

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05456

研究課題名(和文)酸化チタン被覆石英粉末に混合金属錯体を担持した新規光触媒の表面構造と光物性の解明

研究課題名(英文) Surface structure and photophysical properties of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite supporting fine metal particles consisting of Pt and group 11 elements

研究代表者

馬越 啓介 (UMAKOSHI, Keisuke)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：20213481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、白金と金、銀、銅のいずれかの11族元素からなる混合金属錯体を様々な濃度で酸化チタン被覆石英粉末に吸着させ、空气中で焼成することにより、金属微粒子を担持した光触媒を調製した。この金属微粒子を担持した酸化チタン被覆石英粉末を用いてメチレンブルーの光分解反応を行い、各錯体から生成した金属微粒子の担持量・焼成温度と光触媒活性の相関を明らかにした。また、様々な条件で調製した光触媒の表面構造をSTEMにより観察し、金属微粒子の形状と組成を調べた。その結果、混合金属錯体を吸着させ焼成することにより得られる金属微粒子は、二元合金状態図に沿って相分離した合金である可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：The TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites supporting fine metal particles consisting of Pt and group 11 elements have been prepared in various conditions by the calcination of the precursors (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites adsorbing various amount of mixed-metal complexes consisting of Pt and group 11 elements). The photocatalytic activities of these TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites supporting fine metal particles were evaluated by using aqueous solution of methylene blue. We found that the fine metal particles supported photocatalyst containing Pt and Au showed very efficient activity. The surface structures of the photocatalysts were elucidated by the STEM observations.

研究分野：錯体化学

キーワード：酸化チタン 光触媒 混合金属錯体 白金 銀 金 表面構造 金属微粒子

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、種々のアルキル基を有するピラゾラト配位子とピピリジン誘導体を用いて、様々な白金錯体や白金と金・銀・銅からなる混合金属錯体を開発し、それらの発光特性や電子状態に関する研究を行っている。これらの錯体の開発は発光材料への応用を目指したものであるが、強発光性のリン光材料は、(1)光吸収の効率が極めて高く、(2)光励起状態の寿命が長いことを特徴としている。したがって、反応条件を適切に選択すれば、これらの強発光性錯体は、それ自体でも、酸化チタンやシリカに担持した状態でも、光触媒として利用できる可能性が高い。また、混合金属錯体は分子内の特定の位置に特定の金属原子が配置した化合物なので、混合金属錯体を酸化チタンやシリカに担持した後に焼成すると、異種金属原子が均一に配列した金属微粒子を担持した光触媒に変換できる。このことは、混合金属錯体を担持した光触媒は、異種金属微粒子を担持した光触媒の前駆体にもなり得ること示している。

金属錯体を細孔内に担持し、光触媒として用いる研究には、メソポーラスシリカが用いられることが多い。例えば大阪大学の山下らは、MCM-41, MCM-48, SBA-15などのメソポーラスシリカに、ターピリジンを配位子とする白金(II)錯体や、フェニルピリジンとベンズイミダゾール誘導体を配位子とするイリジウム(III)錯体を担持し、スチレンやスチルベンなどの光触媒的酸化反応の検討を行っていた。また、フッ素含有シリル化試薬を用いて疎水的な修飾を施したシリカにパラジウムを担持したコアシェル触媒を開発し、メチルフェニルスルフィドの酸化反応も行っていた。さらに、稲垣らは、レニウム(I)錯体を担持したメソポーラスシリカによる二酸化炭素の光還元反応や、トリス(ピピリジン)ルテニウム(II)と酸化イリジウム( $\text{IrO}_x$ )を複合したメソポーラスシリカによる光触媒的な水の酸化を達成していた。一方、酸化チタンナノ材料を用いた光触媒に関しても膨大な研究が行われており、光増感剤としてポリピリジン配位子を有するルテニウム(II)錯体や4重結合を有する二核モリブデン(II)錯体、金ナノ粒子を担持した酸化チタンの光誘起電子移動反応に関する研究などが、ホットな研究対象となっていた。

研究代表者は、上述したように強発光性錯体を開発し、発光材料・光触媒への応用や、メカノクロミズム、ベイポクロミズムなどのセンシング機能に関する研究を行っている。光触媒への応用に関しては、山下らの研究を参考にして、メソポーラスシリカに白金錯体や混合金属錯体を導入し、これらの発光特性の変化を調べていたが、平成26年度に、長崎県産業技術センターから受託研究員を受入れたことを契機として、酸化チタンを被覆した石英粉末に白金錯体や混合金属錯体を複合した新たな光触媒の開発に着手した。予備実験として、酸化チタンを被覆した石英粉末に研

究代表者らが過去に開発した白金錯体や混合金属錯体を複合したところ、市販されている酸化チタン粉末(P-25)よりも高い光触媒活性を示すことが分かった。また、白金錯体や混合金属錯体を複合した酸化チタン被覆石英粉末を焼成すると、触媒活性はさらに向上し、白金錯体を複合したものよりも混合金属錯体を複合したものの方が高い触媒活性を示すことが分かった。これらの実験結果は、(1)分子設計を適切に行えば、白金錯体や混合金属錯体を複合した酸化チタン被覆石英粉末のさらなる触媒活性の向上が期待できること、(2)焼成した場合には、白金微粒子よりも、合金微粒子あるいは白金微粒子と異種金属微粒子が共存した状態の触媒活性の方が高いことを示していた。

## 2. 研究の目的

以上のような背景のもと、本研究申請時には、以下の2つの課題を設定していた。すなわち、(1)酸化チタン被覆石英粉末に固定した白金錯体および混合金属錯体の電子状態、光物性、光誘起電子移動反応などを調べ、触媒活性との相関を明らかにすること、および(2)白金錯体および混合金属錯体を酸化チタン被覆石英粉末に固定した後に焼成して得られる光触媒の表面構造を明らかにし、より高活性な光触媒を開発するための指針を得ることである。しかし、研究を進める過程で、酸化チタン被覆石英粉末上での混合金属錯体の安定性が想定していたほど高くないことが判明した。これは、混合金属錯体に含まれる1価の11族金属イオンが置換活性であることに起因していることが分かった。

そこで、本研究では、2つ目の課題に集中して研究を行うこととした。酸化チタン被覆石英粉末に金属微粒子を担持する場合、容易に入手可能な単純な金属塩が用いられることが多い。これらの金属塩中の金属イオンはハロゲン化物イオンなどの様々な配位子により囲まれており、2種類あるいは3種類の金属イオンの塩と酸化チタン被覆石英粉末を複合したものを焼成した場合と、分子内に異種金属イオンを含む混合金属錯体を固定した酸化チタン被覆石英粉末を焼成した場合には、酸化チタン被覆石英粉末の表面に生成した金属微粒子の構造や形状が異なるはずである。本研究では、酸化チタン被覆石英粉末の表面に生成した金属微粒子の構造と触媒活性の相関を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

$[\text{Pt}_2(\text{Me}_2\text{pz})_4(\text{Me}_2\text{pzH})_4]$  ( $\text{Me}_2\text{pzH} = 3,5$ -ジメチルピラゾール) (Pt錯体) および白金と11族の金属イオンからなる混合金属錯体  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{Me}_2\text{pz})_8]$  (Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>錯体),  $[\text{Pt}_2\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{pz})_8]$  (Pt<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>錯体),  $[\text{Pt}_2\text{Au}_2(\text{Me}_2\text{pz})_6(\text{Me}_2\text{pzH})_2]$  (Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub>錯体)は、既報(K. Umakoshi et al., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5033; *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 4238)に従って合

成した。これらの白金錯体または混合金属錯体を必要量含むクロロホルム溶液に酸化チタン被覆石英粉末を浸漬した後、全体をよく攪拌しながらクロロホルムを減圧下で留去した。金属錯体を 0.1~1.0 wt% および 5 wt% 固定した酸化チタン被覆石英粉末を、真温度が 700°C, 650°C, または 600°C になるまで 1°C/min の割合で昇温し、最終到達温度で 10 分間保持した後、1.5 時間かけて室温に戻した。また、金属微粒子を担持したことによる触媒活性の変化を正確に見積もるため、金属錯体を固定していない酸化チタン被覆石英粉末も各温度で焼成した。各試料の光触媒活性は、JIS 規格に準拠した方法により、メチレンブルーの分解率を求め評価した (50 μM に調整したメチレンブルー水溶液の光分解反応 (365 nm, 27W の紫外光を 4 時間照射) 前後の吸収極大波長における吸光度差により算出)。さらに、金属錯体を固定し焼成した光触媒の活性向上の原因を解明するために、光触媒の STEM 像を測定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 金属微粒子を担持した酸化チタン被覆石英粉末の光触媒活性

