

還元型モリブデン酸化物を基盤としたプラズモン光触媒の開発

桑原 泰隆、山下 弘巳 (大阪大学工学研究科)

AuやAgナノ粒子は太陽光の大部分を占める可視～近赤外光に応答した局在表面プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance; LSPR)を示し、粒子のサイズや形状を制御することで光吸収域 (色彩) を自在に制御可能であるといった特徴から盛んに研究がなされている。これとは別に、水素が導入された一部の金属酸化物 (モリブデン酸化物やタングステン酸化物) も同様にSPRを発現することが知られている。これらは一般に水素モリブデンブロンズ(H_xMoO_3)や水素タングステンブロンズ(H_xWO_3)と呼ばれ、高いキャリア密度と電気伝導性を有し、可視から近赤外領域にSPRに由来する強い光吸収を示す。近年、貴金属プラズモンナノ粒子の安価な代替材料として、光電極やセンサーなどに応用されているが、触媒としての応用例は少ない。筆者らは、水素モリブデンブロンズのSPRと特異な表面サイトを利用して、可視～近赤外領域の温和な光照射下で化学反応を促進する新規プラズモン光触媒の開発を行った^{1,2)}。

PdやPtなどの貴金属を固定化した MoO_3 を水素ガスを還元剤として還元処理を施すと、 MoO_3 層間に水素がインターカレートされた水素ドープ型モリブデン酸化物(H_xMoO_3)を形成する³⁾。より高温で還元を行うと脱水反応が起こり、酸素欠陥(V_O)を含む酸素欠損型モリブデン酸化物(H_xMoO_{3-y})が形成する⁴⁾。例えば、 K_2PtCl_4 をPt前駆体として $\alpha-MoO_3$ に固定化した試料を H_2 流通下で還元した場合、水素還元前は $\alpha-MoO_3$ と同じXRDパターンを示すのに対し、 $200^\circ C$ での還元後には層間への水素の導入により水素ドープ型モリブデン酸化物($H_{0.9}MoO_3$)に類似したXRDパターンを示す (図1)。Mo 3d XPSスペクトルから、還元後には低原子価のMo種(Mo^{5+} , Mo^{4+})の生成が、O 1s XPSスペクトルから、還元後前後での表面水酸基数の増加が示唆された。すなわち、水素還元時にPt(0)粒子上で解離したHが MoO_3 にスピルオーバーし、導入された水素は $Mo^{5+}-OH$ 結合を介して MoO_3 層間の末端酸素原子に結合しているものと考えられる (図1)。熱分析測定により H_xMoO_{3-y} の組成を決定したところ、水素還元温度が高くなるにつれ、多くの水酸基(x)とともに酸素欠陥(y)も導入されることがわかった。

水素ドープ型モリブデン酸化物の電子状態について密度汎関数法により計算したところ、 $H_{1.68}MoO_3$ ($x = 1.68$)まで水素がドープされるとキャリアの注入に伴ってフェルミ準位が伝導帯まで押し上げられ、半導体から金属的バンド構造に変化することがわかった (図2)³⁾。注入された電子はMo 4d軌道を占有しており、これが非局在化して自由キャリアとして振舞うことでSPRを発現していると考えられる。このような高いキャリア保持能力、可視光と共鳴可能なSPRはモリブデン酸化物やタングステン酸化物で特異的に発現するものであり、その他の金属酸化物では達成できない。

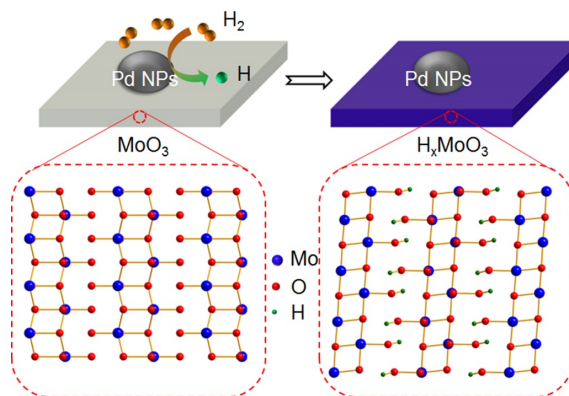


図1 水素スピルオーバーを介したモリブデン酸化物(MoO_3)からの水素モリブデンブロンズ(H_xMoO_3)の形成

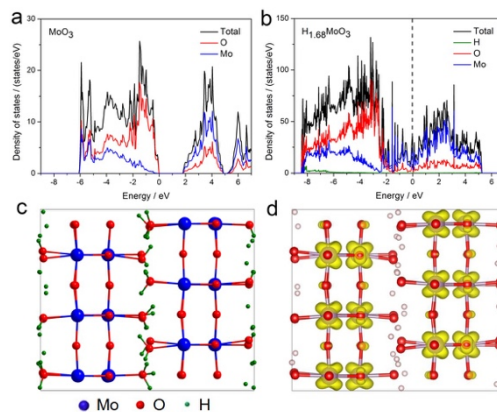


図2 DFT計算により求めた(a) MoO_3 および(b)水素モリブデンブロンズ($H_{1.68}MoO_3$)の状態密度
水素モリブデンブロンズ($H_{1.68}MoO_3$)の(c)構造および(d)フェルミ準位近傍の電荷密度分布図 (黄色は電子密度を表す)

