

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550150

研究課題名(和文)白金構造の分子レベル構築による低白金化技術の確立

研究課題名(英文) The development of platinum-coordinated polyoxometalates for molecular-level utilization of platinum

研究代表者

加藤 知香 (Kato, Chika)

静岡大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00360214

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：白金は、様々な工業分野で利用されており、我々の生活に不可欠な元素の一つであるが、地殻埋蔵量の減少や埋蔵地域の偏在、高コスト、シンタリング等による劣化や活性低下等、克服すべき課題も多い。本研究では、欠損型ポリオキソメタレート骨格中に種々の白金(II)種を配位させた新規化合物の合成・構造解析を行った。さらに、得られた白金化合物を酸化チタンやエオシンYと共存させることで、可視光照射下での水からの水素発生を達成した。ポリオキソメタレート骨格中に構築された白金サイトは優れた光触媒活性を示すことや、光照射下でも高い安定性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Platinum and its derivatives, e.g., alloys, oxides, organometallics, and inorganic compounds, have attracted considerable attention due to their efficient physical and chemical properties. Since platinum is an imperative metal for catalysts, electronics, and pharmaceutical compounds, numerous studies on the syntheses, properties, and activities of various platinum compounds have been reported; however, there is still a need for improved properties and activities. In this study, some novel platinum compounds were synthesized by using Keggin-type lacunary polyoxometalates. In addition, the photocatalytic performances of platinum-coordinated polyoxometalates were investigated for hydrogen evolution from water under visible light irradiation in the presence of titanium dioxide or Eosin Y.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ポリオキソメタレート 白金(II)錯体 合成 構造解析 可視光応答型触媒 水 水素

## 1. 研究開始当初の背景

白金は、触媒材料や電子材料、機能性材料など今日の我々の生活に必要な不可欠な元素であるが、地殻埋蔵量の減少、埋蔵地域の偏在、高コスト、シンタリング等の劣化や活性低下、固体状態で均一かつ安定な白金構造の設計・構築が困難であることなどが、その持続的利用に影を落としている。一方、緊急的な技術開発が望まれている研究テーマの一つとして、希少金属の代替となる材料の開発が挙げられており、希少金属の一つである白金についても代替となる材料探索および使用量削減に向けた高効率利用に関する技術開発が進められている。特に、自動車排ガス触媒材料、燃料電池電極材料における白金機能の重要度は高く、代替材料の開発と並行して低白金化に関する技術開発が緊急に取り組まなければならない課題の一つとなっている。

一方、ポリオキソメタレートは、強い酸性・酸化力を有しており、熱的・酸化雰囲気下で高い安定性を示すことから工業触媒としても幅広く利用されている。また、対カチオンを選ぶことで、水だけでなく種々の有機溶媒にも可溶となるため、様々な系でその物性・機能を評価することが可能である。さらに、ポリオキソメタレートの骨格構造の一部を位置選択的に欠損させ、その欠損部位に種々のイオンや化学種を置換・配位させることで、分子レベルで単核・多核構造を構築することができる。

## 2. 研究の目的

本研究では、ポリオキソメタレートの骨格構造の一部を欠損させ、その欠損部位に白金(II)種を組み込むことで、溶液・固体状態で安定かつ均一な白金サイトを有する新しい化合物を合成することを目的とした。キャラクタリゼーションは、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、紫外可視分光分析等で行い、組成および分子構造を明らかにする。得られた化合物と酸化チタンまたはエオシン Y を水溶液中で共存させることで光触媒材料へと応用し、活性や安定性などを詳細に検討する。得られた結果より、白金一原子の機能を最大限かつ長期的に利用できる光触媒反応系の開発を目的とした。

## 3. 研究の方法

(1)ケギン型二核白金(II)種配位ポリオキソメタレート  $\text{Cs}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Cs-1)の合成およびキャラクタリゼーション

$\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  と  $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  を水中にモル比 2:1 で溶解し、室温で 39.5 時間攪拌後、CsCl 水溶液を加え、氷水浴中で 3 時間攪

