工学研究科・准教授
研究者番号:00304163

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文):1-ドデカンチオールとPtCl2との反応により得られる有機白金錯体と中性ドデシルアミン、 カチオン性ドデシルアミン塩酸塩界面活性剤から、有機白金錯体/界面活性剤液晶を得た。これらの混合液晶を用いた 鋳型合成法により、白金が細孔内部に選択的に担持されたサイト選択的白金担持メソポーラスチタニア触媒を得た。本 触媒は、無機塩より合成された従来型触媒よりも高い水素生成活性を示した。これは、白金が細孔内選択的に担持され たことに起因する。さらに、細孔内、外に白金と金あるいはルテニウムをサイト選択的に担持した二元金属担持メソポ ーラス酸化チタンの合成に成功し、グルコースバイオマスからの高効率水素生成反応を構築した。

研究成果の概要(英文): Nanopore site-selective Pt-loaded TiO2 nanocrystals were synthesized via a sol-gel process using new organoplatinum/surfactant liquid crystals containing [C12H25SH][PtCl2] and neutral or cationic surfactants (C12H25NH2 and C12H25NH2HCl respectively) as the template. The obtained Pt/TiO2 catalysts exhibited considerably higher photocatalytic performance for hydrogen evolution compared with the corresponding Pt/TiO2 catalysts, which were synthesized using the inorganic salts PtCl2 and H2PtCl6. This phenomenon may be because of selective Pt loading into the pore sites of the mesoporous TiO2. In addition, site-selective Pt/Au and Pt/Ru-loaded TiO2 nanocrystals. These bimetal-loaded mesoporous TiO2 shows high photocatalytic performance for hydrogen evolution from glucose aqueous solution.

研究分野: 触媒化学

キーワード: 光触媒 チタニア 水素生成 バイオリファイナリー メソポーラス材料 金属担持触媒

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1) 金属担持光触媒

酸化チタン電極による水の光分解-ホン ダ・フジシマ効果--の発見以来、クリーンに 水素を製造する技術開発の一環として、高活 性な水素生成半導体光触媒の開発が世界的 に進められている。特に酸化チタン半導体は、 高い光触媒酸化還元反応活性と光触媒反応 過程における高安定性、環境低負荷性から、 水素生成光触媒としての研究が活発に行わ れている (E. Pulido Melián, Cristina R. López, A. Ortega Méndez, O. González Díaz, M. Nereida Suárez, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Navío, D. Fernández Hevia, Int. J. Hydrogen Energy, 38, 11737 (2013) and references cited therein)。触媒活性向上 法としては、金属担持が一般的に知られてい る。これは、高い仕事関数値を有する金属の 電子受容能を利用したものある。つまり、光 励起により生じた conduction band (CB)の 電子が担持金属に移動することで、valence band (VB) の正孔との recombination を抑 えられ、活性な電化分離状態が長寿命化する ことに起因する。酸化チタン光触媒の水素生 成効率を増強させるためには、白金などの遷 移金属が担持される (M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, Renew. Sustain. Energy Rev., 11, 401 (2007) and references cited therein)。しかし、担持金属 は触媒表面を覆うことで光を遮蔽し、光触媒 の吸収光子量の減少を引き起こす。また担持 金属は還元生成物(水素)、酸化生成物(酸 素)の逆反応(backward reaction)の触媒 としても働くことから、金属担持量の過度の 増加は水素生成量の低下を招く。従って金属 担持量は、触媒に対し 1wt%が上限とされて いる (L. Wang, S. Tomura, M. Maeda, F. Ohashi, K. Inukai, M. Suzuki, Chem. Lett., 1414 (2000))。このため、光触媒活性の向上 には、新しい合成技術の開発が必要となって いた。

