

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成29年度研究進捗評価用〕

平成26年度採択分
平成29年3月16日現在

ナノ空間を利用したシングルサイト光触媒の設計と応用
Design and applications of single-site photocatalysts
using nano-space

課題番号：26220911

山下 弘巳 (YAMASHITA HIROMI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

ゼオライト・メソポーラスシリカ・金属有機構造体 (MOF) などの多孔体を利用し、細孔空間や骨格内に構築したシングルサイト光触媒（孤立酸化物種、光機能性金属錯体）を基盤とし、高活性・高選択性を示す可視光型光触媒やプラズモン金属・合金ナノ触媒の開発を行った。細孔の構造と表面化学を制御することで、水素製造やワンポット反応の高効率化を可能にした。

研究分野：工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：シングルサイト光触媒、ナノ多孔体、ナノ金属、プラズモン、水素製造

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトやメソポーラスシリカなどシリカ基盤のナノ多孔体に少量の Ti, V, Cr, Mo, W などの金属種を添加すると、これら金属原子は高分散孤立状態で多孔体の骨格や細孔内に組み込まれる。我々は、これら孤立状態で担持され、半導体光触媒と全く異なる光励起状態と反応特性を示す光触媒活性種を、「シングルサイト光触媒」と命名し、その調製・構造解析・光触媒特性の評価を行っている。特に、ナノ多孔体（ゼオライト・メソポーラスシリカ・金属有機構造体(MOF) など）に組込んだ孤立酸化チタン種や光機能性金属錯体などの「シングルサイト光触媒」が特異な局所構造と光触媒特性を示すことを見出してきた。

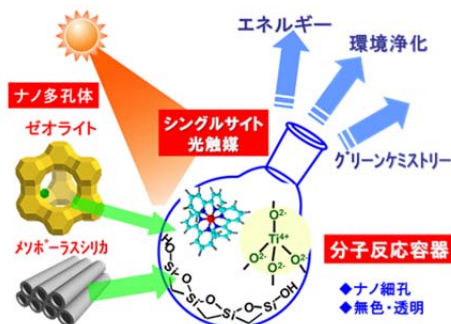


図 シングルサイト光触媒（孤立酸化物種、光機能性金属錯体）の設計と高機能化。

2. 研究の目的

本研究では、ゼオライト・メソポーラスシ

リカ・金属有機構造体 (MOF) などのナノ多孔体を利用して、細孔空間や骨格内に調製したシングルサイト光触媒（孤立酸化物種、光機能性金属錯体）の機能・特性の評価、およびナノ多孔体の構造・形態制御、表面修飾や他の機能性材料との複合化を通して、シングルサイト光触媒を利用する環境調和型高機能材料の開発と応用を行う。

3. 研究の方法

ゼオライト・メソポーラスシリカ・金属有機構造体 (MOF) などのナノ多孔体は規定マイクロ環境場を提供し、光を透過する透明な分子反応容器として利用できる。ナノ多孔体とシングルサイト光触媒の特徴を融合することで、以下の研究により高機能性材料の開発を目指す。

- 1) シングルサイト光触媒の特異反応性の評価と可視光応答性の付与
- 2) シングルサイト光触媒を組み込んだ三次元ナノ細孔構造とコア・シェル構造の設計
- 3) 疎水性多孔体の創製による光触媒の高効率化
- 4) シングルサイト光触媒を利用する金属ナノ触媒の調製
- 5) コア・シェル構造触媒設計による高効率ワンポット触媒反応系の設計
- 6) シングルサイト光触媒を組み込んだ超親水性・超撥水性多孔透明薄膜の調製
- 7) ナノ細孔空間で機能する金属錯体シングルサイト光触媒の設計

4. これまでの成果

【課題 1】シングルサイト光触媒の特異反応性の評価と可視光応答性の付与： シリカ骨格に組み込んだシングルサイト Ti 種は各種反応に高選択性を示すが可視光応答性がない。光 CVD 法などでシングルサイト Cr や V 種とハイブリッドすれば、可視光応答性を発現することを見出した。多核錯体を前駆体とする光触媒の調製を検討中である。

【課題 2】シングルサイト光触媒を組み込んだ三次元ナノ細孔構造とコア・シェル構造の設計： 自己組織化するポリマーを鋳型としてマクロ・メソ細孔を有する 3 次元細孔構造担体が設計でき、その特異構造の反応場を利用することで高効率光触媒反応を実現した。

