



融かして塗る光触媒担体

京都大学 田部博康

これまで一貫して、分子触媒を担体に固定し、固定間隔や密度に応じた反応特性を見出す研究を進めてきました。具体的には、生体分子（タンパク質）、金属錯体（配位高分子）、無機メソ結晶といった多孔性材料に錯体触媒や光増感剤を固定し、可視光応答型水素発生反応や酸素発生反応を進めてきました。これらの触媒は粉末です。条件によっては、濁度が高すぎて光が散乱する、担体が光を一部吸収する、という課題がありました。

そこで、これまで使用経験がある配位高分子を用いた課題解決を試みました。配位高分子は金属イオンと架橋性配位子からなる結晶で、数百°C に加熱すると分解します。ところがこの 10 年で、加熱により融解し、続く冷却によりガラス相に転移するものが報告され始めました¹。窓ガラスや食器といった身の回りのガラス製品で見て取れる通り、融解時に成型することで、粒界のない透明な一枚物を得ることができると考えました。一方、配位高分子ガラスの研究は合成や構造評価といった基礎研究が主で、固体材料として応用した例は限られていました。

融解する配位高分子の中でも比較的融点が高い $[\text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2](\text{imidazolium})_2$ (**ZnPIIm**、図 1A) と鉄(III)テトラフェニルポルフィリンクロリド粉末を混合し、ホットプレート上で融解させました。鉄錯体粉末が消失したことから、**ZnPIIm** 融液を溶媒として鉄錯体が溶解することが分かりました。融液をドクターブレード（掻き取り機。通常インクの塗工などに使う）でプラスチック板上に塗ったのち急冷し、透明なガラス膜を得ました（図 1B）。断面の SEM 観察から、厚さ数 μm

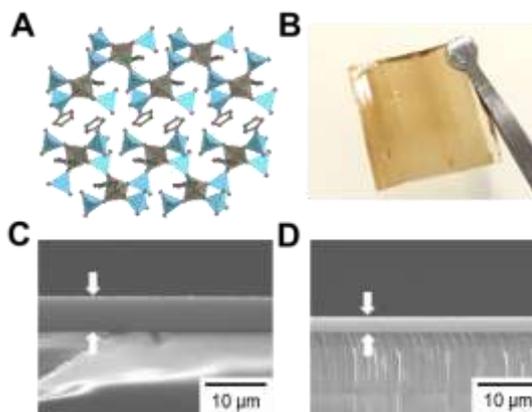


図 1. (A) **ZnPIIm** の結晶構造。(B) $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ を固定した **ZnPIIm** ガラス膜と (C, D) その断面 SEM 像 (C: 膜厚 5 μm 、D 膜厚 3 μm)。

の膜が得られること、その厚さが 1 μm 単位で作分けられることを確認しました（図 1C, 1D）。

ガラス膜を犠牲的還元剤を含む溶媒に含浸させ、 CO_2 バブリングののち可視光を照射すると CO が生成しました。活性は膜厚に比例したことから、 CO_2 や犠牲的還元剤は膜内に浸透して反応したこと、表面で光の吸収、散乱が起こらず、膜内の触媒に光が届いたことを確認できました²。

ZnPIIm ガラスは 100 °C 以上で高い水素イオン (H^+) 伝導性を示すことが報告されています¹。ここはナフィオン®など従来の H^+ 伝導膜が苦手とする温度域です。今後、光触媒反応と熱反応、あるいは H^+ などのイオンが関わる電気化学反応を組み合わせた新たな反応系を構築したいと考えています。

1. D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 864–870.
2. H. Izu, H. Tabe, Y. Namiki, H. Yamada, S. Horike, *Inorg. Chem.*, **2023**, *62*, 11342–11349.