

# シングルサイト光触媒の設計と応用

大阪大学大学院工学研究科

山下 弘巳

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

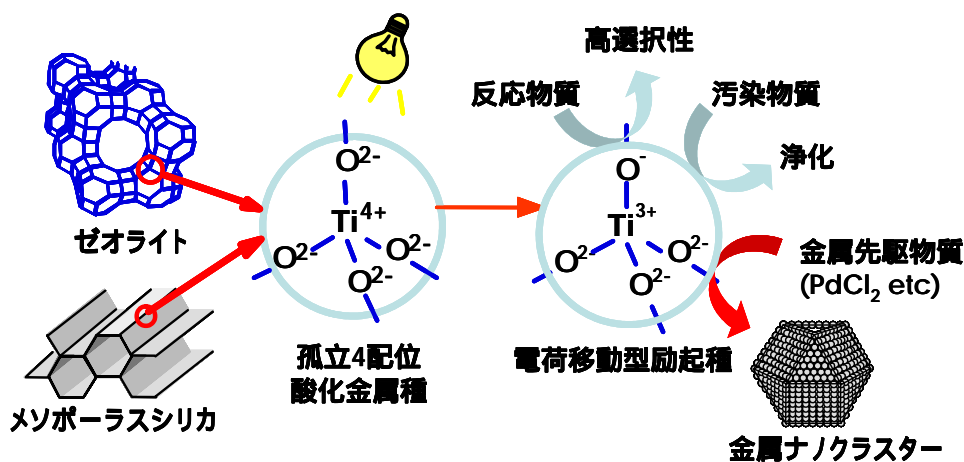
光触媒の設計にあたっては、半導体粉末や薄膜から超微粒子、クラスターさらには分子サイズと、形態・サイズ・構造の制御された光触媒の調製と各種担体表面への固定化技術の確立が重要である。ゼオライトやメソポーラスシリカの細孔骨格に組み込んだ四配位酸化チタン種などの孤立状高分散した遷移金属酸化物種は、“シングルサイト光触媒”として名称付けられ、各種光触媒反応において高活性、高選択性を示す [1]

## シングルサイト光触媒の作用機構

ゼオライトやメソポーラスシリカの合成段階に酸化チタンや酸化バナジウム種などを導入することで、細孔骨格に孤立状態で組み込むことができる。これらの“シングルサイト光触媒”は孤立した四配位構造を持ち、六配位であるバルク半導体の  $\text{TiO}_2$  や  $\text{V}_2\text{O}_5$  とは異なった局所構造を有する。バルク半導体触媒では、紫外光照射により生成する電子と正孔は空間的に離れて別々の表面サイトで光触媒反応に寄与するのに対し、孤立四配位構造のシングルサイト光触媒では、紫外光照射により  $(\text{Ti}^{3+} \cdot \text{O}^-)$  などの電荷移動型励起種が形成し、電子トラップサイト ( $\text{Ti}^{3+}$ ) と正孔トラップサイト ( $\text{O}^-$ ) が隣接した共存状態で反応に関与するため、半導体光触媒とは異なった新規な光触媒反応性を示す。これらの活性サイトの局所構造の解析にはX線吸収微細構造 (XAFS) がきわめて有効である。

## シングルサイト光触媒のユニークな反応性

Ti 含有ゼオライトなどのシングルサイト光触媒は、空気・水中に希薄拡散した汚染物質の吸着濃縮および清浄化 ( $\text{NO}_x$ 、有害有機物質などの分解)、人工光合成型反応 ( $\text{CO}_2$  固定) や選択酸化反応 (光エポキシ化) などの反応に高活性・高選択性を発揮する。



上図．シングルサイト光触媒の光励起過程と各種反応への応用．

## 可視光応答型光触媒の開発

四配位酸化チタン種（シングルサイト光触媒）は～250nmの紫外光しか吸収できず、可視光を利用できない。シングルサイト光触媒にVイオンなどの遷移金属イオンを注入することで、可視光応答型光触媒を調製できる。一方、安価なケミカル手法でシリカマトリックスに組み込まれた酸化クロム種は二つのCr=O二重結合の四配位構造を持ち、可視光照射下で光触媒活性を示す。さらに、四配位Cr-Tiバイナリ酸化物クラスターは可視光照射下で光触媒として機能し、オレフィンの選択酸化反応によるエポキシド合成などに高活性高選択性を示す。これら可視光で稼働する光触媒の創製は、太陽光を利用したクリーンな環境調和型光触媒システムの構築に向けて大きな前進である。

## シングルサイト光触媒を利用する金属ナノ粒子の調製

シングルサイト光触媒を利用することで、粒径制御した金属ナノ粒子を固定化できる。Ti含有ゼオライトを紫外光照射し光励起したTi種上に他種金属カチオンを固定化させる光析出法(Photo Assisted Deposition: PAD法)は、金属ナノ粒子調製の強力な手段となることがXAFSやTEM測定により確認されている。

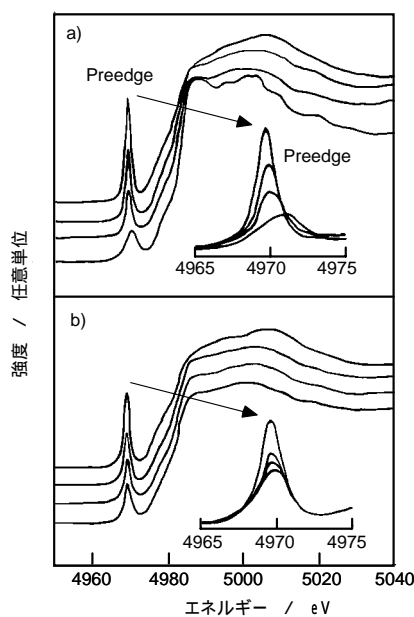
## シングルサイト光触媒を組み込んだ超親水性メソポーラス薄膜の調製

ゾル-ゲル・スピコート法により、シングルサイト光触媒を組み込んだ無色透明なメソポーラスシリカ薄膜を調製することができる。この薄膜は、光照射下のみならず暗中でも超親水性を発揮する機能性界面となる。

## シングルサイト光触媒のin-situ時間分解XAFS解析への期待

四配位酸化チタン種などのシングルサイト光触媒は、紫外光照射下で電荷移動型励起種を形成し、ユニークな光触媒活性を示す。その励起種の寿命は、フォトルミネセンス測定などから1ミリ秒～数100ナノ秒であると思われ、in-situ時間分解XAFS解析を上手く利用すれば、励起種の局所構造について貴重な情報が得られると期待する。

- 1) H. Yamashita, K. Mori, Chem. Lett., **36**, 348 (2007).



上図． 光析出法、含浸法にて調製したPd/TS-1触媒のPd K-吸収端EXAF フーリエ変換像．

左図． Ti含有ゼオライトに水吸着した際のpreedgeピークの変化．(a)OH<sup>-</sup>共存中で合成、(b)F共存中で合成．(水吸着量が増加するとピーク強度は下がる)．