【課題 3】疎水性多孔体の創製による光触媒の高効率化： 疎水性ポリマー・グラフェン炭素・アパタイト・セリアなどで細孔内表面を修飾することで細孔表面の疎水性・親水性を改質でき、反応基質の吸着濃縮を向上することで光触媒反応の高効率化を実現した。

【課題 4】シングルサイト光触媒を利用する金属ナノ触媒の調製： マイクロ波照射とメソ細孔空間を利用することで、形状・サイズ・色を制御した表面プラズモン特性を示す金属ナノ触媒の開発に成功した。触媒活性金属種とプラズモン金属種をハイブリッドすることで、可視光照射下で水素貯蔵分子から水素を高効率製造できる触媒設計に成功した。汎用 Mo 種を利用する新しいプラズモン触媒の開発に成功し、*JACS Spotlights* に取り上げられるなど高い注目を受けている。

【課題 5】コア・シェル構造触媒設計による高効率ワンポット触媒反応系の設計： コア・シェル構造の開発を進めシェル骨格にサイズ制御したナノ細孔を有するヨーク・シェル構造の開発に成功した。さらに内空間反応場制御を加えることで高効率ワンポット触媒反応を可能にした。

【課題 6】シングルサイト光触媒を組み込んだ超親水性・超撥水性多孔透明薄膜の調製： シングルサイト光触媒を組み込んだメソポーラスシリカ薄膜は暗中・光照射下ともに超親水性を発現する。メソ細孔構造にマクロ細孔構造を組み合わせることで更なる特性向上を実現できた。一方、光触媒とともにテフロンなど疎水性ポリマーをスパッタ法などで基板表面にコーティングすることで光クリーン特性を併せ持つ超撥水性表面を開発した。

【課題 7】ナノ細孔空間で機能する金属錯体シングルサイト光触媒の設計： 可視光応答型光機能性金属錯体をナノ細孔内に固定化すると、細孔空間の影響を受け反応特性が制御できた。貴金属錯体の利用を脱却し汎用金属錯体を利用する光触媒開発を目指し、導電性の高い高表面積炭素ナノシートに固定化した金属錯体が水からの水素生成の光触媒として有用であることを見出した。

5. 今後の計画

複数のシングルサイト光触媒をハイブリッドすることで可視光応答性を付与できたことから、多核錯体を前駆体とする簡便なハイブリッド法を確立する。3 次元ナノ細孔構造やコア・シェル構造の設計においては、特にヨーク・シェル構造設計に特化し、サイズ制御した細孔をシェル構造に組み込むこと、シェル内部空間の反応場環境を制御することで、ワンポット触媒反応の高効率化を目指す。さらに、ナノ細孔内表面を機能性炭素・無機・有機材料で修飾することで、細孔内の疎水性を制御し、反応基質の吸着濃縮を進め触媒反応の高効率化を目指す。プラズモン触媒の開発では、シングルサイト光触媒とのハイブリッドにより、幅広い波長域の光を効率利用する光触媒系の開発を進め、水や水素貯蔵分子からの水素製造の高効率化を目指す。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- 1) H. Cheng, H. Yamashita, et al., "Hydrogen Doped Metal Oxide Semiconductors with Exceptional and Tunable Localized Surface Plasmon Resonances", *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 9316-9324 (2016). [JACS Spotlights]
- 2) K. Mori, H. Yamashita, "Metal Complexes Supported on Solid Matrices for Visible-Light-Driven Molecular Transformations", *Chem. Eur. J.*, 22, 11122-11137 (2016). [Minireviews]
- 3) M. Wen, H. Yamashita, et al., "Plasmonic Au@Pd Nanoparticles Supported on a Metal-Organic Framework: Synergic Boosting of H₂ Production from Formic Acid", *ACS Energy Lett.*, 2, 1-7 (2017).
- 4) P. Verma, H. Yamashita, et al., "Enhancement of Ag-based Plasmonic Photocatalysis in Hydrogen Production from Ammonia Borane by the Assistance of Single-Site Ti-Oxide Moieties within a Silica Framework", *Chem. Eur. J.*, 23, 3616-3622 (2017). [Front Cover].
- 5) 山下弘巳、触媒学会学会賞「シングルサイト光触媒による機能性ナノ材料の創成」
2015 年 3 月 23 日
- 6) 山下弘巳、錯体化学会貢献賞「ナノ空間を利用するシングルサイト光触媒の設計と応用」
2016 年 9 月 10 日

計、論文 (査読有) : 73 件、受賞 8 件

ホームページ等

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp1/MSP1-HomeJ.htm>

E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp