

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月20日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760743

研究課題名（和文）可視光で駆動する表面固定化金属錯体を利用した触媒的分子変換デバイスの開発

研究課題名（英文）Development of sunlight-driven device for catalytic transformation using metal complexes fixed on solid surfaces

研究代表者

森 浩亮 (MORI KOHSUKE)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90423087

研究成果の概要（和文）：クリーンで無尽蔵な光エネルギー（太陽光）を利用した選択的物質変換反応を可能とする光触媒の開発が重要な課題と言えるが極めてチャレンジングである。本研究では、可視光で駆動する表面固定化光応答性金属錯体の開発と選択的分子変換反応への応用を通して、全く新しい機能をもった次世代光触媒開発を行った。

研究成果の概要（英文）：The design of promising photocatalysts being applied to the synthesis of specialty chemicals under visible light irradiation is a crucial challenging task. In this study, the development of new generation photocatalyst with novel functionalities was performed by the exploitation of sunlight-driven photocatalytic devices and selective molecular transformations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス・化学工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：金属錯体、メソポーラスシリカ、ゼオライト、光触媒

## 1. 研究開始当初の背景

21世紀の化学は、環境を強く意識した発展が不可欠であり、物質変換においては、高選択的で超効率な触媒系の開発が望まれている。その達成には、クリーンで無尽蔵な光エネルギー（太陽光）を利用した選択的物質変換反応を可能とする光触媒の開発が重要な課題と言えるが極めてチャレンジングである。酸化チタンに代表される半導体光触媒は、酸化・還元力が強すぎるため選択性が低く、その応用は完全酸化分解反応などダウンストリームプロセスに留まっている。紫外光を利用した環化、異性化、転位反応なども古くから研究がなされているが、低収率・低選択性などの問題があり、実用化には適していない。一方、光応答性金属錯体・有機分子は発光材料としてだけでなく、光増感性を利用し

た選択酸化反応や、多電子還元触媒と組み合わせた水素生成反応が数多く報告されている。これらでは、反応機構の考察が比較的容易であり、また分子軌道計算に基づいた配位子設計や分子設計により、より精密な触媒デザインが可能であることから、今後更なる発展が期待できる分野である。しかしながら、これら金属錯体・有機系光触媒は均一系で用いることがほとんどであるため、その実用性を向上させることも課題の一つである。

## 2. 研究の目的

メソポーラスシリカは規則的な細孔構造を有し、高表面積かつ光触媒反応に必要な波長の光（～200 nm 以上）を吸収しないため、マイクロ分子環境場を提供する透明な分子反応容器（ホスト）として機能する。しかも、細

孔構造を任意に制御でき、内包されたゲスト分子は液相や気相の均一分散系とは異なった光化学過程や、その他特異な現象を発現する。本申請課題では、無機-有機ハイブリッド型光触媒の構築を目的として、可視光で駆動する表面固定化光応答性金属錯体の開発と選択的分子変換反応への応用を目的とする。具体的には、以下の3つのサブテーマを行う。

- (a) 強りん光発光性金属錯体を利用した高難度光酸素酸化の実現
- (b) 有機-無機ハイブリッド型光水素発生デバイスの構築
- (c) 表面プラズモン共鳴を利用した金属錯体の光触媒活性増強

### 3. 研究の方法

光エネルギーで駆動する固定化金属錯体を利用した触媒的分子変換デバイスの開発に関する上記3つのテーマを実現するため、1)新規光触媒の合成 → 2)光触媒反応への応用 → 3)微細構造解析 → 4)反応機構説明という一連の研究を行った。平成23年度では主に1) - 2)、それ以降で3) - 4)を行う。本研究は、申請者と大学院生(3名程度)で行った。