(2) バイオマスを活用した光触媒水素生成 半導体光触媒ではバンドギャップエネル ギー以上の光を照射すると、価電子帯から伝 導体へ電子が光励起する。発生した電子がプ ロトンを還元し水素が生成する。この水素生 成を触媒的に進行させるためには、光励起の 際に価電子帯に発生した正孔に電子を供給 する犠牲剤が必要となるが、近年、グルコー スなどのバイオマス資源を犠牲剤として利 活用した酸化チタン光触媒による水素生成 反応が報告されている(P. Gomathisankar, D. Yamamoto, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, Int. J. Hydrogen Energy, 38, 5517 (2013) and references cited therein)。犠牲 剤は光触媒反応過程で酸化され、最終的に二 酸化炭素に分解されるが、バイオマスは光合 成で二酸化炭素を消費することから、バイオ マスを光触媒反応に組み込むことで、二酸化 炭素の増減のないカーボン・ニュートラルな 水素製造システムが構築される。

しかし、既知の酸化チタン光触媒では、酸 化されやすいメタノールなどの第1級アルコ ール犠牲剤に代えグルコースを用いると、水 素生成効率が著しく低下する。光触媒反応は、 光吸収で発生した電子と正孔による還元と 酸化反応が同時に起こることで触媒的に進 行する。従って、バイオマスを使用した水素 生成の効率化には、還元反応助触媒である自 金に加え酸化反応助触媒を担持することが 有効である。グルコースの酸化触媒として、 金が有効であることが報告されている(M. Haruta et al, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 9265 and references cited therein) $_{\circ}$ しかし、白金と金のような異なる金属を光触 媒に担持した場合、2種金属それぞれの助触 媒作用が競合し、逆に触媒活性低下を招くこ とが問題となり、2元金属担持触媒開発がほ とんど進められていなかった。

(3) 光触媒によるバイオリファイナリー

バイオマスは再生可能資源であることか ら、バイオリファイナリーは化石資源依存を 軽減した持続型社会の構築において重要な 課題の1つである。また、地球温暖化の主要 な原因と考えられる温室効果ガス(二酸化炭 素)排出量削減技術として、カーボン・ニュ ートラルであるバイオマスの化学物質変換 (バイオリファイナリー)が注目されている。 一方、我々は、これまでに環境調和、省エネ ルギーの観点から、太陽エネルギーを化学反 応に利用する光触媒反応システムの開発を 進めてきた。有機合成化学分野においても光 エネルギーを化学反応エネルギーに変換す る半導体光触媒の利用技術が注目されてい る (H. Kisch, Angew. Chem. Int. Ed., 52, 812 (2013) and references cited therein) $_{\circ}$ バイオリファイナリーにおいて、光エネルギ ーを有効に活用できれば、それらの化学反応 過程においてもクリーン且つ化石燃料や電 気エネルギー消費を軽減する次世代型化学 技術となることが期待される。

#### 2. 研究の目的

# (1) サイト選択的金属担持メソポーラスチ タニア光触媒

本申請研究プロジェクトでは、従来の金属 担持光触媒の問題点を克服した理想的な光 触媒として、細孔内部のみ金属を担持させた サイト選択的白金担持メソポーラス型チタ ニア TiO<sub>2</sub> 触媒をデザインした(図1)。CB の電子は細孔内に担持されたに白金に移動 するため、細孔内が還元サイトとなり、この 細孔内で水素が生成する。細孔外の TiO<sub>2</sub> 表 面が酸化サイトとなり、ここで酸素が発生す る。本触媒では、メソポーラス構造に基づく 比表面積の増大に加え、(1) 細孔外表面に 金属は担持されていないので光が遮蔽され ない、(2) 金属が存在する細孔内部が還元 反応サイト、細孔外表層が酸化反応サイトと 反応場が分離されることで、酸化還元逆反応 が抑えられる、(3)金属による光の遮蔽、 逆反応を考慮することなく金属担持量を増 やすことが可能となり、電子、正孔の recombinationを効果的に抑制できる、など の新しい特質が付与される。また、メソポー ラス化による比表面積の増大と分子認識機 能は、触媒反応効率向上につながると考えら れる(V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater. 125*, 170 (2009))。



図1. サイト選択的白金担持メソポーラス型 TiO2 触媒

以上の概念の元、本研究プロジェクトでは、 サイト選択的金属担持メソポーラスチタニ ア光触媒の合成法を開発し、従来よりも高効 率な光触媒水素生成反応システムを構築す ることを目的とした。

(2) サイト選択的二元金属担持メソポーラ ス酸化チタン光触媒の開発とバイオマスか らの水素生成

本研究では、これまで例のない白金と金の 異なる助触媒をメソポーラス酸化チタンの 細孔内部と外部に分けて担持した部位選択 的白金/金二元金属担持メソポーラス酸化 チタン触媒を設計した。これまで2種の異な る助触媒金属を部位選択的に担持した酸化 チタン触媒は報告されていない。所望の触媒 が想定通り合成できれば、白金還元反応サイ トと金酸化反応サイトが分離されることで、 効率的なバイオマスからのカーボン・ニュー トラル水素製造が可能となる(図2)。本研 究による TiO<sub>2</sub> 触媒の触媒活性向上が基質適 用範囲を拡張し、様々なバイオマス資源の有 効利用を具現化することを目的とした。



**図2**.二元金属担持メソポーラス酸化チタン光触媒の開 発とバイオマスからの水素製造

<u>(3)半導体光触媒を用いた HMF (5-ヒド</u> ロキシメチルフルフラール)の合成

バイオマス資源であるフルクトースから 脱水反応で生成する HMF は、医薬品やバ イオ燃料、ポリマー原料など、多様な活用 が提案されているバイオマス由来プラット フォーム分子の1つである (J. Lewkowski, *Arkivoc*, *i*, 17 (2001) and references cited therein)。HMF 合成触媒として、無機酸 や強酸性カチオン交換樹脂、H-型ゼオライ ト、ヘテロポリ酸などが報告されているが、 これらの触媒反応の多くが高温加熱を必要 とする。また、生成した HMF の加水分解 によるレブリン酸およびギ酸の副生や反応 中間体や HMF のポリマー化により、HMF 合成選択率低下が引き起こされている。こ れらの問題を克服するために、我々は光エ ネルギーを反応熱に変換する半導体光触媒 システムを適用した有機変換反応を考案し、 省エネルギー、高選択的 HMF 合成法の開 発を目的とした。

#### 3. 研究の方法

<u>(1)サイト選択的白金担持メソポーラス酸</u> <u>化チタン光触媒の合成</u>

従来の金属担持法では、塩化白金酸 (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) などの無機金属錯体が担持用金 属試薬として用いられる。この場合、メソポ ーラス材料においては、細孔の内外部を区別 することなく金属が担持されてしまう。そこ で細孔内サイトに選択的に金属を担持させ るため、界面活性剤と相互作用し得る長鎖メ チレン配位子を有する有機白金錯体を調整 し、これを金属担持用試薬として用いること とした(式1)。合成した有機白金錯体 ((C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>L)PtCl<sub>2</sub>) とドデシルアミン中性界 面活性剤(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>2</sub>)を水中で混合した。 ここで、有機白金錯体と界面活性剤は、互い のドデカメチレン鎖の疎水性相互作用によ り自己組織化し、白金を内包した有機白金錯 体/界面活性剤混合液晶鋳型を形成すると考 えられる。チタン源として、Ti(O<sup>4</sup>Pr)4を用い、 有機白金錯体/界面活性剤混合液晶を鋳型に したゾル・ゲル反応を進行させ、酸化チタン 前駆体を得た。500℃焼成により、酸化チタ ンの結晶化と有機配位子および界面活性剤 除去を行った。光析出法により、Pt(II)をPt(0) に還元し 1wt%Pt/TiO<sub>2</sub>を得た。



式1. 有機白金錯体を白金源に用いたサイト選択的金属 担持メソポーラスチタニア光触媒の合成1

続いて、カチオン性界面活性剤を用いた鋳型合成法に、白金担持試薬として有機白金錯体を適用した(式2)。合成した有機白金錯体((C12H25SH)PtCl2)とドデシルアミン塩酸塩界面活性剤(C12H25NH3\*Cl)を水中で混合した。比較として、他の白金錯体((C12H25SH)H2PtCl6)についても、同様に検討した。ここで、有機白金錯体と界面活性剤は、互いのドデカメチレン鎖の疎水性相互

作用により自己組織化し、白金を内包した有 機白金錯体/界面活性剤混合液晶鋳型を形成 すると考えられる。チタン源として、 (ACA)Ti(OPr)3を用い、有機白金錯体/界面活 性剤混合液晶を鋳型にしたゾル・ゲル反応を 進行させ、酸化チタン前駆体を得た。500℃ 焼成により、酸化チタンの結晶化と有機配位 子および界面活性剤除去を行った。光析出法 により、Pt(II)を Pt(0)に還元し 1wt%Pt/TiO2 を得た。

C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH + H <sub>m</sub> PtCl <sub>n</sub> H <sub>2</sub> O, rt, PtCl <sub>2</sub> 24 h H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	
$(ACA)Ti(O'Pr)_{3} O_{2}$ $40 °C (24 h), 500 °C, 4 h$ $80 °C (7 d)$ ACA: acetylacetone	$\frac{h_{V}}{CH_{3}OH/H_{2}O} \rightarrow 1 \text{ wt%Pt/TiO}_{2}$ 1i-k

式2. 有機白金錯体を白金源に用いたサイト選択的金属 担持メソポーラスチタニア光触媒の合成2

(2)サイト選択的白金/金二元金属担持メ ソポーラス酸化チタン光触媒の合成

サイト選択的白金担持メソポーラスチタ ニア 1i に金を担持することとした(式3)。 細孔外に部位選択的に金を担持させるため に、メソポーラス酸化チタンの分子サイズ認 識能を利用する。細孔径は 1.8~4.5nm 分布 となる分析結果を得ている。そこで、金担持 試薬として、ナノ金分散液を用いる。ナノ金 分散液では、金が細孔サイズよりも大きいポ リエチレンイミンポリマーに会合されたコ ロイドとなっているため、細孔内に入り込む ことなく細孔外にのみ金が固定化される。 H<sub>2</sub>O とナノ金分散液を加え、80℃で静置させ て溶媒を除去した。溶媒除去後、200℃焼成を 行った。光析出法により、Pt(Ⅱ)を Pt(0)に還 元し、部位選択的二元金属担持メソポーラス 酸化チタンを得た。比較として、ナノ金分散 液に代えて、テトラクロロ金 (Ⅲ)酸四水和物

(HAuCl<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O)とナノルテニウム分散液 をそれぞれ用いて、二元金属担持酸化チタン を別途合成した。



式3.サイト選択的白金/金二元金属担持メソポーラス チタニア光触媒の合成

#### (3) シラノール基修飾 Si-OH 触媒合成

半導体光触媒が光を吸収すると、価電子帯 の電子が伝導体へ光励起し、正孔が価電子帯 に発生する。この光励起電子が正孔と再結合 する際に、バンドギャップエネルギーに相当 する熱エネルギーを放出する。この熱エネル ギーを反応熱に利用する半導体光反応シス テムを考案し、フルクトースからの HMF 合 成に適用した。

フルクトースに効率的に半導体からの熱 エネルギーを供給するために、シラノール基 で表面修飾された Si-OH 触媒を合成した。 Si (99%)をHF (46%水溶液)で洗浄し表 面のSiO<sub>2</sub>層を除いた後、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%水溶液) で化学的酸化処理を施しSi-OH 触媒を得た。 Si-OH 触媒表面のシラノール基とフルクト ースの水酸基が水素結合することで、フルク トースはSi-OH 触媒に吸着されやすくなる。 このため、フルクトースはSi-OH 触媒から効 率的に熱を与えられることとなる。