筆者らは、このような水素スピルオーバーを利用して調製されたPt担持酸素欠損型モリブデン酸化物触媒(Pt/H_xMoO_{3-y})がスルホキシドの脱酸素反応に常温・常圧水素下で優れた活性を示すことを見出した⁴⁾。水素を還元剤に用いたスルホキシドの脱酸素反応に活性を示す触媒は数多く報告されているが、常温・常圧下で反応を進行させた固体触媒の例はこれまでにない。H₂を還元剤として常温・常圧でジフェニルスルホキシドの脱酸素反応を行ったところ、Pt/SiO₂やPt/Al₂O₃では反応は全く進行しなかったのに対し、Pt/H_xMoO_{3-y}触媒では特異的に反応が進行した。熱分析測定から見積もった酸素欠陥量(y)と触媒活性との間には良い相関が見られたことから、水素還元時に形成された酸素欠陥サイトが活性点としてスルホキシドの酸素原子を引き抜くことで反応が進行し、引き抜かれた酸素原子はPt粒子上で解離した水素と反応し水分子として脱離することで触媒反応が回転するものと推定された。本触媒は様々な置換基を有するスルホキシドに対しても高い選択率で対応するスルフィドを与えた。

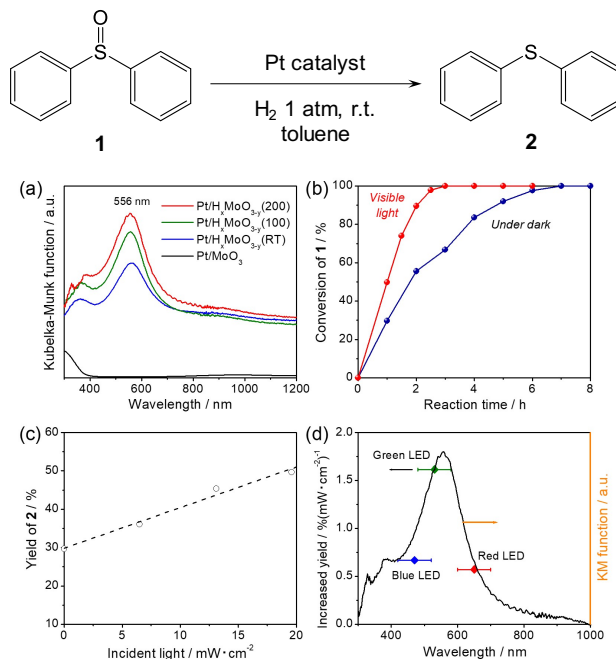


図3 (a) Pt 担持 MoO₃ 触媒の水素還元前後での UV-vis-NIR スペクトル。(b) 暗所下または可視光照射下での Pt/H_xMoO_{3-y} 触媒を用いたスルホキシド **1** の脱酸素反応の経時変化。(c) 光量とスルフィド **2** 収率との関係。(d) 光源に LED ランプを用いた際の触媒活性の向上率 (左軸) と Pt/H_xMoO_{3-y} 触媒の光吸収スペクトル (右軸) との関係。

未還元の前Pt担持MoO₃では半導体のバンドギャップに由来する400 nm以下の光吸収を示すのに対し、水素還元後の触媒ではSPRに基づく可視光から近赤外光域にかけての光吸収を示すようになる (図3(a)、縦軸は固体試料の光吸収の指標であるKubelka-Munk関数)。H₂を還元剤とした常温・常圧でのジフェニルスルホキシドの脱酸素反応を可視光照射下(λ > 420 nm)にて行ったところ、反応速度はおよそ2倍に向上した (図3(b))。照射する可視光の強度と触媒活性の間には線形関係が見られた (図3(c))。更に、単色光を光源に用いて反応を行ったところ、触媒活性の増加率の傾向はUV-vis-NIR測定から算出されたPt/H_xMoO_{3-y}のKubelka-Munk関数強度とよく一致した (図3(d))。これらの結果から、本反応はH_xMoO_{3-y}のSPRに基づく光吸収によって促進されているものと結論付けられた。

SPR誘起触媒反応促進メカニズムとしては、i) プラズモン励起電子(hot electron)の電子移動、ii) プラズモン振動による局所加熱効果、iii) 電場増強効果などが考えられる。電子捕捉剤存在下でも可視光照射による触媒活性向上が見られたこと、および光吸収による溶媒加熱効果の影響は極めて小さかったことから、触媒活性向上の主たる要因はH_xMoO_{3-y}のSPRに伴う電場増強効果(electric near-field enhancement)によるものと推測される。すなわち、SPRによって触媒表面近傍に形成される増強電場が、表面に吸着したスルホキシドのS=O結合を活性化することで脱酸素反応が促進されたものと推測している。

酸素欠損型モリブデン酸化物はSPR効果のみならず、その表面には脱酸素反応の活性点となる酸素欠陥を多数有している。酸素欠損型モリブデン酸化物のこれら機能性を巧みに利用すれば、可視光照射下で様々な含酸素化合物の還元反応を促進可能な新規プラズモン触媒の創製が期待できる。

参考文献

- 1) H. Cheng, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 2910 (2014).
- 2) H. Cheng, X. Qian, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Adv. Mater.*, **27**, 4616 (2015).
- 3) H. Cheng, M. Wen, X. Ma, Y. Kuwahara, K. Mori, Y. Dai, B. Huang, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9316 (2016).
- 4) Y. Kuwahara, Y. Yoshimura, K. Haematsu, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 9203 (2018).