

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04605

研究課題名(和文) 精密構造化白金サイトを有する固体触媒材料の創製

研究課題名(英文) Development of solid catalysts with precisely structured platinum sites

研究代表者

加藤 知香 (Kato, Chika)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：00360214

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)： 研究代表者は、ケギン型およびドーソン型ポリオキソメタレート(PO)の骨格構造の一部を位置選択的に欠損させ、その欠損部位へ2価の白金種を配位させた新規二核白金化合物の合成を行った。得られた白金化合物を光触媒に用い、可視光照射下での水からの水素発生に対する活性評価を行うことで、中心元素、窒素含有配位子、骨格構造が光触媒機能へ与える影響について検討した。その結果、ポリオキソメタレート骨格構造(ドーソン型構造)が光触媒機能の向上に大きく寄与することが分かった。

ケイ素中心を有するケギン型二核白金化合物については、空気中での焼成処理により新たな水溶性の白金-タングステン構造体が形成することを見出した。

研究成果の概要(英文)： I synthesized and characterized Keggin- and Dawson-type di-platinum-coordinated polyoxometalates. To investigate the effects of internal elements, skeletal polyoxotungstate structures, and nitrogen-containing ligands on the photocatalytic activities of diplatinum sites, I used the platinum compounds as photocatalysts for evolution of hydrogen from aqueous triethanolamine solution under visible-light irradiation. As a result, the skeletal structure (i.e., Dawson-type structure) significantly contributed to the improvement of photocatalytic activities.

While, a new, water-soluble platinum-tungsten composite was obtained by the thermal treatment in air.

研究分野：無機合成化学，触媒化学

キーワード：ポリオキソメタレート 白金 合成 構造解析 焼成 水溶性 光触媒 水素発生

1. 研究開始当初の背景

白金は、自動車排ガス触媒、光触媒、酸化触媒、燃料電池電極等、幅広い分野で優れた活性・機能を示すことが報告されているが、その埋蔵量の減少と価格上昇が大きな問題になっている。特に、上記のような産業分野で白金機能を最大限に利用するためには、高機能な白金サイトの設計・構築に加え、固体状態でも白金サイトを原子レベルで利用できる革新的な技術の開発が重要な鍵となっている。これに対し、申請者らはこれまで、中心元素がリンのケギン型ポリオキソメタレート骨格構造の一部を位置選択的に欠損させ、その欠損サイトに2価の白金種を配位させた二核白金化合物 ($\text{Cs}_3[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (以下、**Cs-PW₁₁-Pt-NH₃**と略す)の合成・構造解析に成功してきた[1]。また、**Cs-PW₁₁-Pt-NH₃**を光触媒として用いることで、可視光照射下での水からの水素発生に対し優れた光触媒機能を示し、ポリオキソメタレート骨格構造への白金種の導入が、白金サイトの安定化と白金一原子当たりの水素発生効率の向上に寄与することを明らかにしてきた[1]。

2. 研究の目的

本研究では、中心元素がリン、ケイ素、ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素のケギン型およびドーソン型ポリオキソメタレートの骨格構造の一部を欠損させ、その欠損部位に種々の白金種を組み込むことで、溶液・固体状態で安定かつ均一な二核白金サイトを有する新しい化合物を合成し、得られた白金化合物を光触媒として用い、エオシンYと共にトリエタノールアミン水溶液に溶解させた系に可視光を照射することで、中心元素、ポリオキソメタレート骨格構造、白金サイトに配位した窒素含有配位子が光触媒機能へ与える影響について検討することを目的とした。一方、ケイ素中心を有するケギン型二核白金化合物については、空気中での焼成処理が構造や光触媒機能へ与える影響についても検討したので併せて報告する。

3. 研究の方法

(1)ケギン型およびドーソン型二核白金(II)種配位ポリオキソメタレートの合成

中心元素がリン、ケイ素、ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素のケギン型およびドーソン型二核白金種配位ポリオキソメタレート ($[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (**TMA-PW₁₁-Pt-NH₃**), $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**TMA-SiW₁₁-Pt-NH₃**), $\text{Cs}_4[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**Cs-SiW₁₁-Pt-NH₃**), $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**TMA-GeW₁₁-Pt-NH₃**), $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4\text{H}[\alpha\text{-AlW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$

