

平成22年4月6日現在

研究種目： 若手研究 (B)
研究期間： 2008～2009
課題番号： 20750121
研究課題名 (和文) 自然との共生を指向した機能性ポリ酸塩触媒の創成
研究課題名 (英文) Development of functional polyoxometalate-based catalysts for symbioses with nature
研究代表者
加藤 知香 (KATO CHIKA)
静岡大学・理学部・准教授
研究者番号： 00360214

研究成果の概要 (和文)：化石燃料の枯渇の危機および二酸化炭素濃度の増加による地球温暖化は、人類が直面している重大な環境・エネルギー問題である。この問題に対する根本的解決法の一つとして、太陽光エネルギーの効率的利用のための新技術開発が求められている。中でも、水から水素エネルギーを製造する可視光応答型光触媒材料の開発は注目を集めているが、実用化の際に問題の一つとなっているのが光増感剤の耐久性である。そこで我々は、完全無機分子であるポリオキソメタレートの骨格の一部にレニウム(V)原子を置換することで均一な多核レニウム(V)サイトを構築し、可視光を効率良く吸収する新しい光増感剤 $[\text{O}\{\text{Re}(\text{OH})(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\}_2]^{14-}$ (**1**) および $[\text{PW}_{11}\text{ReO}_{40}]^{4-}$ (**2**) の開発を行った。これらの化合物を光増感剤として2wt%程度酸化チタン上に担持させると可視光照射(≥ 400 nm)により効率良く水から水素を発生した。

研究成果の概要 (英文)：Molecular hydrogen is known to be a clean-burning fuel free of CO₂ emissions; it is considered a promising candidate to mitigate the current energy problems. The development of efficient photocatalysts for hydrogen production from water has attracted much attention in the fields of solar light energy utilization and storage. In this work, we synthesized Dawson- and Keggin-type dirhenium(V)-containing polyoxometalates $[\text{O}\{\text{Re}^{\text{V}}(\text{OH})(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\}_2]^{14-}$ (**1**) and $[\text{PW}_{11}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_{40}]^{4-}$ (**2**). The potassium salt of **1** $\text{K}_{14}[\text{O}\{\text{Re}^{\text{V}}(\text{OH})(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\}_2] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (**K-1**) and the dimethylammonium salt of **2** $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_4[\text{PW}_{11}\text{Re}^{\text{V}}\text{O}_{40}]$ (**Me₂NH₂-2**) were obtained as analytically pure homogeneous black-purple crystals by reacting mono-lacunary Dawson- and Keggin-type polyoxotungstate with $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ in water, followed by crystallization from HCl-acidic solution and acetone, respectively. Furthermore, **K-1** and **Me₂NH₂-2** were supported onto anatase TiO₂ surface by the precipitation methods using CsCl and Pt(NH₃)₄Cl₂. With these materials, hydrogen evolution from water in the presence of EDTA-2Na (ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt) under visible light irradiation (≥ 400 nm) was achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：無機化学・触媒化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：ポリオキソメタレート・レニウム・可視光応答型光触媒・水素発生・水・酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素濃度の増加による地球温暖化、増え続けるエネルギー需要による化石燃料の枯渇の危機、世界の人口増加に伴う食料危機など、いま地球規模での諸問題に人類が直面している。一方、化石燃料の代替エネルギーとして水素エネルギーが取り上げられて久しい。酸化チタンを光触媒として用いることで、紫外光照射により水から水素が発生することが報告されて以来、太陽光による水の分解反応に対する様々な触媒材料が開発されてきた。最近では、可視光照射下でも水から水素を効率良く発生する様々な光触媒材料も開発されてきているが、より高活性かつ耐久性に優れた光触媒材料の探索が現在も進められている。

ポリオキソメタレートは、その構造を分子レベルで精密制御することで、新機能を発現させることが可能である。また、熱的、酸化還元雰囲気下での安定性にも優れており、触媒材料として実用化に足る耐久性を有している。

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にレニウム原子を置換させるこ

とで可視光吸収効率を向上させた新規ポリオキソメタレートを合成、構造解析し、それらを光増感剤としてアナターゼ型酸化チタン表面上に高分散担持させて可視光照射下での水からの水素発生を達成することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ドーソン型およびケギン型レニウム(V)一置換ポリオキソメタレートの合成およびキャラクター化

