

金属錯体を基盤とした有機-無機複合光触媒の創製

森 浩亮

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1, e-mail: mori@mat.eng.osaka-u.ac.jp

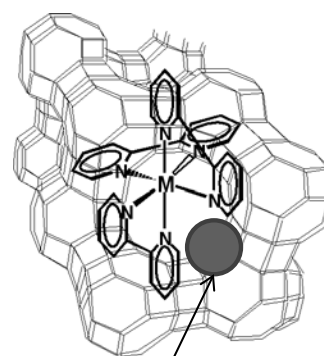
ゼオライトやメソ多孔質シリカは、触媒、触媒担体、吸着材、物質分離材、光機能素子、電子機能素子など、規則性ナノ空間を巧みに利用した新規機能の発現への期待が高く、多方面で研究されている¹⁻⁴。ナノ構造中に機能ユニットを固定化することで、細孔材料としての機能のみならず、幾何学的に設計された空間を有効に利用して、光触媒活性、センシングなどの機能も付与することができる^{5,6}。また、光化学反応場としても、反応に必要な波長の光（～200 nm 以上）を吸収することがなく、光化学的に不活性であるため、規定されたマイクロ分子環境場を提供し光を透過する透明な分子反応容器（ホスト）としての役割を發揮する。本稿では、ナノ空間物質固有の特性の発現・利用を念頭に、最近取り組んでいる新しい光触媒の開発についていくつか紹介する。

1. ゼオライトをホストとした光応答性金属錯体の内包

ゼオライト細孔内のアルカリカチオン種を選択することで、細孔内の分子環境場を任意に制御できる。光励起された分子の反応過程は、励起分子を取り囲む環境場に支配されるため、規定空間であるゼオライト細孔内に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、その他現象が期待できる。

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy: 2,2'-bipyridine)錯体を Y 型ゼオライト細孔内に内包すると、可視光照射下(> 430 nm)、酸素を用いた α -メチルスチレンの酸化反応に活性を示し、選択的にアセトフェノンを与える光触媒となることを見出した⁷。均一系の $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体のみでは反応は進行せず、ゼオライト細孔内に内包して初めて光触媒活性が発現する。さらに、アルカリ金属カチオンのイオン半径の増大に伴い TON が向上した。本光触媒反応は、可視光照射下で励起された $\{[\text{L}_n\text{Fe}]^{2+*}\}$ ($\text{L}=\text{Ligand}$) と分子状酸素との反応により生成した高酸化 $\text{L}_n\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ が活性種となり、ベンジリックラジカル中間体を経て反応が進行すると考えられる。つまり、活性種である Fe の電子状態が非常に重要な役割をしており、イオン半径の大きなアルカリ金属カチオンを有するゼオライト細孔内では、電子リッチなスチレンとより電子 poor な Fe 種からベンジリックラジカル中間体の生成が促進され、高い光触媒活性が得られたと考えられる。

同様に $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体の内包も可能である⁸。光増感剤として有名な $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体は、励起一重項から、最低励起三重項状態への項間交差を経て、さらに分子状酸素と反応して一重項酸素($^1\text{O}_2$)あるいは、スーパーオキサイドアニオン(O_2^*)が生成する。フォトルミネッセンススペクトルにおいて、交換カチオンのイオン半径が小さいほど発光強度が強く、最低三重項状態からのりん光が増加することが確認された。また、Fe 錯体の場合とは異なり、スチレン類の酸化反応において軽原子の Li, Na イオンの存在下高い活性が



Alkali metal cations
(Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺)

Fig. 1 Metal complexes (M=Fe and Ru) encapsulated within zeolite with exchangeable alkali metal cations.

発現する。つまり、イオン半径が小さいカチオンを含むゼオライトほど、最低励起三重項状態から分子状酸素へのエネルギー移動、あるいは電子移動が促進され、高い触媒活性が得られたと考えられる。

2. 表面プラズモン増強電場を利用したRu錯体光触媒の活性向上

前述の結果より、発光強度と光触媒活性の間には強い相関関係が存在することが明らかとなった。つまりこの結果は試料の発光強度を増大させることにより、光触媒活性を向上させることができることを示している。そこでより高活性な光触媒の開発を目指し、表面プラズモン共鳴に注目した。表面プラズモン共鳴とは入射光の電場により分極がおり、AuやAgなどの金属ナノ粒子近傍に増強光電場が誘起される現象のことで、これまでプラズモン増強電場により励起効率が上昇し、ラマン散乱や各種発光体の発光強度が増大することが知られている⁹⁾。我々はこの効果を最大限活かすことができるよう、Ru錯体とAgナノ粒子の配置を精密に制御したナノ粒子光触媒を開発し、Ru錯体の発光強度および光触媒活性の向上を試みた¹⁰⁾。これは固体表面上にそれぞれの機能を集約することで、プラズモン増強電場の効果を利用して錯体光触媒の活性を向上させることに成功した初めての例である。

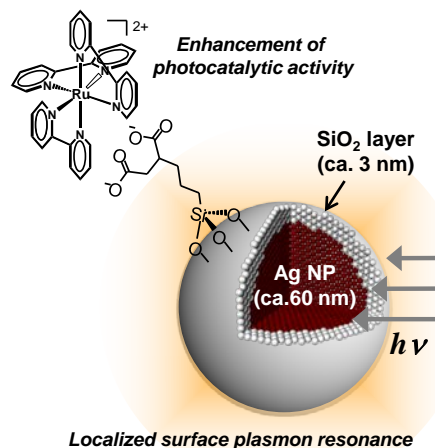


Fig. 2 Illustration of surface structure of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Ag}@/\text{SiO}_2$.