O (TMA-AlW₁₁-Pt-NH₃), $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4\text{H}[\alpha\text{-BW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**TMA-BW₁₁-Pt-NH₃**), $\text{Cs}_4[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Pt}(\text{bpy})\}_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (bpy = 2,2'-bipyridine; **Cs-GeW₁₁-Pt-bpy**), $\text{Cs}_{3.5}\text{H}_{0.5}[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Pt}(\text{phen})\}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (phen = 1,10-phenanthroline; **Cs-GeW₁₁-Pt-phen**), $\text{Cs}_6[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**Cs-P₂W₁₇-Pt-NH₃**)の合成は、**Cs-PW₁₁-Pt-NH₃**の合成法を参考にして行った[1,2]。得られた化合物は、単結晶X線構造解析、元素分析、熱分析、フーリエ変換赤外分光分析、核磁気共鳴分析、紫外可視分光分析、サイクリックボルタンメトリー等でキャラクタリゼーションを行い、組成および構造を決定した(図1,2)。

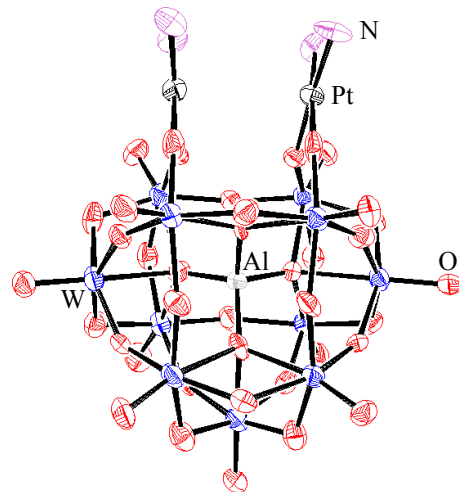


図1. TMA-AlW₁₁-Pt-NH₃の単結晶X線構造解析結果

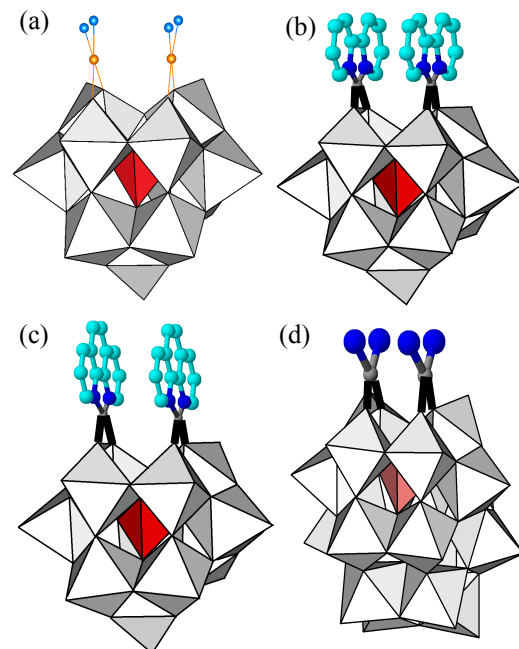


図2. ケギン型およびドーソン型二核白金種配位ポリオキソメタレートの分子構造

(a) **Cs-PW₁₁-Pt-NH₃**, **TMA-PW₁₁-Pt-NH₃**, **TMA-SiW₁₁-Pt-NH₃**, **Cs-SiW₁₁-Pt-NH₃**, **TMA-GeW₁₁-Pt-NH₃**, **TMA-AlW₁₁-Pt-NH₃**, **TMA-BW₁₁-Pt-NH₃**, (b) **Cs-GeW₁₁-Pt-bpy**, (c) **Cs-GeW₁₁-Pt-phen**, (d) **Cs-P₂W₁₇-Pt-NH₃**