拌した。得られた黄色沈殿を回収し、少量のエタノールで洗浄した。得られた粗沈殿を 70 の水に溶解し、冷蔵庫中で二日間放置すると、黄色板状結晶が得られた。 $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Torr で一昼夜真空乾燥後の元素分析結果は、H, 0.31; N, 1.60; P, 0.86; W, 56.6; Pt, 11.0; Cs, 11.2% であった。これは、組成式を  $\text{Cs}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]\cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 2$ ) としたときの計算値 H, 0.45; N, 1.57; P, 0.87; W, 56.64; Pt, 10.93; Cs, 11.17% と一致した。本サンプルを分析前に  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Torr で一昼夜真空乾燥することにより 3.1% の重量減を観測した。これは 6 個の弱く吸着した水分子に相当する。空気中で測定した熱分析結果では、室温から 128 の温度範囲で、81.7 の吸熱ピークと 3.76% の重量減を観測した。これは、8 個の水分子に対応していた。336 から 365 の温度範囲では、341.6 に発熱ピークと 1.91% の重量減を観測した。これは、4 個のアンモニア分子に対応している。KBr 法で測定した FTIR スペクトルは、1800–400  $\text{cm}^{-1}$  の範囲に複数のバンド(1099m, 1047m, 955s, 915m, 859s, 801s, 757s, 721s  $\text{cm}^{-1}$ )を観測した。重ジメチルスルホキシド中で測定した  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルは、-12.75 ppm に 1 本のシグナルを観測した。同重溶媒中で測定した  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、4.26 ppm と 4.39 ppm にアンモニア分子による 2 本のシグナルを観測した。水中で測定した UV-vis スペクトルでは、252 nm (モル吸光係数:  $32916 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )、324 nm ( $4856 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )、413 nm ( $1143 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) に吸収帯を観測した。単結晶 X 線構造解析結果は、 $\text{H}_{16}\text{Cs}_3\text{N}_4\text{O}_{41}\text{PPt}_2\text{W}_{11}$ ;  $M = 3570.35$ , monoclinic, space group  $P21/c(\#14)$ ,  $a = 13.051(2)$ ,  $b = 14.574(2)$ ,  $c = 24.834(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.370(2)^\circ$ ,  $V = 4673.0(13) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 5.074 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) 353.575 \text{ cm}^{-1}$ .  $R_1 = 0.0587$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.1567$  (for all data). GOF = 1.104 (75704 total reflections, 10723 unique reflections where  $I > 2\sigma(I)$ )であった。

## (2) 可視光照射による水からの水素発生

本光触媒反応は、Cs-1 と酸化チタン(アナターゼ型/ルチル型 = 80/20)またはエオシン Y をエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA-2Na)水溶液、トリエタノールアミン(TEA)水溶液または 20%メタノール水溶液中に溶解または分散させ、可視光( $\geq 400\text{nm}$ ,  $\geq 440\text{nm}$ ,  $\geq 500\text{nm}$ )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)ケギン型二核白金(II)種配位ポリオキソメタレートの合成およびキャラクタリゼーション

単結晶 X 線構造解析結果より、化合物 Cs-1 はケギン型一欠損ポリオキソメタレートの

欠損サイトに、2個のジアンミン白金(II)種が非対称に配位した  $C_1$  対称の化合物であることが分かった(図1)。特に、Pt(1)-O(5)-W(2)とPt(1)-O(10)-W(6)の結合角はそれぞれ  $148.4(8)^\circ$  と  $142.7(8)^\circ$  であり、Pt(2)-O(3)-W(1) ( $167.9(9)^\circ$ )や Pt(2)-O(11)-W(5) ( $156.3(9)^\circ$ )よりも著しく折れ曲がっていた(図2)。