#### 4. 研究成果

(1) サイト選択的白金担持メソポーラス酸 化チタンを用いた光触媒水素生成反応

式1に従って合成した 1wt%Pt/TiO2 触媒 1a-h について、メタノールを犠牲剤として 用い、紫外光照射下、水素生成反応を検討し た(表1)。結果、有機白金錯体で合成した 触媒 1a, b, d が、従来型既知触媒 1e と比べ水 素生成量が増加した(表1, runs 1, 2, 4, 5)。 1-オクチルピロリジン-2-オンを用いて合成 した触媒 1c は低い水素生成活性を示した(表 1, run 3)。1-ドデカンチオールが最適な有機 配位子であることが明らかとなった。有機配 位子、ドデシルアミンなどの量比を検討した 結果、 $PtCl_2$ :  $C_{12}H_{25}SH$ :  $C_{12}H_{25}NH_2$ : Ti(O<sup>4</sup>Pr)<sub>4</sub> = 0.010:0.012:2.7:2.5 の混合比 で合成した触媒 1a が最も高い水素生成活性 を示すことが明らかとなった(表1, runs 1,  $6, 7, and 8)_{\circ}$ 

**表 1.** 白金担持メソポーラス酸化チタン 1wt%Pt/TiO<sub>2</sub> 1are 触媒を用いた水素生成.

run <sup>[a]</sup>	$C_nH_{2n1}L$	mmol	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH <sub>2</sub> (mmol)	Pt/TiO <sub>2</sub>	水素生成 速度 <sup>[c]</sup>
					(µmol h <sup>−1</sup>
					$g_{cat}^{-1}$ )
1	$C_{12}H_{25}SH$	0.012	2.7	1a	790
2	$C_{11}H_{23}CN \\$	0.012	2.7	1b	353
3	$C_8H_{17}NC_3$	0.012	2.7	1c	242
	$H_6CO$				
4	$C_6H_{13}SH$	0.012	2.7	1d	629
5	-	-	2.7	1e	287
6	$\mathrm{C_{12}H_{25}SH}$	0.024	2.7	1 <b>f</b>	560
$7^{[b]}$	$\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{25}\mathrm{SH}$	0.012	5.4	1g	520
8 <sup>[b]</sup>	$C_{12}H_{25}SH$	0.024	5.4	1h	544

[a] PtCl<sub>2</sub>: 0.010 mmol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 4.0 ml, Ti(O'Pr)<sub>4</sub>: 2.5 mmol, 1·propanol: 20 ml. [b] 1·propanol: 40 ml. [c] Catalyst: 150 mg, solvent: H<sub>2</sub>O/MeOH = 25 ml/25 ml, photo-irradiation through a Pyrex filter using a Xe lamp at room temperature under Ar.

式2に従って合成した 1wt%Pt/TiO<sub>2</sub> 触媒 **li-k** について、メタノールを犠牲剤として 用い、紫外光照射下、水素生成反応を検討し た(表2)。結果、PtCl<sub>2</sub>から合成した触媒 **li** が、既知法合成触媒 **lk** よりも約3倍の水素 生成活性を示した(表2, runs 1, 3)。 (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH)H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>で合成した触媒 **lj** は、と ほぼ同様の水素生成活性を示した(表2, run 2)。H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>は6配位状態であり、Pt周りに C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH が配位し得る配位座が存在しない。 従って、(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH)H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>が、触媒合成過 程で生成していなかったことが原因と考え られる。また、C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH 存在下で合成した **1j** と有機配位子無しで合成した **1k** の比較 から、C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH は、触媒活性に影響を与え ないことが確認された。

**表 2.** 白金担持メソポーラス酸化チタン 1wt%Pt/TiO<sub>2</sub> 1i-k 触媒を用いた水素生成

run <sup>[a]</sup>	$\mathrm{H}_{m}\mathrm{Pt}\mathrm{Cl}_{n}$	mmol	$C_{12}H_{25}NH_3^+Cl^-$	Pt/TiO <sub>2</sub>	水素生成速
			(mmol)		度 <sup>[c]</sup>
					$(\mu mol h^{-1})$
					$g_{cat}^{-1}$ )
1	$PtCl_2$	0.010	0.61	<b>1</b> i	8870
2	$H_2PtCl_6$	0.010	0.61	1j	2997
3 <sup>[b]</sup>	$H_2PtCl_6$	0.010	0.61	1k	2965

[a]  $C_{12}H_{25}SH$ : 0.012 mmol,  $H_2O$ : 6.2 ml, Ti(O·Pt)\_4: 2.46 mmol, ACA: 2.46 mmol. [b] No  $C_{12}H_{25}SH$ . [c] Catalyst: 150 mg, solvent:  $H_2O/MeOH$  = 25 ml/25 ml, photo-irradiation through a Pyrex filter using a Xe lamp at room temperature under Ar.

XRD 分析より全ての触媒において,ア ナタース型結晶に対応する回折パターンが 確認された。また、TEM 分析において TiO2 結晶稿が観測された。比表面積測定も含め た物性評価を総合した結果,本合成法によ り白金担持メソポーラス型酸化チタンが得 られることが明らかになった。

以上、有機金属錯体-界面活性剤混合液晶 を鋳型に用いたゾルーゲル合成法により、メ ソポーラスチタニア触媒が合成できること を見出した。さらに、金属はメソポーラス細 孔内に選択的に担持される。有機金属錯体と しては、ドデカンチオール白金錯体 ((C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SH)PtCl<sub>2</sub>)が最適であった。中性 ドデシルアミン界面活性剤、カチオン性ドデ シルアミン塩酸塩界面活性剤をそれぞれ用 いて合成した触媒は、既知合成触媒に比べ、 大幅に光触媒水素生成活性が向上した。これ こと は、白金が細孔内に選択的に担持されたこ により、①担持金属による光遮蔽を抑制され たこと、②金属が存在する細孔内部が還元反 応サイト、細孔外表層が酸化反応サイトと反 応場が分離されることで、酸化還元逆反応が 抑えられたこと、に起因すると考えられる。 本サイト選択的金属担持メソポーラスチタ ニア合成手法は、ゾルーゲル鋳型合成法を応 用したものであることから、他の金属酸化物 材料にも応用可能である。

# (2)サイト選択的白金/金二元金属担持メ ソポーラス酸化チタンを用いたグルコース からの光触媒水素生成反応

式3に従って合成した Pt/Au/TiO2触媒を、 グルコース水溶液に懸濁させ、超高圧水銀ラ ンプで紫外光照射し、水素生成量をガスクロ マトグラフィーでモニタリングした(表3)。 触媒は、1.0wt%Pt/TiO2、1.0wt%Pt/0.01~ 1.0wt%Au/TiO2、1.0wt%Pt/0.01wt%Ru/ TiO2をテストした。結果、ナノ金分散液で合 成した白金/金二元金属担持酸化チタン 1.0wt%Pt/0.05wt%Au/TiO2が、最も高い水 素生成活性を示した(表3, run 3)。金の担 持量が 0.3wt%以上になると、白金一元金属 担持酸化チタン 1.0wt%Pt/TiO2よりも、水素 生成速度が低下した(表3, runs 1, 6-8)。こ れは、担持された金の光遮蔽の影響が大きく なったためと言える。金担持試薬としてテト ラクロロ金(III)酸四水和物 HAuCl4・4H<sub>2</sub>O を用いた場合、ナノ金分散液で合成した触媒 と比較して、水素生成活性が低下した(表3, runs 7, 9)。この原因は、サイズの小さい HAuCl4 は、白金が担持されているメソポー ラス細孔内に入ってしまい、還元・酸化反応 の競合にあると考えられる。白金/金二元金 属助触媒が白金/ルテニウムよりも優れて いた(表3, runs 2, 10)。