### 4. 研究成果

化石燃料の代替として、光触媒による太陽エネルギーの変換技術が注目されている。なかでも水の光分解により水素を取り出す技術は、将来のクリーンエネルギー生産システム構築に資する極めてポテンシャルの高い反応である。本研究では、可視光照射下、効率的な物質変換反応を可能とする光触媒系の構築を目的として、光応答性 Pt 錯体、 $[Pt(tpy)Cl]Cl$ 、のメソポーラスシリカへの固定化を試みた。低担持量領域では $^3MLCT$ 由来の発光が見られ、分子状酸素による酸化反応に高活性であるのに対して、高担持量領域では Pt 錯体同士の相互作用に起因する $^3MMLCT$ 由来の発光が優先的になり、水からの水素発生反応に有効な光触媒となることを見出した(図1)。

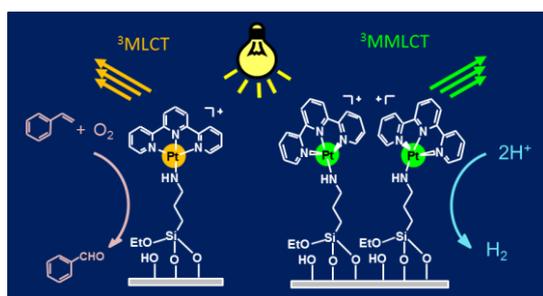


図1

メソポーラスシリカ MCM-41 表面をアミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) で修飾し、 $[Pt(tpy)Cl]Cl$  (0.4 wt%) を固定化した。光酸化反応は石英ガラス製反応器を用い、所定量の触媒、基質、アセトニトリルを入れ、暗室にて酸素バブリング後、光照射した。水素生成反応は、パイレックス製反応器に触媒、EDTA の Na 塩、酢酸塩緩衝液を加え、Ar で反応器内を置換した後行った。光源には 500W Xe ランプを用いてカットフィルター ( $\lambda > 420$  nm) を使用した。

元素分析、BET、XRD 測定の結果より、 $[Pt(tpy)Cl]^+$  がメソポーラスシリカ細孔内に固定化されていることが分かった。Pt  $L_{III}$ -edge XAFS スペクトルでは、 $[Pt(tpy)Cl]^+$  に見られる Pt-Cl 由来のピークが固定化することで消失し、APTMS と新たに Pt-N 結合を形成していることが示された。

$[Pt(tpy)Cl]Cl$  の溶液は室温にて発光をささないが、メソポーラスシリカ細孔内に固定化することで、530 nm 付近に $^3MLCT$ 由来の発光が観測された。その強度は担持量に大きく依存し、0.4wt%で最も強度が高く更なる担持量の増加により減少し、逆に高担持量領域では Pt 錯体同士の相互作用に起因する $^3MMLCT$ 由来の発光が優先的となった(図2)。

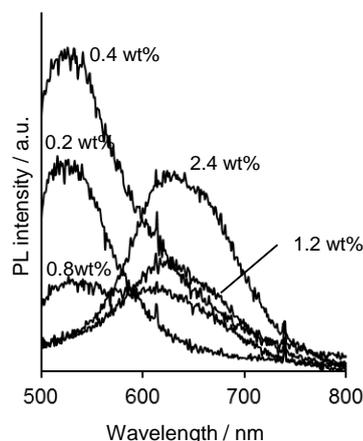


図2

さらに光照射下、酸素を酸化剤としたスチレンの酸化反応では選択的にベンズアルデヒド、スチレンオキシドを得た。本反応の Pt 基準の TON は $^3MLCT$ 由来の発光強度が最も強い 0.4wt%の試料で最も高いことが分かった。一方、本触媒は水からの水素発生触媒としても機能する。この場合、 $^3MMLCT$ 由来の発光が支配的な高担持領域で高い活性が得られ、発光と光触媒反応に相関関係があることが示された。また、本研究ではメソポーラス細孔構造の影響についても検討しており、二次元細孔構造に比べ、三次元細孔構造が有効であることが分かった。

最も古くから研究されている反応系の一つに、金属錯体を用いた触媒的水素発生があり、電子供与剤(EDTA)から可視光捕捉部位( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ )、電子伝達剤であるメチルビオロゲン( $\text{MV}^{2+}$ )を通して最終的に水素発生触媒であるPtコロイドから水中のプロトンへの電子リレーにより水素を発生させる3成分電子移動系からなる。一方、Pt(tpy)Cl単一成分系では、可視光捕捉部位の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体や、電子伝達剤であるメチルビオロゲンの添加なく反応が進行することから、光増感機能と水素発生機能を併せ持つ二元機能触媒として機能することが分かった。この発見は次世代の光触媒的水素発生デバイスを構築するうえで極めて重要な足がかりとなるものである。しかしながら、反応中での実際の活性種構造は不明であり、現時点で以下の二つが提案され議論となっている。そこで、*in-situ* XAFSにより反応中での触媒活性種の構造変化を詳細に検討したところ、反応中にコロイド粒子は生成せず、Pt(II)錯体そのものが活性種であることがわかった(図3)。これは、XAFSにより本反応の活性種を同定した初めての例である。

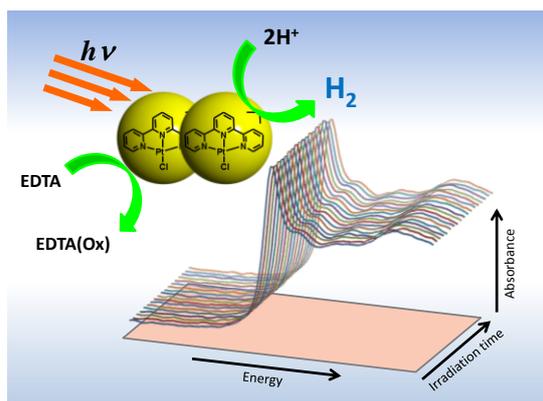


図 3

また、担体として酸性層状化合物であるニオブ酸カリウム( $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ )を用いたところ、光触媒活性が2倍程度向上することを見出した(図4)。研究成果は、水素製造に要する莫大な経費を大幅低減でき、産業界へ幅広い波及効果をもたらすだけでなく、持続可能な社会を構築するためのキーテクノロジーとなる。

これ以外にも可視光応答性金属錯体と無機材料とのハイブリッド化により新たな特性が発現したものや、光触媒活性が飛躍的に向上した新規触媒を開発している。光応答性金属錯体の光触媒としての利用を考えた場合、半導体光触媒に比べて高価な貴金属を使用する、活性が劣る、操作性が悪いなどのデメリットがあるため実用化への道はまだまだ長いと思われる。しかしながらここで示し