(2) 可視光照射による水からの水素発生

トリエタノールアミン水溶液中からの水素発生については、白金化合物とエオシン Y を水溶液中に溶解した系に 400nm 以上の可視光を照射することで行った。20%メタノール水溶液からの水素発生については、白金化合物(焼成処理により得られた白金固体を含む)と酸化チタン(アナターゼ:ルチル=80:20)を溶解または分散させた系に上記と同じ波長の可視光を照射することで行った。水素の定量はガスクロマトグラフィーで行った。

4. 研究成果

(1) ケギン型およびドーソン型二核白金(II)種配位ポリオキシメタレート光触媒とした可視光照射下でのトリエタノールアミン水溶液からの水素発生

TMA-PW₁₁-Pt-NH₃, TMA-SiW₁₁-Pt-NH₃, TMA-GeW₁₁-Pt-NH₃, TMA-AlW₁₁-Pt-NH₃, TMA-BW₁₁-Pt-NH₃, Cs-GeW₁₁-Pt-bpy, Cs-GeW₁₁-Pt-phen, Cs-P₂W₁₇-Pt-NH₃ の 8 種類の白金化合物を光触媒に用い、光増感剤であるエオシン Y と共にトリエタノールアミン水溶液中に溶解した系に可視光を照射することで光触媒活性評価実験を行った。

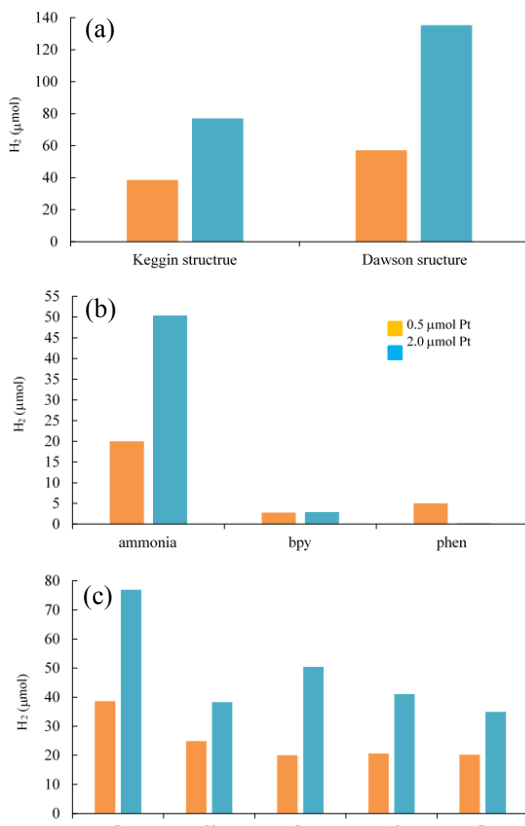


図 3. 二核白金種配位ポリオキシメタレート/エオシン Y 光触媒系における可視光照射下でのトリエタノールアミン水溶液からの水素発生 (a)ポリオキシメタレート骨格構造の影響 (b)白金サイトに配位した窒素含有配位子の影響, (c)ケギン型ポリオキシメタレート構造内の中心元素の影響

トリエタノールアミンは、犠牲剤として使用した。可視光照射直後から水素が 100%の選択率で生成し、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、メタンの生成は観測されなかった。光照射 1 時間後の水素発生量の序列は Cs-P₂W₁₇-Pt-NH₃ > TMA-PW₁₁-Pt-NH₃ > TMA-GeW₁₁-Pt-NH₃ ≥ TMA-SiW₁₁-Pt-NH₃ ≈ TMA-BW₁₁-Pt-NH₃ ≈ TMA-AlW₁₁-Pt-NH₃ > Cs-GeW₁₁-Pt-bpy ≈ Cs-GeW₁₁-Pt-phen であり、中心元素、ポリオキシメタレート骨格構造、窒素含有配位子のいずれも光触媒活性に影響を与えていることが明らかとなったが、特に、ポリオキシメタレート骨格構造(ドーソン型構造)が光触媒機能の向上に大きく寄与することが分かった(図 3)。