本研究で用いた混合金属錯体は図 1 に示した分子性化合物で、分子全体としては電荷を持たないが、分子内では、Pt は +2 価、Au, Ag, Cu は +1 価として存在する。

研究開始当初の背景でも述べたように、研究を進める過程で、酸化チタン被覆石英粉末に混合金属錯体を固定した光触媒を用いてメチレンブルーの光分解反応を行っても、触媒活性のデータにバラつきがでた。このことは、酸化チタン被覆石英粉末上での混合金属錯体の安定性が想定していたほど高くないことを示しており、混合金属錯体に含まれる 1 価の 11 族金属イオンが置換活性であることに起因していることが分かった。

そこで、Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>, Pt<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>, Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> の各錯体を固定した酸化チタン被覆石英粉末を空气中、真温度 700°C (電気炉設定温度約 800°C) で焼成し、金属微粒子が表面に析出した酸化チタン被覆石英粉末を用いて各試料の光分解反応を行った。その結果、光触媒活性は Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を固定し焼成した試料が最も高く、固定する錯体が Pt<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub> 錯体、Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub> 錯体の順に活性が減少することが分かった。また、各錯体

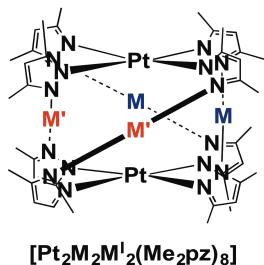


図 1 Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体 (M = Au, M' = H) および Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(M = M' = Ag, Cu) 錯体の分子構造

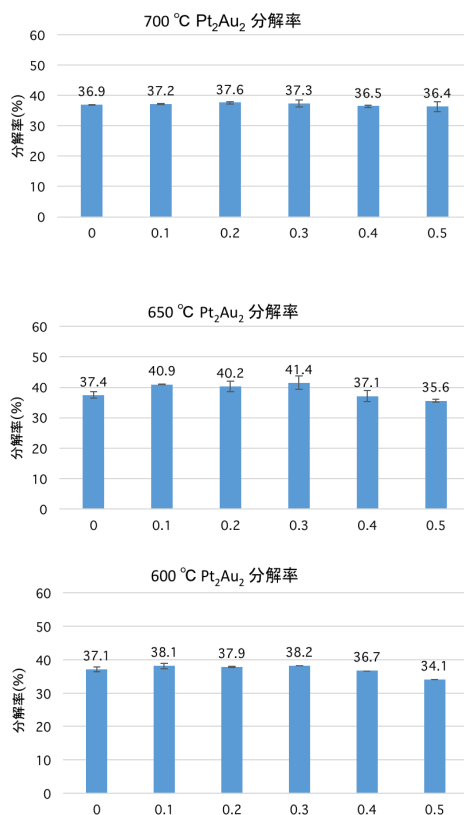


図 2 各焼成温度における Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体の固定量と分解率の関係

とも固定量と光触媒活性の相関を調べたところ、酸化チタン被覆石英粉末に対して 0.2~0.3wt% 固定して焼成した場合に触媒活性が最大になることが分かった。さらに、触媒活性が最も高かった Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体について、焼成温度の影響を調べるため、650°C と 600°C でも焼成を行い、触媒活性を調べた。その結果、Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体においては、650°C で焼成した場合に、最も触媒活性が高いことが分かった (図 2)。

##### (2) 金属微粒子を担持した酸化チタン被覆石英粉末の表面構造

本研究の重要な目的の 1 つは、白金錯体および混合金属錯体を酸化チタン被覆石英粉末に固定した後に焼成して得られる光触媒の表面構造を明らかにし、より高活性な光触媒を開発するための指針を得ることである。