ドーソン型レニウム(V)一置換ポリオキソメタレート $K_{14}[O\{Re^V(OH)(\alpha_2-P_2-W_{17}O_{61})\}_2] \cdot 21H_2O$ (**K-1**)は、水溶液中で $K_2Re^{IV}Cl_6$ に $K_{10}[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}] \cdot 23H_2O$ を加え、120 °C で還流することで K^+ 塩として得た。結晶化は1 M 塩酸水溶液からのスローエバポレーションにより行った。ケギン型レニウム(V)一置換ポリオキソメタレート $[(CH_3)_2NH_2]_4[PW_{11}Re^VO_{40}]$ (**Me₂NH₂-2**)は、水溶液中で $K_2Re^{IV}Cl_6$ に $K_7[\alpha-PW_{11}O_{39}] \cdot 12H_2O$ を加え攪拌後、 $[(CH_3)_2NH_2]Cl$ を加えることで $[(CH_3)_2NH_2]^+$ 塩として得た。結晶化はアセトンからのスローエバポレーションにより行った。キャラクター化は、単結晶 X

線構造解析、元素分析、TG/DTA、FT-IR、UV/vis、 ^{31}P NMR などを行った。

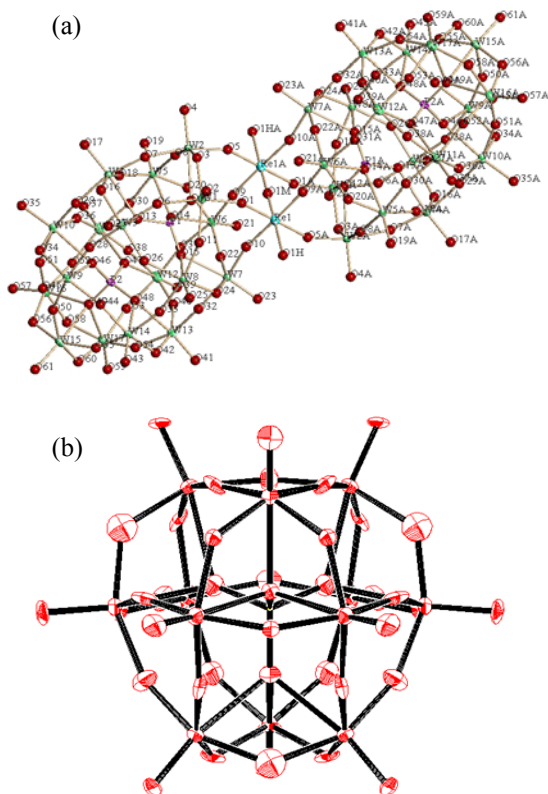


Fig. 1. Molecular structure of (a) **K-1** and (b) **Me₂NH₂-2**.

(2) ドーソン型およびケギン型レニウム(V)一置換ポリオキシメタレートのアナターゼ型酸化チタンへの担持および可視光照射下での EDTA·2Na(エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩)水溶液からの水素発生

塩化セシウムおよびテトラクロロ白金(II)酸カリウムを用いた沈殿法により、**K-1** および **Me₂NH₂-2** をアナターゼ型酸化チタン上に担持した。担持量は、塩化セシウムを用いた場合、**1** で 2.0 および 3.3 μmol of Re/g (以下、**1-Cs-TiO₂(2.0)** および **1-Cs-TiO₂(3.3)** と略す)、**2** で 0.37 および 2.3 μmol of Re/g (以下、**2-Cs-TiO₂(0.37)** および **2-Cs-TiO₂(2.3)** と略す)、テトラクロロ白金(II)酸カリウムを用いた場合、**1** で 1.6, 3.9 および 5.6 μmol of Re/g (以下、**1-Pt-TiO₂(1.6)**, **1-Pt-TiO₂(3.9)** および

1-Pt-TiO₂(5.6) と略す)、**2** で 0.059 および 0.19 μmol of Re/g (以下、**2-Pt-TiO₂(0.059)** および **2-Pt-TiO₂(0.19)** と略す)であることを元素分析より確認した。得られたレニウム(V)置換ポリオキシメタレート担持酸化チタンを閉鎖系循環装置内に設置し、30 mM EDTA 水溶液に 400 nm 以上の可視光を照射して水素発生実験を行った。

4. 研究成果

(1) ドーソン型およびケギン型レニウム(V)一置換ポリオキシメタレートの合成およびキャラクターゼーション

単結晶 X 線構造解析結果より、**K-1** は $\text{Re}^{\text{V}}\text{-O-Re}^{\text{V}}$ 結合で架橋された二量体構造であり、**Me₂NH₂-2** は $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}$ を持つ単量体構造であることが分かった (Fig. 1)。**K-1** および **Me₂NH₂-2** のレニウムの価数は、それぞれ bond valence sum (BVS) 計算および UV/vis 測定により 5 価であることを確認した。また、 ^{31}P NMR, 元素分析, TG/DTA 等で、その組成および純度も確認した。

(2) ドーソン型およびケギン型レニウム(V)一置換ポリオキシメタレートのアナターゼ型酸化チタンへの担持および可視光照射下での EDTA·2Na 水溶液からの水素発生

ポリオキソアニオン **1** 担持酸化チタンを光触媒として用いた場合の可視光照射下での EDTA·2Na 水溶液からの水素発生実験結果を Table 1 に示す。**1-Cs-TiO₂**, **1-Pt-TiO₂** のどちらのサンプルでも水素発生を確認した。

白金塩として担持したサンプルはセシウム塩を用いた場合よりも高活性を示したが、担持量を増加させると失活も見られた。**1-Cs-TiO₂**, **1-Pt-TiO₂** のどちらのサンプルでも 1st run より 2nd run (1st run で用いたサンプルを回収後、再利用したもの)の触媒活性が高く、**1-Pt-TiO₂(1.6)** の 2nd run では、6 時間後のター

Table 1. Hydrogen evolution from water catalyzed by **1**-supported TiO₂ materials under visible light irradiation.^[a]

Catalyst	recycle	H ₂	TON ^[b]
		[μmol/g]	
1 -Cs-TiO ₂ (2.0)	1st run	47.5	48
	2nd run	138.0	863 ^[c]
1 -Cs-TiO ₂ (3.3)	1st run	44.4	27
	2nd run	103.5	1380 ^[c]
1 -Pt-TiO ₂ (1.6)	1st run	426.1	533
	2nd run	412.3	9062 ^[c]
1 -Pt-TiO ₂ (3.9)	1st run	473.1	243
	2nd run	545.7	3307 ^[c]
1 -Pt-TiO ₂ (5.6)	1st run	339.7	121
	2nd run	558.0	1313 ^[c]

[a] Reaction conditions: water (10 mL), catalyst (200 mg), EDTA·2Na (30 mM), light (≥400 nm), reaction time 6h, 25 °C.

[b] Turnover number (TON) was calculated as 2[H₂ evolved (mol/g)] per [Re atoms (mol/g)].

[c] The concentration of Re atoms for **1**-supported TiO₂ materials after the first visible-light irradiation (≥400 nm) was 0.32, 0.15, 0.091, 0.33, and 0.85 μmol/g, respectively.

Table 2. Hydrogen evolution from water catalyzed by **2**-supported TiO₂ materials under visible light irradiation.^[a]

Catalyst	recycle	H ₂	TON ^[b]
		[μmol/g]	
2 -Cs-TiO ₂ (0.37)	1st run	163.7	885
	2nd run	500.2	62525 ^[c]
2 -Cs-TiO ₂ (2.3)	1st run	139.1	121
	2nd run	169.6	3084 ^[c]
2 -Pt-TiO ₂ (0.059)	1st run	402.5	13644
	2nd run	414.3	85423 ^[c]
2 -Pt-TiO ₂ (0.19)	1st run	141.0	1484
	2nd run	352.6	26119 ^[c]

[a] Reaction conditions: water (10 mL), catalyst (200 mg), EDTA·2Na (30 mM), light (≥400 nm), reaction time 6 h, 25 °C.

[b] Turnover number (TON) was calculated as 2[H₂ evolved (mol/g)] per [Re atoms (mol/g)].

[c] The concentration of Re atoms for **1**-supported TiO₂ materials after the first visible-light irradiation (≥400 nm) was 0.016, 0.11, 9.7 × 10⁻³, and 0.027 μmol/g, respectively.

ンオーバー数(TON)は 9062 に達している。

光触媒反応後のサンプルの拡散反射 UV-vis スペクトルでは、反応前のサンプルと同じ位置に Re^V→W^{VI}への intervalence charge transfer band と Re^Vの *d-d* band が観測されて

おり、ポリオキソアニオン **1** は本反応条件下で安定であることを確認した。

ポリオキソアニオン **2** 担持酸化チタンを光触媒として用いた場合の可視光照射下での EDTA·2Na 水溶液からの水素発生実験結果を Table 2 に示す。**2**-Cs-TiO₂, **2**-Pt-TiO₂ のどちらのサンプルでも水素発生を確認した。光触媒活性はポリオキソアニオン **1** を担持した場合よりも高活性を示しており、ポリオキソメタレート分子構造が、本光触媒活性に著しい影響を与えていることが分かった。また、ポリオキソアニオン **1** の場合と同様に、1st run よりも 2nd run のほうが高活性を示したことや、活性が担持量に比例しなかったことから、酸化チタン表面上のポリオキソアニオンの分散度や濃度、ポリオキソメタレートと酸化チタン表面の相互作用などが触媒活性に影響を与えていることが示唆された。本研究結果から、ポリオキソアニオン **1, 2** はどちらも安定性に優れた光増感剤として機能することが分かった。また、本化合物を用いることで白金等の助触媒を添加しなくても水素発生を達成することが出来た。しかしながら、光触媒反応中のポリオキソアニオンの水溶液中への染み出し(リーチング)が観測されており、ポリオキソメタレートの担体への担持法については今後も検討・改良を進めていく予定である。