たように、無機材料と複合化することでこれまで観測されなかった現象に基づく新たな展開が期待できる。

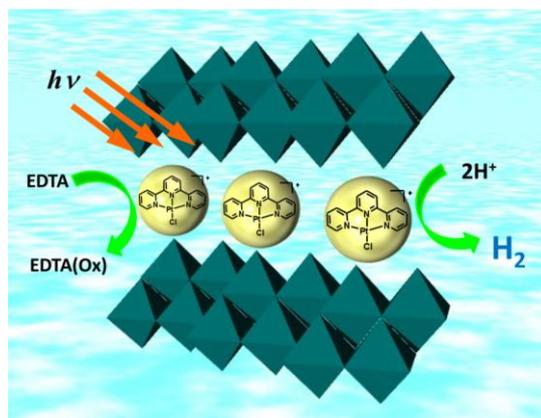


図 4

## 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9件)

- ① M. Martis, K. Mori, K. Kato, G. Sankar, H. Yamashita, “What Are the Active Species in the Photoinduced  $\text{H}_2$  Production with Terpyridyl Pt(II) Complexes? An Investigation by *in Situ* XAFS”, *ChemPhysChem*, 2013, 14, 1122–1125.
- ② 森 浩亮, 山下弘巳, “可視光を有効利用する光触媒—プラズモンがもたらす新しい光エネルギー変換—”, *化学*, 2013, 68, 70–71.
- ③ 亀川孝, 森 浩亮, 山下弘巳, “ナノ細孔空間を利用したシングルサイト光触媒の設計と応用”, *Electrochemistry*, 2013, 81, 98–102.
- ④ K. Mori, S. Ogawa, M. Martis, H. Yamashita, “Intercalation of Pt(II) Terpyridine Complexes into Layered  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  and Visible-light Driven Photocatalytic Production of  $\text{H}_2$ ”, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 18873–18877.
- ⑤ K. Mori, K. Watanabe, Y. Terai, Y. Fujiwara, H. Yamashita, “Hybrid Mesoporous Silica Materials Functionalized by Pt(II) Complexes: Correlation between Spatial Distribution of Active Center, Photoluminescence Emission, and Photocatalytic Activity”, *Chemistry – A European Journal*, 2012, 18, 11371–11378.
- ⑥ K. Mori, H. Yamashita, M. Anpo,

“Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Various Titanium Oxide Photocatalysts”, RSC Advances, 2012, 2, 3165-3172.

- ⑦ K. Mori, K. Watanabe, K. Fuku, H. Yamashita, “Photoluminescence Emission and Photoinduced Hydrogen Production Driven by Pt(II) Pyridyl Complexes Anchored onto Mesoporous Silica”, Chemistry - A European Journal, 2012, 18, 415-418.
- ⑧ 森 浩亮, 山下弘巳, “ナノ多孔体に固定化した金属錯体の光触媒特性”, 光化学, 2012, 43, 127-133.
- ⑨ 森 浩亮, 山下弘巳, “無機マトリクスに固定化した金属錯体光触媒”, 触媒, 2012, 54, 327-332.

[学会発表] (計9件)

- ① 森浩亮, “光応答性金属錯体を基盤とした光触媒の創製”, 第12回表面設計化学セミナー, 近畿大学, 2013, 2, 15.
- ② K. Mori, “Visible-light-induced Photocatalysis based on Phosphorescence Metal Complexes Fixed on the Inorganic Matrices”, 8<sup>th</sup> Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium (HNNIS-8), 2012, 12, 12.
- ③ 森浩亮, “金属錯体を基盤とした有機-無機複合光触媒の創製”, 第7回SPRING-8 グリーンエネルギー研究会-光がかかわるグリーンエネルギー-, 大阪府立大, 2012, 11, 15.
- ④ 森浩亮, “ナノ細孔空間を利用した新しい触媒化学”, 平成24年度触媒学会ナノ構造触媒研究会講演会「ナノ構造触媒講演会2012(京都)」, 京都テルサ, 2012, 11, 9.
- ⑤ 森浩亮, “ナノ細孔空間を利用した機能集積型触媒の開発”, 第23回N2RC拠点セミナー「マイクロ・メソ細孔を反応場とする触媒プロセスの新展開」, 大阪府立大, 2012, 7, 27.
- ⑥ 森浩亮, “多機能集積型触媒による反応プロセスの高効率化”, 近畿化学協会、触媒表面部会、平成24年度第1回キャタリストクラブ例会, 2012, 5, 14.
- ⑦ 森浩亮, 渡邊健太郎, 山下弘巳, “メソポーラスシリカ固定化 Pt 錯体における発光特性と光触媒活性の相関”, 2012年光化学討論会, 2012年09月12日
- ⑧ 森浩亮, 青山準也, 山下弘巳, “層状化合物への Ir および Rh 錯体の階層的固定化と光触媒的水素生成反応”, 日本化学会第93回春季年会, 2013年03月24日
- ⑨ 森浩亮, 渡邊健太郎, 山下弘巳, “表面固定化 Pt 錯体の発光および触媒活性制

御”、第111回触媒討論会、2013年03月26日

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○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]

ホームページ等

<http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/view?1=ja&u=4266>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 浩亮 (Mori Kohsuke)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 90423087

(2) 研究分担者

山下 弘巳 (Yamashita Hiromi)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 40200633