混合金属錯体を固定した酸化チタン被覆石英粉末を空气中で焼成すると、配位子中の炭素原子と窒素原子の酸化と同時に金属イオンの還元が起こり、ゼロ価の金属原子が生じる。その際に、金属原子は凝集して微粒子 (ナノ粒子) を形成すると推測されるが、図 3 に示した Type I (異種金属原子のナノ粒子が規則性をもって配列)、Type II (それぞれの金属原子の塊が不規則に分散)、Type III (異種金属原子が均一に混合した「合金の」ナノ粒子を形成) の 3 種類のうち、いずれの構造を取るか大変興味を持たれる。

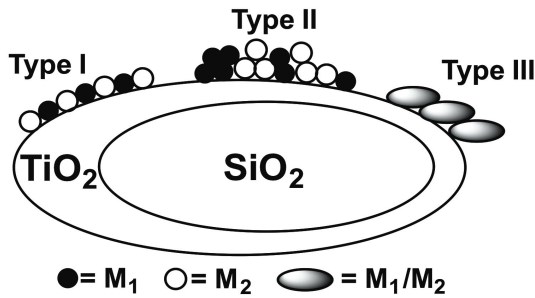


図 3 酸化チタン被覆石英粉末に固定した混合金属錯体を焼成した後の金属微粒子の構造

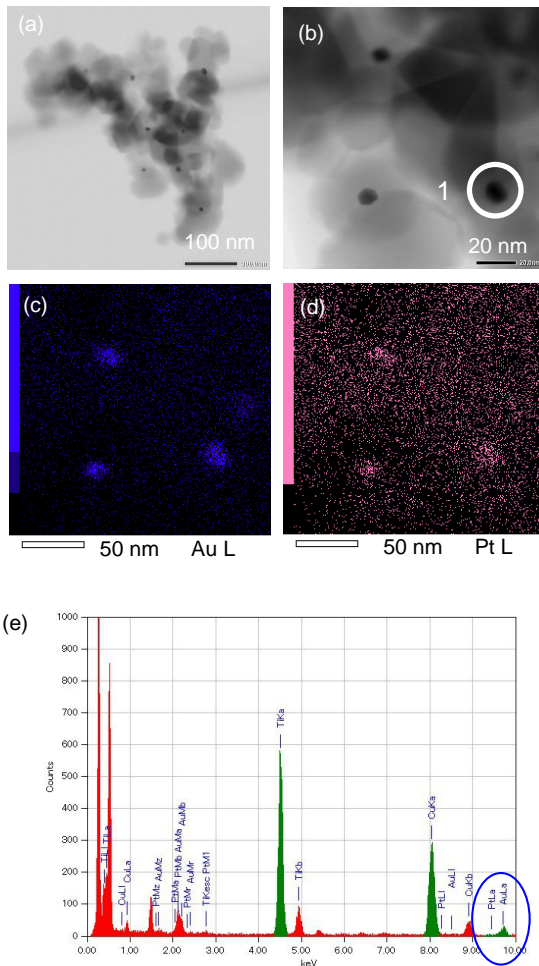


図 4  $\text{Pt}_2\text{Au}_2$  錯体を 0.3wt% 固定し 700°C で焼成した試料の (a, b) STEM 明視野像, (c, d) EDX マッピング画像, (e) 領域 1 の EDX スペクトル

そこで,分子内に白金と 11 族の金属イオンを含む混合金属錯体を様々な濃度で固定した酸化チタン被覆石英粉末のうち,700°C で焼成した試料の表面構造を STEM で観察し,比較検討を行った。最も触媒活性が高かった  $\text{Pt}_2\text{Au}_2$  錯体を 0.3, 1.0 および 5.0wt% 固定し焼成した試料の STEM 像を図 4~6 に示す。

$\text{Pt}_2\text{Au}_2$  錯体を 0.3wt% 固定し焼成すると,粒径の比較的揃った金属微粒子が酸化チタン被覆石英粉末表面に生成しており (図 4a, b),