**表 3.** 二元金属担持メソポーラス酸化チタン触媒を用いたグルコースからの水素生成

run	Au(Ru)担持試薬	金属担持酸化チタン触媒	水素生成速度
			[a]
			(mmol/h $\cdot$ g <sub>cat</sub> )
1	—	$1.0 wt\%Pt/TiO_2$	3.47
2	ナノ金分散液	$1.0 wt\% Pt/0.01 wt\% Au/TiO_2$	4.37
3	ナノ金分散液	$1.0wt\%Pt/0.05wt\%Au/TiO_2$	5.09
4	ナノ金分散液	$1.0wt\%Pt/0.1wt\%Au/TiO_2$	4.20
5	ナノ金分散液	$1.0wt\%Pt/0.2wt\%Au/TiO_2$	3.70
6	ナノ金分散液	$1.0wt\%Pt/0.3wt\%Au/TiO_2$	3.08
7	ナノ金分散液	$1.0wt\%Pt/0.5wt\%Au/TiO_2$	2.98
8	ナノ金分散液	$1.0 wt\% Pt/1.0 wt\% Au/TiO_2$	2.62
9	$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$	$1.0wt\%Pt/0.5wt\%Au/TiO_2$	1.96
10	ナノルテニウム	$1.0wt\%Pt/0.01wt\%Ru/TiO_2$	1.92
	分散液		

[a] catalyst: 25 mg,  $H_2O$ : 50 ml, glucose: 901 mg (5.00 mmol), photo irradiation using ultra high pressure mercury lamp at rt under Ar.

合成した Pt/Au(Ru)/TiO<sub>2</sub>の XRD 分析より、 全ての触媒において対応する Pt/TiO<sub>2</sub>と同様 のアナタース型 TiO<sub>2</sub>に対応する回折パター ンが観測された。窒素吸脱着分析において、 ヒステリシスを有するIV型窒素吸脱着等温 線が得られたことから、合成触媒は、メソポ ーラス構造を有することが確認された。 Pt/Au/TiO<sub>2</sub>の TEM 分析において TiO<sub>2</sub>結晶 稿が観測された。また、ナノサイズの Au 粒 子が見られたが、Pt 粒子は確認されなかっ た。これは、Au と異なり Pt が細孔内に選択 的に固定されている、あるいは、より高分散 に担持されている、ためと考えられる。

最終的に 1.0wt%Pt/0.05wt%Au/TiO<sub>2</sub>では、 1.0wt%Pt/TiO<sub>2</sub>と比較し、メタノール犠牲剤 を用いた場合で 5.71 倍、グルコース犠牲剤を 用いた場合で 1.46 倍の水素生成効率を示す ことが明らかとなった。以上の結果より、初 めての部位選択的白金/金二元金属担持メ ソポーラス酸化チタンの合成に成功し、この 光触媒がグルコースからのカーボン・ニュー トラル水素製造に高活性を発現することを 見出した。

## <u>(3)</u>Si-OH 半導体を用いた HMF の高選択 合成

フルクトース、リン酸を水-DMSO 混合溶 媒に溶かした溶液に半導体を懸濁させ、80℃ の恒温槽で加熱しながらキセノンランプで 5時間、可視光照射(370 nm  $\leq \lambda \leq 800$  nm) した。Si-OH 半導体を用いた光反応において、 80℃の温和な条件で HMF をほぼ定量的に合 成することに成功した。本光反応システムで は、半導体からの熱エネルギーが反応系に加 えられることにより、フルクトースの脱水反 応による HMF 生成が促進される(図3)。生 成した HMF は極性が低いために触媒界面か ら遊離し、触媒からの熱が伝わりにくくなる ため HMF の副反応が抑制される。また、シ ラノール基がブレンステッド酸としても働 く。以上の結果は、Si-OH 触媒がフルクトー スを選択的に吸着、熱エネルギー供給する分 子認識機能を有することを示している。本反 応は、可視光照射で行われていることから、 太陽光も利用可能である。



