

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14305

研究課題名（和文）アンテナ効果と高効率多電子酸化を実現する生体模倣型多孔性金属錯体の創製

研究課題名（英文）Design of Biomimetic Porous Coordination Polymers Realizing Antenna Effects and Highly Efficient Multi-electron Oxidation

研究代表者

堀内 悠（Horiuchi, Yu）

大阪府立大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：90611418

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、規則的かつ高密度に金属酸化物クラスターと有機分子を配列することができる多孔性金属錯体（PCP）を基盤として、人工光合成系の構築においてボトルネックとなっている多電子酸化反応特性と光の利用効率に優れた光触媒の開発を実施した。その中で、金属酸化物クラスターの多電子酸化能を向上するため、コバルト酸化物助触媒による修飾を行った結果、光触媒酸素生成活性を著しく向上することに成功した。また、PCPの規則性骨格を利用した集光アンテナ効果や、金属酸化物クラスターの精密構造制御を通して効率的電子移動を実現する光機能性材料および光触媒材料の開発を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、多孔性金属錯体（PCP）の特徴に基づき、分子の自己組織化を利用したボトムアップ型合成によって、規則的な構造と均一な活性点を構築することで、多電子酸化反応特性と光の利用効率に優れた光触媒および光機能性材料の開発に成功した。これらの特性は、人工光合成系の構築において重要となる特性であり、現在のエネルギー・環境問題の解決を前進させる研究成果である。また、本研究で取り組んだPCPを利用する精密材料設計手法は他の機能性材料にも応用可能であり、生体模倣等の精密設計が必要とされる分野の発展にも貢献し得る研究成果である。

研究成果の概要（英文）：This study focused on the design of photocatalysts with excellent multi-electron oxidation ability and light utilization efficiency, based on porous coordination polymers (PCPs) whose metal-oxo clusters and organic molecules can be arranged in an ordered and dense manner. In order to improve the multi-electron oxidation ability of the metal-oxo clusters, PCP photocatalysts have been modified with cobalt oxides. As a result, the obtained materials showed enhanced photocatalytic oxygen evolution activity. In addition, photo-functional materials realizing antenna effects and photocatalysts enabling efficient electron transfers have been developed by using the ordered framework of PCPs and designing the structure of metal-oxo clusters with precision, respectively.

研究分野：触媒化学

キーワード：多孔性金属錯体 光触媒 可視光応答性 光水素製造 水の酸化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーを化学エネルギーへと変換する人工光合成系の構築は、現在のエネルギー問題の解決策として有望視されている。その構築に向けて、水素発生触媒や二酸化炭素還元触媒の開発を中心とした研究が進められる中、対となる水の酸化による酸素発生系においては、当該反応が電子供給の役割を担う重要な反応であるにもかかわらず、多電子が関与する複雑な反応を高効率に進めるための触媒開発は発展途上にある。また、太陽光の有効利用の観点からは、植物の集光アンテナ系に見られるような光の捕集を高効率化する材料設計を実現することが求められる。一方、有機-無機ハイブリッド材料の一つである多孔性金属錯体(PCP)は、自己組織化を通して、ボトムアップ的かつ規則的高密度に金属酸化物クラスターと有機分子を配列することができる。また、それら構成要素を適切に組み合わせることで、細孔構造や化学特性を精密にデザインすることが可能となる。さらに、多孔性材料であるがゆえ、触媒活性の支配因子となる比表面積や触媒活性点数の増加が見込まれることに加え、細孔内部に分子を取り込む材料設計も実現できる。従って、新規でかつ高活性な光触媒材料を設計する上で、構造や機能の多様性を示す PCP は極めて有用な材料候補となると期待される。本研究では、PCP を基盤とする材料設計を通して、高効率人工光合成系の実現のための新規な可視光応答型光触媒および光機能性材料の開発を実施した。

2. 研究の目的

本研究では、高効率人工光合成系の実現に向けて、以下の3つの観点から PCP を基盤とする新規光触媒および光機能性材料の開発を行うことを目的とした。

(i) 我々がこれまでに報告してきた PCP 系の可視光応答型酸素発生光触媒は、光触媒活性点となる金属酸化物クラスターが骨格内に高密度かつ高分散に存在した合理的な構造をしているが、4電子が関与する水の酸化反応のさらなる高効率化には、多電子酸化能を向上させる設計が必要となる。そこで、多電子酸化に適する優れた正孔捕捉能を有する助触媒を PCP 光触媒に修飾する手法を確立するとともに、修飾効果を通じた反応の高効率化を図る。