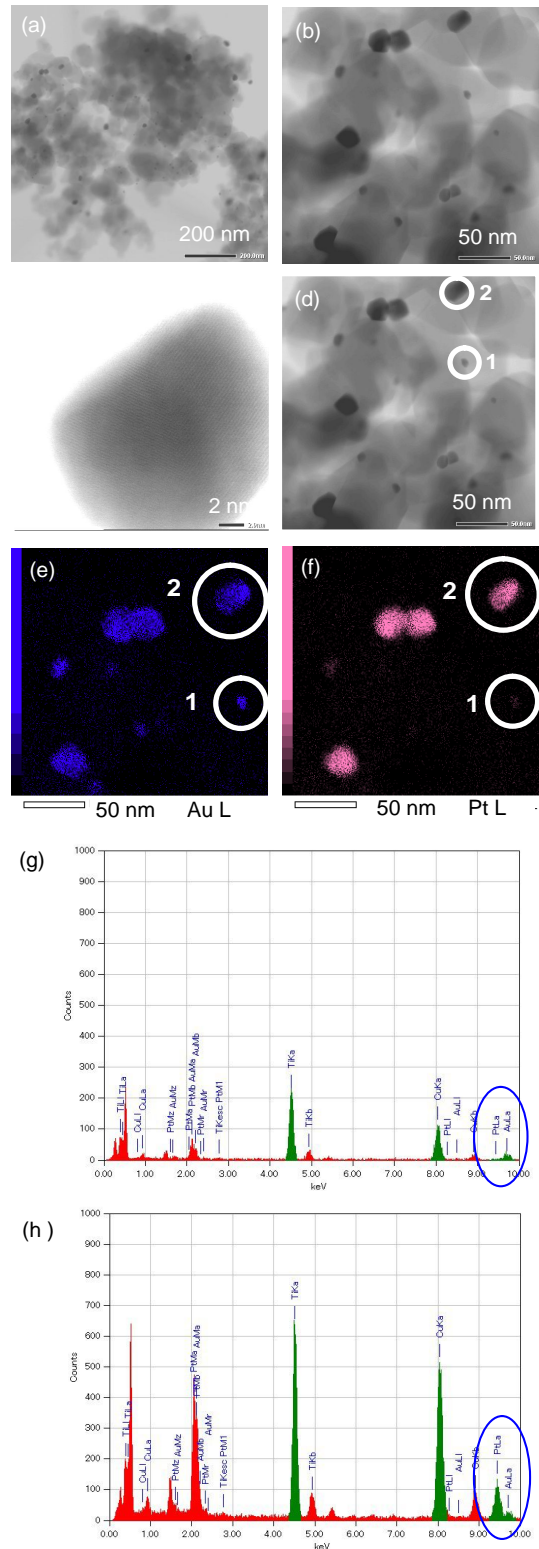


図 5  $\text{Pt}_2\text{Au}_2$  錯体を 1.0wt% 固定し 700°C で焼成した試料の (a, b, c, d) STEM 明視野像, (e, f) EDX マッピング画像 (g) 領域 1 および (h) 領域 2 の EDX スペクトル

エネルギー分散型 X 線分光測定 (EDX 測定) のマッピング画像より,これらの金属微粒子には, Au と Pt の両方の金属原子が含まれていることが分かった (図 4c, d)。また, 9.5 keV 付近の EDX スペクトルより,これらの金属微