水中での Cs-1 の紫外可視吸収スペクトルでは、413 nm にブロードな吸収帯を観測しており、可視光を吸収することが分かった(図3)。

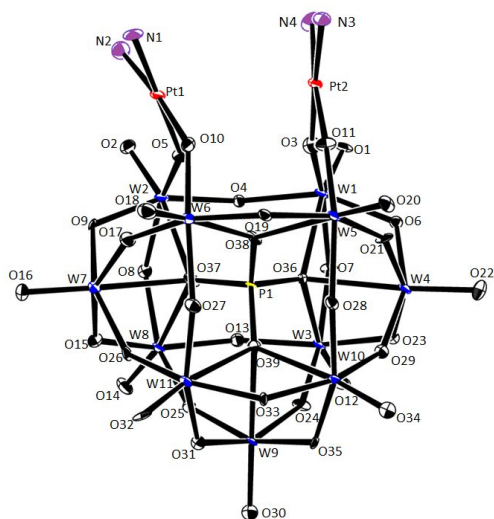


図1.  $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2]^{3-}$  の分子構造

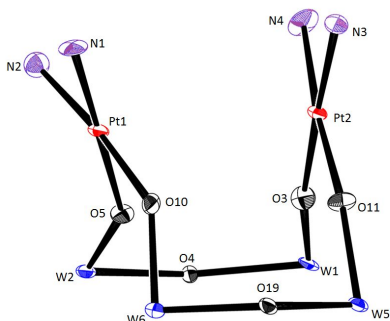


図2. 二核白金(II)サイトの部分構造

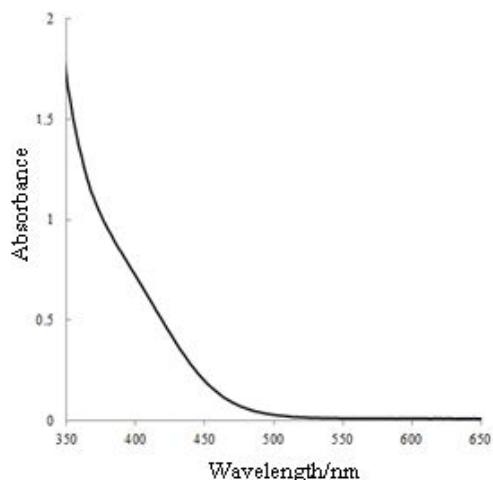


図3. Cs-1 の紫外可視吸収スペクトル

## (2) 可視光照射による水からの水素発生

化合物 Cs-1 の光触媒特性を検討するために、我々はまず、酸化チタン共存下での可視光( $\geq 400$  nm)照射による EDTA-2Na 水溶液からの水素発生を試みた。その結果、反応初期から直線的に水素が発生することを確認した(図4)。6時間後の水素の発生量は  $171 \mu\text{mol}$  で、ターンオーバー数(=2[発生した水素のモル数]/[触媒中の白金のモル数])は 426 に達した。この触媒活性は、同反応条件下で行った単核・二核レニウム(V)サイトを有するポリオキソメタレートを用いた場合よりも著しく高かった。また、EDTA-2Na 水溶液の代わりに 20%メタノール水溶液からの水素発生実験を行ったところ、6時間後のターンオーバー数は 800~1000 に達しており、Cs-1 が優れた光触媒活性を示すことが分かった。

比較実験として、シスプラチン(*cis*-ジアンミンジクロロ白金(II))を用いて光触媒反応を行ったところ、Cs-1 を用いた場合と同程度の触媒活性を示した。また、本光触媒反応は、Cs-1 のみ、シスプラチンのみ、酸化チタンのみでは進行しなかったことから、白金種と酸化チタンの共存は不可欠であることが分かった。

本光触媒反応条件下での白金化合物の安定性を検討するため、6時間光照射後のシスプラチンおよび Cs-1 を回収し、分析した。その結果、シスプラチンを用いた場合は、光照射開始直後から黒色へと変色し始め、6時間後にはシスプラチン由来の黄色は完全に消失し、水に不溶な黒色物質が生成していた。これに対し、Cs-1 は光照射後も黄色を呈しており、黒色物質の生成は見られなかった。重水中で測定した  $^{31}\text{P}$  NMR スペクトルでは、 $-12.7$  ppm にポリオキソアニオン 1 に由来するシグナルが観測されており、積分値から全体の約 75% のポリオキソアニオン 1 が光照射後も構造を保持していることが分かった。このことから、白金種をポリオキソメタレート骨格中に配位させることにより、白金構造が安定化することが分かった。