(2) 焼成処理による Cs-SiW₁₁-Pt-NH₃ の構造変化と可視光照射下でのメタノール水溶液からの水素発生

焼成器内に黄色の Cs-SiW₁₁-Pt-NH₃ を設置し、空气中、300 °C で 5 時間焼成することで、水溶性の褐色固体(以下、Cs-Si-Pt-300C-5h と略す)を得た。本焼成処理により、2 個の白金サイトに配位していた 4 個のアンモニア分子が完全に脱離していることを窒素の元素分析結果から確認した。このことは、DMSO-d₆ 中で測定した ¹H NMR スペクトルで観測されていたアンモニア分子に由来する 2 本のシグナルが消失していたこととも対応していた。

KBr 法で測定した Cs-Si-Pt-300C-5h の FT-IR スペクトルでは、1017, 974, 927, 889, 880, 783 cm⁻¹ にケギン型ポリオキシメタレート構造に特徴的なバンドを観測しており、本焼成処理後もポリオキシメタレート構造が保持されていることが分かった。Cs-Si-Pt-300C-5h のスペクトルパターンは、Cs-SiW₁₁-Pt-NH₃ (1004, 960, 944, 891, 844, 789, 738, 712 cm⁻¹) や、ケギン型一欠損ポリオキシメタレート K₈[SiW₁₁O₃₉]·17H₂O (997, 961, 896, 799, 733 cm⁻¹) [3], ケギン型ポリオキシメタレート K₄[SiW₁₂O₄₀]·17H₂O (1020, 999, 980, 940, 925, 894, 878, 780 cm⁻¹) [4], ケギン型白金(IV)一置換ポリオキシメタレート [(n-C₄H₉)₄N]₄H₂[SiW₁₁Pt^{IV}O₄₀] (1010, 957, 924, 911, 892, 876, 791 cm⁻¹) [5] とは異なっており、Cs-SiW₁₁-Pt-NH₃ を焼成処理することにより、新規白金-タングステン化合物へと構造変化したことが示唆された。Cs-Si-Pt-300C-5h の固体の ²⁹Si NMR スペクトル(図 4)では -82.48 ppm にケイ素中心による 1 本のシグナルを観測しており、このシグナルが Cs-SiW₁₁-Pt-NH₃ (δ -85.30) と異なる化学シフトを示したことから、本焼成処理により新規白金-タングステン構造体が得られたことが分かった。

Cs-Si-Pt-300C-5h の光触媒機能評価は、酸化チタン存在下、可視光照射による 20%メタノール水溶液からの水素発生実験で行った。メタノールは犠牲剤として用いた。この場合も可視光照射直後から水素が 100%の選択率で生成し、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、

メタンの生成は観測されなかった。12 時間後の水素発生量は 2003 μmol 、ターンオーバー数 (TON = 2[発生した水素のモル数]/[触媒に含まれる白金のモル数])は 6676 に達しており、Cs-SiW₁₁-Pt-NH₃ を用いた場合の水素発生量 (954 μmol)および TON(3180)よりも高活性を示した。以上のことより、白金種配位ポリオキソメタレートを経成処理することで、光触媒機能が向上することが明らかとなった。

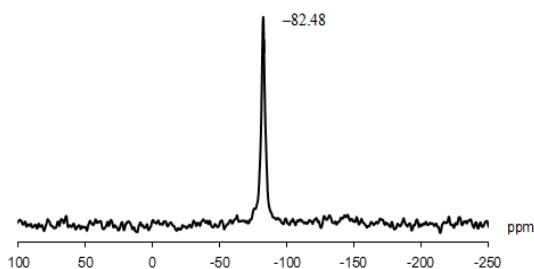


図 4. Cs-Si-Pt-300C-5h の固体 ²⁹Si NMR スペクトル

< 引用文献 >

- [1] C. N. Kato, Y. Morii, S. Hattori, R. Nakayama, Y. Makino, H. Uno, *Dalton Trans.* **2012**, 41 10021.
- [2] M. Kato, C. N. Kato, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 982.
- [3] A. Tézé, G. Hervé, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**, 39, 999.
- [4] A. Tézé and G. Hervé, *Inorg. Synth.*, **1990**, 27, 85.
- [5] P. Klonowski, J. C. Goloboy, F. J. Uribe-Romo, F. Sun, L. Zhu, F. Gándara, C. Wills, R. J. Errington, O. M. Yagi, W. G. Klemperer, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 13239.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