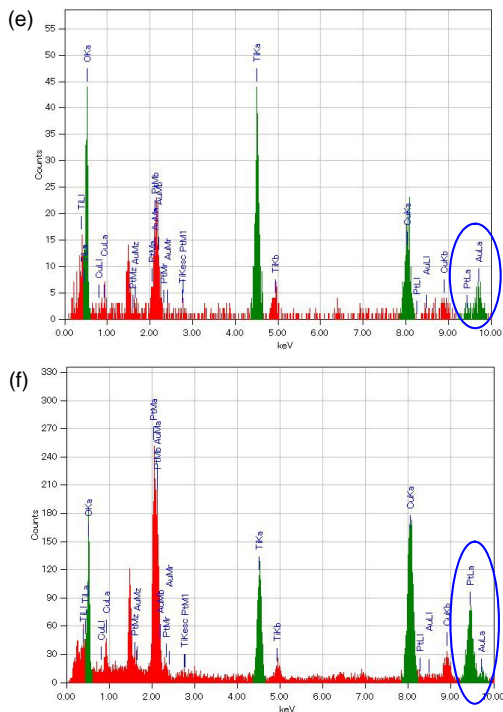
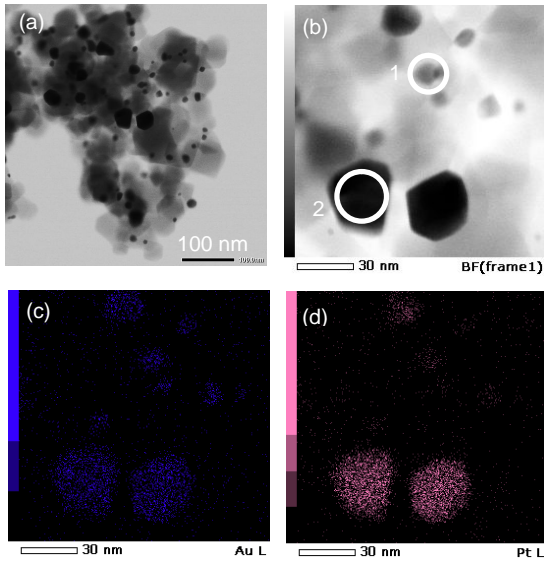


図6 Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 5.0wt% 固定し 700°C で焼成した試料の (a, b) STEM 明視野像, (c, d) EDX マッピング画像, (e) 領域 1 および (f) 領域 2 の EDX スペクトル

粒子には, Pt より Au の方が多く含まれることが明らかになった (図 4e)。

一方, Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 1.0wt% 固定し焼成すると, Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 0.3wt% 固定し焼成した試料に見られた小さい粒径の金属微粒子 (領域 1) に加え, 大きい粒径の金属微粒子 (領域 2) が新たに生成していることが STEM 観察から分かった (図 5a~d)。この場合の金属微粒子の組成は, 粒径の小さいものは Au の含有量が多く, 粒径の大きい金属微粒子は Pt の含有量が多かった (図 5g, h)。Au-Pt 二元系の相図によると, 1200°C 以下の低温領域では, 面心立方格子の Au-Pt 固溶体は Au がリッチな相と

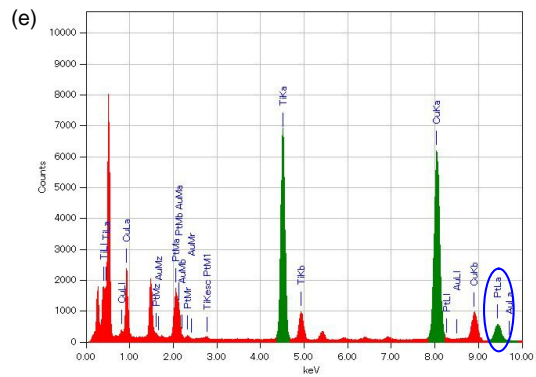
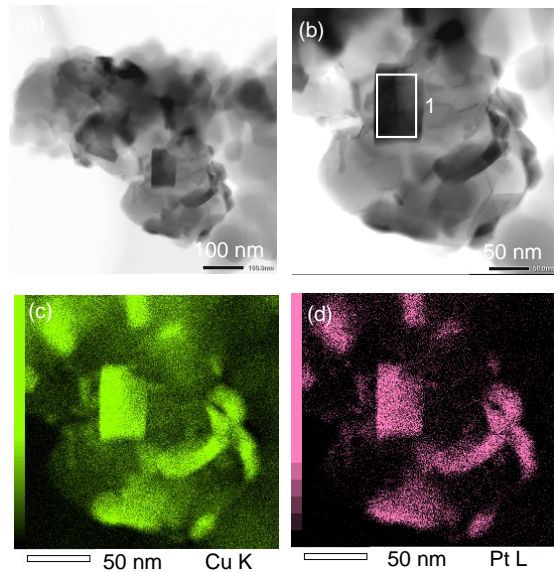


図7 Pt<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub> 錯体を 1.0wt% 固定し焼成した試料の (a, b) STEM 明視野像, (c, d) EDX マッピング画像, (e) 領域 1 の EDX スペクトル