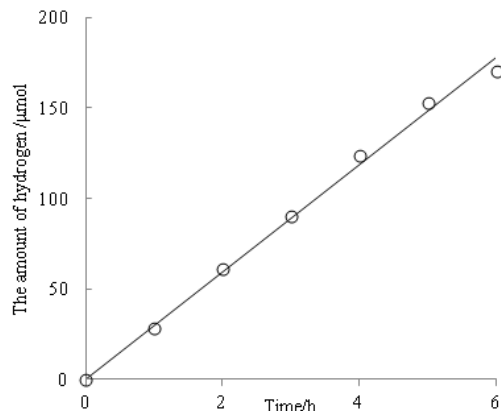


図4. Cs-1 と酸化チタン共存下、可視光( $\geq 400\text{nm}$ )照射による EDTA-2Na 水溶液からの水素発生

上述のように、酸化チタンを共存させた系では、白金一原子あたりのターンオーバー数は高かったが、長波長領域の可視光照射下では活性を示さなかった。そこで、エオシン Y と Cs-1 を TEA 水溶液中 (pH = 7) に共存させた系を用いて 440 nm 以上の可視光照射による水からの水素発生を行った。その結果、光照射 6 時間後にターンオーバー数が 680 の高い光触媒活性を示した。しかしながら、本反応条件下では、エオシン Y が分解し、それに伴って失活も観測された。そこで、単核~三核アルミニウムサイトを有するポリオキソメタレートを追加した条件で光触媒反応を行った。その結果、アルミニウム化合物を共存させるとエオシン Y が安定化し、触媒活性の失活が見られなくなった。また、エオシン Y の安定化に対する寄与にはさほどの差がなくても、光触媒活性はアルミニウムサイトの部分構造に影響を受けており、ケギン型アルミニウム一置換ポリオキソメタレートを用いた場合に最も高活性を示すことが分かった。また、本触媒反応系では 500 nm 以上の可視光照射下でも水素が直線的に発生し、6 時間後のターンオーバー数は 134 に達した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. Chika Nozaki Kato, Ryuta Nakayama, Shota Hattori, Hidekuni Amano, Yuki Makino, "Remarkable Influence of Structures around Rhenium(V) Centers Constructed in Polyoxotungstates for Methanol Dehydrogenation under Visible Light Irradiation", *British Journal of Applied Science & Technology*, **2014**, *4*, 2302-2319, 査読有.
2. Chika Nozaki Kato, Toshifumi Kashiwagi, Wataru Unno, Miyuki Nakagawa, Hidemitsu Uno, "Syntheses and Molecular Structures of Monomeric and Hydrogen-Bonded Dimeric Dawson-Type Tri-Aluminum-Substituted Polyoxotungstates Derived under Acidic and Basic Conditions", *Inorganic Chemistry*, **2014**, *53*, 4824-4832, 査読有.
3. Chika Nozaki Kato, Yusuke Morii, Shota Hattori, Ryuta Nakayama, Yuki Makino, Hidemitsu Uno, "Diplatinum(II)-coordinated Polyoxotungstate: Synthesis, Molecular Structure, and Photocatalytic Performance for Hydrogen Evolution from Water under Visible-light Irradiation", *Dalton Transactions*, **2012**, *41*, 10021-10027, 査読有.

〔学会発表〕(計 10 件)

1. 服部祥太・森井裕介・加藤知香、白金およびアルミニウムサイトを有するポリオキソメタレートとエオシン Y を用いた可視光照射下での水からの水素発生、第 113 回触媒討論会、2014 年 3 月 26 日、ロウ

ジュールホテル豊橋(愛知県)

2. 伊原悠輝・加藤知香、ピピリジル白金(II)種配位ポリオキソメタレートの合成とキャラクターゼーション、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 28 日、名古屋大学(愛知県)
3. 中山竜太・服部祥太・天野日出邦・森井裕介・加藤知香、単核および二核レニウム(V)サイトを有するポリオキソメタレートの合成と可視光照射下での光触媒特性、第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2013 年 11 月 3 日、静岡大学(静岡県)
4. 服部祥太・森井裕介・加藤知香、ケギン型白金(II)種配位ポリオキソメタレートのエオシン Y 共存下での光触媒特性、第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2013 年 11 月 3 日、静岡大学(静岡県)
5. 柏木俊郁・中川美幸・加藤知香、ドーン型アルミニウム三置換ポリオキソメタレートの分子構造に対する pH 依存性、錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 2 日、琉球大学(沖縄県)
6. 鶴飼奈美・海野航・柏木俊郁・牧野裕輝・加藤知香、ケギン型アルミニウムおよびマグネシウム一置換ポリオキソメタレートの合成と化学的刺激による分子構造変化、錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 2 日、琉球大学(沖縄県)
7. 森井裕介・服部祥太・中山竜太・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混合酸化チタンを光触媒とした可視光照射下での水からの水素発生、第 111 回触媒討論会、2013 年 3 月 26 日、関西大学(大阪府)
8. 服部祥太・森井裕介・加藤昌央・加藤知香、シスプラチンを出発錯体としたドーン型白金(II)種配位ポリオキソメタレートの合成と溶液中での安定性の検討、錯体化学会第 62 回討論会、2012 年 9 月 21 日、富山大学(富山県)
9. 森井裕介・服部祥太・中山竜太・牧野裕輝・加藤知香、ケギン型白金(II)種配位ポリオキソメタレートの分子構造と光触媒特性、錯体化学会第 62 回討論会、2012 年 9 月 21 日、富山大学(富山県)
10. 森井裕介・加藤昌央・加藤知香、シスプラチンを用いたケギン型二核白金(II)種配位ポリオキソメタレートの合成およびキャラクターゼーション、錯体化学会第 61 回討論会、2011 年 9 月 18 日、岡山理科大学(岡山県)

〔その他〕

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~sckatou/index.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 知香 (KATO CHIKA)

静岡大学・理学研究科・准教授  
研究者番号：00360214