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 3 件)

- ① Chika Nozaki Kato, Kazunobu Hara, Masao Kato, Hidekuni Amano, Konomi Sato, Yusuke Kataoka, Wasuke Mori, EDTA-reduction of water into molecular hydrogen catalyzed by visible-light-response TiO₂-based materials sensitized by Dawson- and Keggin-type rhenium(V)-containing polyoxotungstates, *Materials*, 査読有, **2010**, 3, 897-917

- ② Yoshio Saku, Yoshitaka Sakai, Akira Shinohara, Kunihiko Hayashi, Shoko Yoshida, Chika N. Kato, Kenji Yoza, Kenji Nomiya, Sandwich-type hafnium(IV) and zirconium(IV) complexes composed of tri-lacunary Keggin polyoxometalates: synthesis and structure of $[M_3(\mu-OH)_3(A-\alpha-PW_9O_{34})_2]^{9-}$ (M = Hf and Zr), *Dalton Transactions*, 査読有, **2009**, 805 – 813
- ③ Chika Nozaki Kato, Kazunobu Hara, Ayumi Hatano, Kazuhiro Goto, Tomonori Kuribayashi, Kunihiko Hayashi, Akira Shinohara, Yusuke Kataoka, Wasuke Mori, and Kenji Nomiya, Dawson-type Dirhenium(V)-Oxido-Bridged Polyoxotungstate: X-Ray Crystal Structure and Hydrogen Evolution from Water Vapor under Visible Light Irradiation, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 査読有, **2008**, 3134–3141

[学会発表] (計 8 件)

- ① 加藤昌央、原和暢、天野日出邦、加藤知香、ドーソン型およびケギン型レニウム(V)一置換ポリオキソメタレート白金塩による可視光応答型酸化チタン触媒材料の調製と水からの水素発生、第 105 回触媒討論会、2010 年 3 月 25 日、京都テレサ
- ② 原和暢、加藤昌央、天野日出邦、加藤知香、可視光応答型レニウム(V)置換ポリオキソメタレート担持酸化チタンによる水からの水素発生、第 59 回錯体討論会、2009 年 9 月 26 日、長崎大学
- ③ 加藤知香、原和暢、加藤昌央、遠藤美穂、多核レニウム(V)置換ポリオキソメタレートを光増感剤とした酸化チタンベース可視光応答型触媒の合成と水からの水素発生、第 103 回触媒討論会、2009 年 3 月 30 日、埼玉大学
- ④ 原和暢、遠藤美穂、加藤知香、ケギン型レニウム(V)一置換ポリオキソメタレートを光増感剤とした TiO₂ベース触媒による可視光照射下での水からの水素発生、第 89 回日本化学会春季年会、2009 年 3 月 30 日、日本大学
- ⑤ 加藤昌央、加藤知香、シスプラチンを出発錯体としたケギン型白金(II)含有ポリオキソメタレートの合成条件の検討、第 89 回日本化学会春季年会、2009 年 3 月 29 日、日本大学
- ⑥ 遠藤美穂、加藤知香、ケギン型レニウム三置換ポリオキソメタレートの合成、第 89 回日本化学会春季年会、2009 年 3 月 29 日、日本大学
- ⑦ 加藤知香、原和暢、ドーソン型レニウム

(V)一置換ポリオキソメタレート担持酸化チタンを触媒とした可視光照射下での水蒸気からの水素発生、第 102 回触媒討論会、2008 年 9 月 23 日、名古屋大学

⑧ 原和暢、加藤知香、ケギン型およびドーソン型レニウム(V)一置換ポリオキソメタレートを触媒とした可視光照射下での水からの水素発生、第 58 回錯体化学討論会、2008 年 9 月 21 日、金沢大学

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：光触媒、光触媒機能性部材、及び水素の製造方法

発明者：加藤知香

権利者：静岡大学

種類：特願

番号：2008-115874

出願年月日：2008年4月25日

国内外の別：国内

[その他]

<http://www.shizuoka.ac.jp/~chem/staffs/kato.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 知香 (KATO CHIKA)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：00360214