(ii) 植物の集光アンテナ系は、活性中心の周りに集光性タンパクが高密度に配列することで、光エネルギーの有効利用を実現している。このようなアンテナ構造を設計する上で、規則的かつ高密度に有機分子を配列できる PCP の利用が期待される。光機能性分子を細孔内に取り込むとともに、その周囲に光捕集能を有するエネルギー供与性の架橋性有機配位子を規則的に配置することで、アンテナ構造を模倣し、PCP 材料内における集光アンテナ効果の実現可能性を検証する。

(iii) 架橋性有機配位子で捕集した光エネルギーは、触媒活性点として機能する金属酸化物クラスターへの効率的な電子移動によっても効果的な利用が可能となる。そこで、電子受容能に優れた異種金属のドーピングを通して、金属酸化物クラスターの電子構造制御を試みるとともに、有機配位子と金属酸化物クラスターとの間の電子移動特性の優れた光触媒材料の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) PCP 系の可視光応答型酸素発生光触媒として、我々がこれまでに報告してきた鉄酸化物クラスターとピフェニルジカルボン酸からなる PCP (Fe-PCP) をソルボサーマル法により調製した。続いて、Fe-PCP を硝酸コバルト六水和物のメタノール溶液に浸漬させ、攪拌、乾燥、焼成過程を経て、コバルト酸化物助触媒で修飾した Fe-PCP を得た。この際、修飾処理時の焼成条件を様々に変化させ、助触媒修飾法の確立を図った。光触媒酸素生成反応は、パイレックスガラス製の反応容器に光触媒と硝酸銀水溶液を導入し、窒素バブリングにより溶存酸素を除去した後、カットオフフィルターを備えたキセノンランプを用いて可視光を照射することにより行った。生成物の分析にはガスクロマトグラフィーを用いた。

(2) PCP 材料内における集光アンテナ効果の実現可能性の検証に向けて、架橋性有機配位子であり、かつ光吸収部位として機能するピフェニルジカルボン酸と、ジルコニウム酸化物クラスターからなる PCP (Zr-PCP-1) をソルボサーマル法により調製した。さらに、アセトニトリル溶媒からの含浸法により、エネルギー集約分子としてのメチルエステル化したクマリン 343 (C343-CH₃) 色素を細孔内に固定化した。集光アンテナ効果の評価には発光スペクトル測定を用いた。この際、架橋性有機配位子を波長 290 nm の光で励起した際の同部位および C343-CH₃ 色素からの発光挙動を観察した。

(3) 金属酸化物クラスターの電子構造制御の観点から、ジルコニウム酸化物クラスターとテレフタル酸からなる安定性に優れたジルコニウム系 PCP (Zr-PCP-2) において、その金属酸化物クラスター中のジルコニウム種の一部を電子受容能に優れたチタン種で置き換えた PCP 光触媒の調製を検討した。チタン種への置換は、塩化チタン(IV)テトラヒドロフラン錯体を溶解させた *N,N'*-ジメチルホルムアミド溶媒中で、予め調製した Zr-PCP-2 を加熱攪拌することに

より行った。光触媒活性評価のための光水素生成反応は、石英製の反応容器に光触媒、トリエタノールアミンおよび塩化白金酸を導入し、窒素バブリングにより溶存酸素を除去した後、紫外光を照射することで行った。生成物の分析にはガスクロマトグラフィーを用いた。また、同様の電子構造制御手法を可視光応答型の PCP 光触媒に対しても適用し、その汎用性についても評価した。