C. N. Kato, T. Ogasawara, A. Kondo, D. Kato, "Heterogeneous Esterification of Fatty Acids with Methanol Catalyzed by Lewis Acidic Organozirconium Complexes with Keggin-type Mono-aluminum-substituted Polyoxotungstates", *Catal. Commun.*, **2017**, 96, 41 – 45. 査読有, DOI: 10.1016/j.catcom.2017.03.025
 J. Lee, K. Takemura, C. N. Kato, T. Suzuki, E. Y. Park, "Binary Nanoparticle-graphene Hybrid Structure-based Highly Sensitive Biosensing Platform for Norovirus-like Particle Detection", *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **2017**, 9, 27298 – 27304. 査読有, DOI: 10.1021/acsami.7b07012
 C. N. Kato, W. Unno, S. Kato, T. Ogasawara, T. Kashiwagi, H. Uno, K. Suzuki, N. Mizuno, "Organozirconium Complex with Keggin-Type Mono-Aluminum-Substituted Silicotungstate: Synthesis, Molecular

Structure, and Catalytic Performance for Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction", *Catal. Lett.*, **2016**, 146, 2119 – 2128. 査読有, DOI: 10.1007/s10562-016-1813-7

C. N. Kato, S. Suzuki, Y. Ihara, K. Aono, R. Yamashita, K. Kikuchi, T. Okamoto, H. Uno, "Hydrogen Evolution from Water under Visible-light Irradiation using Keggin-type Platinum(II)-coordinated Phospho-, Silico-, and Germanotungstates as Co-catalysts", *Modern Res. Catal.*, **2016**, 5, 103 – 129. 査読有, DOI: 10.4236/mrc.2016.54010

S. Hattori, Y. Ihara, C. N. Kato, "A Novel Photocatalytic System Constructed using Eosin Y, Titanium Dioxide and Keggin-Type Platinum(II)- and Aluminum(III)-coordinated Polyoxotungstates for Hydrogen Production from Water under Visible Light Irradiation", *Catal. Lett.*, **2015**, 145, 1703-1709. 査読有, DOI: 10.1007/s10562-015-1574-8

〔学会発表〕(計 18 件)

A. Kondo, T. Ogasawara, S. Suzuki, C. Kato, "Syntheses of Organozirconium Complexes with Keggin-type Mono- and Di-aluminum-substituted Polyoxotungstates and Catalytic Performances for Esterification of Fatty Acids", The 8th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials, 2017 年

S. Suzuki, C. Kato, R. Yamashita, "Hydrogen Evolution from Aqueous Triethanolamine Solution under Visible-light Irradiation using Keggin-type Platinum(II)-coordinated Polyoxotungstates as Co-catalysts", The 8th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials, 2017 年

栗原秋博・青野剛輝・加藤知香、ケギン型二核白金(II)種配位ポリオキソメタレートを焼成処理することで得られた水溶性白金種を触媒とした可視光照射下でのメタノール水溶液からの水素発生、第 120 回触媒討論会、2017 年

青野剛輝・栗原秋博・加藤知香、ケギン型二核白金(II)種配位ポリオキソメタレートの焼成による構造変換とトリエタノールアミン水溶液からの水素発生に対する光触媒特性、第 120 回触媒討論会、2017 年

田邊友佑・加藤大地・宮前大亮・加藤知香、ケギン型およびドーソン型アルミニウム置換ポリオキソメタレートを出発錯体に用いたポリオキソメタレート含有メソポーラスシリカの調製と気相系でのメタノールの脱水反応、第 120 回触媒討論会、2017 年