図3.Si-OH 触媒による高選択的 HMF 合成

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件) ① <u>Ken Tsutsumi</u>, Naoko Kashimura, Kenji Tabata, Photo-Assisted Hydrogen Evolution in Aqueous Solution of Formic Acid with Silicon which is Supported with Noble Metals, *Silicon*, 査読有, 7, 2014, 43-48

DOI: 10.1007/s12633-014-9201-7

② <u>Ken Tsutsumi</u>, Natsuki Kurata, Eri Takata, Kayo Furuichi, Masaru Nagano, Kenji Tabata, Silicon semiconductor -assisted Brønsted acid-catalyzed dehydration: Highly selective synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose under visible light irradiation, *Appl. Catal. B : Environ.*, 査読有, 147, 2014, 1009–1014 DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.10.032

 <u>堤</u>健、田畑研二、水素生成-バイオマス 変換を志向した高活性ポーラス型光触媒合 成、査読無、化学工業、第64巻第10号、 2013、40-48
 http://www.kako-sha.co.jp/

〔学会発表〕(計 14件)
 ① <u>堤</u>健、田畑研二、サイト選択的白金/
 金二元金属担持メソポーラス TiO<sub>2</sub> 光触媒の
 合成と水素生成活性、第114 回触媒討論会、
 平成26年9月25-27日、広島大学 東広島
 キャンパス (広島・東広島市)

② <u>堤</u>健、倉田 夏輝、田畑研二、可視光 応答性シリコン光触媒を用いたフルクトー スからの高選択的 HMF 合成、第 112 回触媒 討論会、平成 25 年 9 月 18-20 日 秋田大学 手形キャンパス(秋田・秋田市)

③ <u>堤</u>健、水素生成-バイオマス変換を志向 した高活性ポーラス型光触媒合成、南九州発 新技術説明会(主催:科学技術振興機構 (JST))、平成25年6月18日、JST東京本 部別館ホール(東京・市ヶ谷)

④ <u>堤</u>健、岩切浩一郎、田畑研二、サイト選択的金属担持メソポーラス酸化チタン 光触媒の合成と水素生成活性、第110回触媒 討論会、平成24年9月24-26日 九州大学 伊都キャンパス (福岡・西区元岡)

〔産業財産権〕○出願状況(計 6件)

名称:部位選択的に助触媒金属が担持された メソポーラス金属酸化物、その製造方法、及 びその使用 発明者:<u>堤</u>健、田畑研二 権利者:国立大学法人宮崎大学 種類:特許 番号:2014-141724 出願年月日:平成26年7月29日 国内外の別:国内

名称:シラノール基を有するシリコン触媒を 用いる 5-ヒドロキシメチルフルフラールの 製造方法 発明者:<u>堤</u>健、田畑研二 権利者:国立大学法人宮崎大学 種類:特許 番号:2013-183884 出願年月日:平成25年9月5日 国内外の別:国内

名称:部位選択的に助触媒金属が担持された 多孔質金属酸化物の製造方法 発明者:<u>堤</u>健、田畑研二 権利者:国立大学法人宮崎大学 種類:特許 番号: 2012-040694 出願年月日:平成 24 年 2 月 27 日 国内外の別: 国内

6.研究組織
 (1)研究代表者
 堤健(TSUTSUMI Ken)
 首都大学東京・理工学研究科・特任准教授
 研究者番号:00304163