光触媒はクエン酸ナトリウム存在下で合成したAgナノ粒子表面をシリカコートし、さらに(3-triethoxysilylpropyl) succinic acid anhydrideで修飾後、無水コハク酸部位を加水分解して最後に $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を固定化した $(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Ag}@/\text{SiO}_2$, Fig. 4)。比較として、Agナノ粒子を含まない球状シリカ、およびシリカ層のないAgナノ粒子を合成し、Ru錯体を固定化した $(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{SiO}_2$ および $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Ag}$)。TEM像より $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Ag}@/\text{SiO}_2$ の平均粒子径は58 nmであり、シリカ層の厚みは約3 nm程度であることが確認された(Fig. 4)。フォトルミネッセンス測定では、発光強度が $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Ag}@/\text{SiO}_2 > \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{SiO}_2 > \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Ag}$ となった。可視光照射下($\lambda > 430 \text{ nm}$)、分子状酸素を酸化剤として用いたスチレン類の酸化反応を行ったところ、³MLCT由来の発光強度の増大に伴いRu基準のターンオーバーナンバー(TON)が2倍程度向上した。つまり、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Ag}@/\text{SiO}_2$ では表面プラズモン増強電場により発光強度および光触媒活性が増強されたのに対して、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Ag}$ では、RuからAgへのエネルギー移動が優先し、消光により発光強度、光触媒活性ともに著しく低下することが分かった。つまりAg表面の極めて薄いシリカ層はAgを酸化から守る保護材としてだけでなく、プラズモン増強電場の効果を最大限に享受するためのスペーサーとしての役割もしている。

3. メソポーラスシリカを宿主とした光応答性金属錯体の内包¹¹⁻¹³⁾

d^8 電子配置で平面四配位のPt錯体 $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ は、³MLCTからのりん光を発するが、Pt錯体同士が近接した場合($< 3.5 \text{ \AA}$)、Ptの軌道(d_z^2)が重なり合ってシグマ性の分子軌道に大きく分裂する。その結果、単分子では観測されない錯体同士の相互作用に基づく電荷移動metal-metal-to-ligand charge transfer (³MMLCT)が長波長側に観測されるようになる。つまり固体表面上での分散性を制御することで、これら錯体の発光特性を任意に変えることが可能である。ゼオライトを用いた場合このような大きな分子をスーパーケージ内に複数内包するのは困難であるため、ここではメソポーラスシリカを担体とし

て用いた。

Pt 錯体の固定化は、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(3-APTMS)でメソポーラスシリカ MCM-48 の表面シラノール基を修飾した後に行った。[Pt(tpy)Cl]Cl の溶液は室温にて発光を示さないが、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 $^3\text{MLCT}$ 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 $^3\text{MMLCT}$ 由来の発光が優先的となった。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 $^3\text{MLCT}$ 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、 $^3\text{MMLCT}$ 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、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。

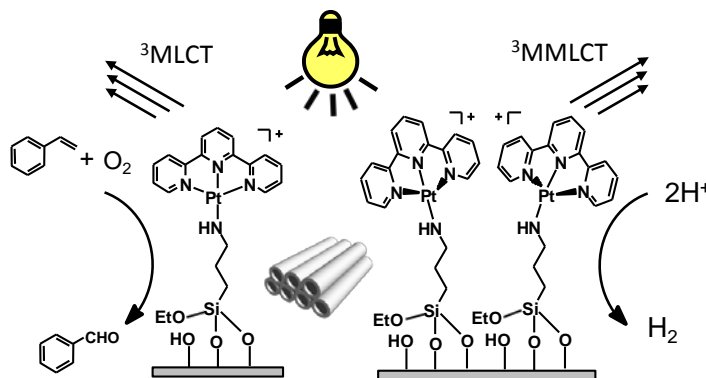


Fig. 3 Photoluminescence mission and photocatalytic activity of the Pt(tpy) complex-anchored on mesoporous silica.

参考文献

- 1) H. Yamashita, K. Mori, S. Shironita, and Y. Horiuchi, *Catal. Surv. Asia*, **12**, 88 (2008).
- 2) H. Yamashita, K. Mori, *Chem. Lett.*, **36**, 348 (2007).
- 3) K. Mori, K. Furubayashi, S. Okada, H. Yamashita, *Chem. Commun.*, **48**, 8886, (2012).
- 4) S. Okada, S. Ikurumi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 14360 (2012).
- 5) K. Mori, K. Kagohara, H. Yamashita, *Top. Catal.*, **52**, 586 (2009).
- 6) K. Mori, M. Tottori, K. Watanabe, M. Che, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 21358 (2011).
- 7) K. Mori, K. Kagohara, and H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2593 (2008).
- 8) K. Mori, M. Kawashima, K. Kagohara, and H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19449 (2008).
- 9) Y. Horiuchi, M. Shimada, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **19**, 6745 (2009).
- 10) K. Mori, M. Kawashima, M. Che, and H. Yamashita, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **49**, 8598 (2010).
- 11) K. Mori, K. Watanabe, M. Kawashima, M. Che, and H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 1044 (2011).
- 12) K. Mori, K. Watanabe, Y. Terai, Y. Fujiwara, and H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, **18**, 11371 (2012).
- 13) K. Mori, K. Watanabe, K. Fuku, and H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, **18**, 415 (2011).