4. 研究成果

(1) Fe-PCP 光触媒の多電子酸化特性の向上に向けて、正孔捕捉能に優れたコバルト酸化物助触媒による修飾を検討した。Fe-PCP 光触媒への修飾は硝酸コバルト六水和物のメタノール溶液からの含浸法とその後の焼成により行った。まず、150°C、180°C、および 200°C の温度条件において 3 時間の焼成を検討した結果、修飾処理後に XRD ピーク強度の減少は認められたものの、いずれの条件においても未修飾の Fe-PCP 光触媒の骨格構造を維持した状態のコバルト酸化物修飾 Fe-PCP (CoO_x/Fe-PCP) 光触媒の調製に成功した。また、SEM 観察の結果からも修飾後に Fe-PCP 結晶の大きな崩壊は生じていないことが明らかとなった。一方で、N₂ 吸脱着測定を行い、それぞれの CoO_x/Fe-PCP 光触媒の比表面積を算出したところ、焼成温度の増加に伴い比表面積が低下していく傾向が観察された。修飾処理後の XRD パターンには焼成温度に対する大きな違いが見られなかったことを考慮すると、焼成温度の増加に伴いコバルト酸化物の成長が進行し、細孔を閉塞する効果が現れたものと推測される。続いて、コバルト酸化物の存在の有無を拡散反射 UV-vis 測定を用いて評価した。修飾処理後のスペクトルでは、波長 600 nm 以上の領域に新たな吸収帯が認められた。これは、狭いバンドギャップを有するコバルト酸化物に由来する吸収と考えられることから、本修飾処理を通して Fe-PCP 光触媒にコバルト酸化物を複合化可能であることが明らかとなった。

得られた CoO_x/Fe-PCP 光触媒を用いて、可視光照射下 ($\lambda > 420$ nm) 犠牲剤としての硝酸銀を含む水溶液からの光酸素生成反応を検討した。その結果、コバルト酸化物の修飾により、酸素生成活性の向上が認められた。これは、コバルト酸化物の正孔捕捉能により、Fe-PCP 光触媒の多電子酸化特性が向上したためと考えられる。特に、180°C での焼成を施した CoO_x/Fe-PCP 光触媒において最大の向上効果が観察された。焼成が 150°C と低温の場合にはコバルト酸化物の結晶化が不十分であり、200°C の高温になると粒子成長したコバルト酸化物により物質拡散が阻害されたために、180°C 焼成の試料に比べ低い活性となったと推測される。また、焼成時間を変化させた CoO_x/Fe-PCP 光触媒と、コバルト酸化物の修飾量を変化させた CoO_x/Fe-PCP 光触媒を調製し、それらの酸素生成活性を評価した結果、コバルト酸化物の修飾量を金属コバルトとして 2 wt% に調整し、180°C で 3 時間焼成を行った CoO_x/Fe-PCP 光触媒が最大の活性を与えることを見出した。最後に、この最適化した CoO_x/Fe-PCP 光触媒を用いて、光酸素生成反応の経時変化を測定した。その結果、図 1 に示すように、CoO_x/Fe-PCP 光触媒では未修飾の Fe-PCP 光触媒と比較して向上された光触媒特性が長時間に渡り維持されていることが確かめられた。このように、本修飾法が多電子酸化特性と長期安定性に優れた PCP 光触媒を調製するための有効な手法であることが明らかとなった。

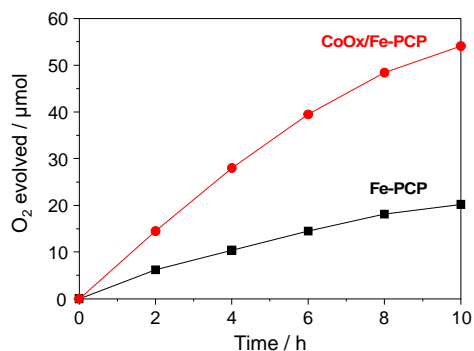


図 1. CoO_x/Fe-PCP および Fe-PCP を用いた光酸素生成反応。
光触媒反応条件：光触媒 (10 mg)、0.05 M AgNO₃ aq. (10 mL)、Xe ランプ ($\lambda > 420$ nm)