Pt がリッチな相に分離することが知られている (長崎・平林編著「二元合金状態図集」, アグネ技術センター, 2001 年)。Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体の固定量が増え, Pt 原子と Au 原子が凝集しやすくなると, 相分離が容易になることを示唆しているものと考えられる。また, Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を 5.0wt% 固定し焼成した試料にも, Au の含有量の多く粒径の小さい金属微粒子と Pt の含有量が多く粒径の大きい金属微粒子が見られるが, 酸化チタン被覆石英粉末上への金属微粒子の析出量が増大している (図 6a~f)。

Pt<sub>2</sub>Au<sub>2</sub> 錯体を固定し, 650°C で焼成した試料の STEM 像にも大きな金属微粒子と小さな金属微粒子の 2 種類が観察されたが, 700°C で焼成した同じ固定量の試料に比べ, 小さい金属微粒子の割合が高いことが分かった。これまでに得られた実験結果だけから結論することは難しいが, 小さい金属微粒子と大きい金属微粒子の生成比がメチレンブルーの触媒活性に影響を与えている可能性がある。

Pt-Au 系とは異なり, Pt<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub> 錯体を固定し焼成した試料では, 粒径の大きい金属微粒子が主として観察された (図 7a~d)。「二元合金状態図集」によると, Pt-Cu 系では Cu<sub>3</sub>Pt, CuPt,

CuPt<sub>3</sub>, CuPt<sub>7</sub> の各相の存在が示唆されているが,STEMの測定上の問題(測定にCuメッシュを使用)により,EDXスペクトルから金属微粒子中に含まれるPtとCuの比を見積もることはできなかった(図7e)。

Pt-Ag系に関しては、「二元合金状態図集」に示されているように800°C以下の相関係は未確定のままである。本研究でもかなりの実験を行ったが、現時点で明確な結果が出ていないので、本報告からは割愛する。

最後になりましたが、本研究を遂行するにあたり様々な角度から助言いただいた長崎県窯業技術センター・狩野伸自博士、ならびにSTEM観察で協力いただいた長崎大学大学院工学研究科准教授・森村隆夫博士に謝意を表します。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計7件)

M. Ueda, S. Horiuchi, E. Sakuda, Y. Nakao, Y. Arikawa, K. Umakoshi, Reversible formation and cleavage of Pt→Ag dative bonds in a pre-organized cavity of a luminescent heteropolynuclear platinum(II) complex, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 6405-6408.

(DOI:10.1039/C7CC03447D) (査読有)

S. Horiuchi, H. Tanaka, E. Sakuda, Y. Arikawa, K. Umakoshi, Encapsulation and Enhanced Luminescence Properties of Ir Complexes within a Hexameric Self-Assembled Capsule, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 17533-17537. (DOI:10.1002/chem.201604016) (査読有)

K. Nishihara, M. Ueda, A. Higashitani, Y. Nakao, Y. Arikawa, S. Horiuchi, E. Sakuda, K. Umakoshi, Different structural preference of Ag(I) and Au(I) in neutral and cationic luminescent heteropolynuclear platinum(II) complexes: Z (U)-shaped Pt<sub>2</sub>M<sub>2</sub> type vs. trinuclear PtM<sub>2</sub> type, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 4978-4982. (DOI:10.1039/C6DT00320F) (査読有)

〔学会発表〕(計58件)

荒木佑允・田中聖也・作田絵里・堀内新之介・狩野伸自・有川康弘・森村隆夫・馬越啓介, 白金-銀および白金-金微粒子を担持した酸化チタン被覆石英粉末の光触媒活性の評価, 第54回化学関連支部合同九州大会, 2017年

狩野伸自・馬越啓介, 複合光触媒粉末の調製とその光触媒特性, 日本セラミック協会平成27年度九州支部秋季合同研究発表会, 2015年

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 光触媒  
発明者: 馬越啓介, 狩野伸自  
権利者: 国立大学法人長崎大学/長崎県  
種類: 特許  
番号: 特願2015-136508  
出願年月日: 平成27年7月7日  
国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/sakutai/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

馬越 啓介 (UMAKOSHI, Keisuke)  
長崎大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 20213481

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし

##### (4) 研究協力者

狩野 伸自 (KARINO, Shinji)  
森村 隆夫 (MORIMURA, Takao)