近藤茜里・小笠原宰・鈴木俊作・加藤知香、

単核および二核アルミニウムサイトを有するケギン型ポリオキシメタレート分子担体とした有機ジルコニウム化合物の合成と不均一系でのリノール酸の触媒的エステル化、錯体化学会第 67 回討論会、2017 年

加藤大地・田邊友佑・宮前大亮・加藤知香、単核アルミニウムサイトを有するケギン型およびドーソン型ポリオキシメタレートを出発錯体に用いたヘテロポリ酸含有メソポーラスシリカの調製と気相系でのアルコールの脱水反応、錯体化学会第 67 回討論会、2017 年

鈴木俊作・伊原悠貴・服部祥太・加藤知香、ケギン型およびドーソン型一欠損ポリオキシメタレートを無機配位子とした種々二核白金(II)錯体の合成と光触媒機能、錯体化学会第 67 回討論会、2017 年

T. Ogasawara, C. Kato, Lewis Acid Catalysis of Organozirconium Complexes with Keggin-type Mono-aluminum-substituted Polyoxotungstates for Esterification of Fatty Acids with Methanol, SU International Symposium, 2017 年

栗原秋博・青野剛輝・加藤知香、ゲルマニウムを中心元素としたケギン型二核白金(II)種配位ポリオキシメタレートの分子構造に対する焼成条件の影響、第 119 回触媒討論会、2017 年

小笠原幸・加藤知香、ビス(ハプト 5-シクロペンタジエニル)ジルコニウム種担持ケギン型アルミニウム一置換ポリオキシメタレートを固体触媒とした脂肪酸のエステル化反応、第 118 回触媒討論会、2016 年

鈴木俊作・伊原悠貴・加藤知香、5 種類のケギン型二核白金(II)種配位ポリオキシメタレートを助触媒とした可視光照射下での水からの水素発生、第 118 回触媒討論会、2016 年

青野剛輝・加藤知香、ケギン型二核白金(II)種配位ポリオキシメタレートを光触媒とした水からの水素発生に対する焼成条件の影響、第 118 回触媒討論会、2016 年

田邊友佑・宮前大亮・加藤知香、ケギン型およびドーソン型アルミニウム一置換ポリオキシメタレートを含むメソポーラスシリカの調製と気相系でのメタノールの脱水反応、第 118 回触媒討論会、2016 年

M. Aikawa, T. Kashiwagi, C. N. Kato, "pH Dependence of molecular structures of Dawson-type tri-aluminum-substituted polyoxotungstates", PACIFICHEM2015, 2015 年

Y. Ihara, S. Hattori, K. Aono, R. Yamashita, C. N. Kato, Keggin-type platinum(II)-coordinated polyoxotungstates: syntheses, molecular structures, and photocatalytic

performance for hydrogen evolution from water under visible light irradiation, PACIFICHEM2015, 2015 年

相川素子・加藤知香、ドーソン型アルミニウム三置換ポリオキシメタレートの分子間水素結合形成過程に対する pH の影響、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、2015 年

鈴木俊作・伊原悠貴・服部祥太・加藤知香、ケギン型二核白金(II)種配位ポリオキシメタレートの結晶構造に対する中心元素および対カチオンの影響、錯体化学会第 65 回討論会、2015 年

〔図書〕(計 1 件)

C. N. Kato, N. Ukai, D. Miyamae, S. Arata, T. Kashiwagi, "Syntheses and X-Ray Crystal Structures of Magnesium-Substituted Polyoxometalates" (Chapter 14), Advanced Topics in Crystallization, InTech, 2015 年, 341 – 361.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: ポリオキシメタレート化合物の焼成体、光触媒、及び、ポリオキシメタレート化合物の焼成体を製造する方法

発明者: 加藤知香

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許願 016-078211 号

出願年月日: 平成 28 年 4 月 8 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

<https://tdb.shizuoka.ac.jp/RDB/public/Default2.aspx?id=10972&l=0>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 知香 (KATO, Chika)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号: 00360214