(2) Zr-PCP-1 骨格内のピフェニルユニットから同細孔内に導入した C343-CH₃ 色素へのエネルギー集約の可否を検討することで、集光アンテナ効果の実現可能性を検証した。まず、含浸法により様々な導入量で C343-CH₃ 色素を固定化した Zr-PCP-1 (C343-CH₃@Zr-PCP-1) に対し、XRD 測定および N₂ 吸脱着測定を行い、その構造を評価した。C343-CH₃@Zr-PCP-1 は、ピーク強度に若干の減少はあるものの、いずれも固定化前の Zr-PCP-1 と同様の XRD パターンを与えた。また、N₂ 吸脱着等温線は IUPAC の I 型に分類される形状を示し、C343-CH₃ 色素固定化後もミクロ細孔構造を維持していることが確認された。加えて、N₂ 吸脱着等温線からそれら試料の比表面積を算出したところ、いずれも 1400 m² g⁻¹ を超える高い比表面積を有することが明らかとなった。一方で、その比表面積は、固定化前の 2105 m² g⁻¹ から C343-CH₃ 色素の固定化量に依存して減少していることから、C343-CH₃ 色素が細孔内に導入されたことが確かめられた。続いて、拡散反射 UV-vis 測定を行うことで C343-CH₃@Zr-PCP の光学特性を評価した。その結果、固定化前の Zr-PCP-1 は波長 350 nm 以下の紫外光領域にのみ吸収を示したのに対し、C343-CH₃ 色素を固定化することで、可視光領域に波長 440 nm 付近を中心とする新たな吸収ピークが発現した。また、そのピーク強度が C343-CH₃ 色素の導入量に応じて増加したことから、色素の固定化量を制御した C343-CH₃@Zr-PCP の調製に成功したことが確かめられた。

次に、発光スペクトル測定を通して、ピフェニルユニットから C343-CH₃ 色素へのエネルギー集約の可否を評価した。その結果を図 2 に示す。C343-CH₃ 色素固定化前のスペクトルは、波

長 400 nm 付近にビフェニルユニットからの蛍光発光に由来するピークのみを与えた。一方、固定化後のスペクトルでは、C343-CH₃ 色素の固定化量の増加に伴い波長 400 nm 付近の発光ピークが減少するとともに、波長 480 nm 付近に新たな発光ピークが発現、増加していることがわかる。この新たな発光ピークが C343-CH₃ 色素の蛍光発光に帰属されることを考慮すると、この結果は、ビフェニルユニットが光吸収により得たエネルギーが無輻射過程を通して C343-CH₃ 色素へと伝達されたことを示している。続いて、得られた発光スペクトルをもとに、エネルギー移動効率 η の算出を行った。エネルギー移動効率 η は以下の式で記述される。

$$\eta = 1 - \frac{I_{DA}}{I_D}$$

ここで、 I_D はエネルギー受容体非存在下におけるエネルギー供与体の発光強度、 I_{DA} はエネルギー供与体と受容体共存時のエネルギー供与体の発光強度を表す。図 3 に C343-CH₃ 色素の固定化量に対する η の依存性を示す。C343-CH₃ 色素の固定化量の増加に伴い η の値が増加する傾向が観察され、固定化量 0.8 mol% の試料においてはその効率は 86% に達した。この値は 107 個のビフェニルユニットから 1 つの C343-CH₃ 色素へとエネルギーが集約されたことに相当する。このように、PCP の規則性骨格と細孔を利用することで、PCP 材料内における集光アンテナ効果の発現が可能であることが実証された。

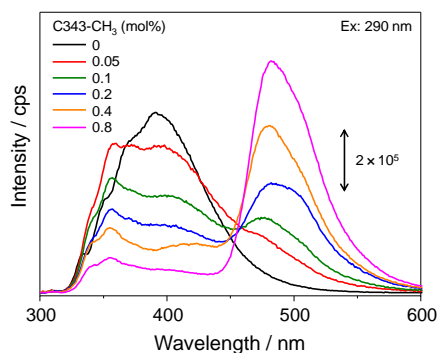


図 2 .C343-CH₃@Zr-PCP-1 および Zr-PCP-1 の発光スペクトル (励起波長: 290 nm) .

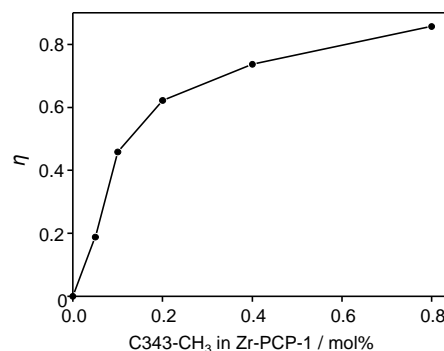


図 3 . C343-CH₃@Zr-PCP-1 におけるエネルギー移動効率

(3) 架橋性有機配位子で捕集した光エネルギーの効果的な利用に向けた異なるアプローチとして、触媒活性点として機能する金属酸化物クラスターへの効率的な電子移動の実現に取り組んだ。まず、ジルコニウム酸化物クラスターの電子構造制御を目的として、Zr-PCP-2 に対して、塩化チタン(IV)テトラヒドロフラン錯体を出発原料とするチタン種への元素置換処理を施した (Ti/Zr-PCP-2)。XRD 測定および N₂ 吸脱着測定の結果、Zr-PCP-2 の多孔性骨格構造を維持したまま元素置換処理がなされたことが確認された。一方で、XRD パターンにおけるピーク強度の減少と N₂ 吸脱着測定における N₂ 吸着量の減少から、元素置換処理後の多孔性骨格構造の結晶性低下が認められた。続いて、Ti/Zr-PCP-2 に対して拡散反射 UV-vis 測定を行った。その結果、元素置換処理前の Zr-PCP-2 は波長 310 nm 付近に吸収端を有するのに対し、Ti/Zr-PCP-2 では、波長 350 nm 付近にまで吸収端が延長していることが確認された。このことは、チタン種の導入に伴い、ジルコニウム酸化物クラスターの電子状態が変化したことを示している。

このようにして得られた Ti/Zr-PCP-2 を用いて、紫外光照射下、犠牲剤としてのトリエタノールアミン (TEOA) を含む水溶液からの光水素生成反応を検討した。その結果を図 4a に示す。元素置換処理前の Zr-PCP-2 ではほとんど水素生成活性を示さなかったのに対し、元素置換処理

後の試料では明確な水素生成活性の発現が確認された。これは、元素置換処理を通して、その金属酸化物クラスターへの電子集約がなされたためと考えられる。この電子移動過程を詳細に検討するため、元素置換処理前後における発光スペクトル測定を行った (図 4b)。発光スペクトル測定においては、PCP 骨格内の架橋性有機配位子を励起し、その発光過程を検証した。その結果、元素置換処理前に観測された架橋性有機配位子由来の発光ピークが元素置換

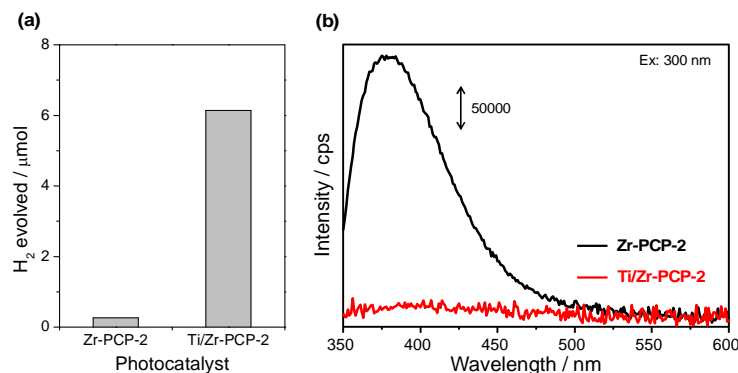


図 4 .(a) Ti/Zr-PCP-2 および Zr-PCP-2 を用いた光水素生成反応および (b) Ti/Zr-PCP-2 および Zr-PCP-2 の発光スペクトル (励起波長: 300 nm) .
光触媒反応条件: 光触媒 (20 mg)、0.01 M TEOA aq. (7 mL)、H₂PtCl₆·6H₂O (0.148 mM)、UV ランプ、3 h

処理後には著しく減少する様子が観察された。これは、元素置換処理を施すことで、架橋性有機配位子から金属酸化物クラスターへの新たな電子移動経路が生成したことを示唆している。本現象が生じていることは、ESR 測定の結果からも支持されている。以上の結果より、金属酸化物クラスターの電子構造制御を通して、架橋性有機配位子で捕集した光エネルギーの効果的利用が実現されたといえる。

さらに、本電子構造制御手法を用いた可視光応答型の PCP 光触媒の開発を検討した。ここでは、ピリジンジカルボン酸を架橋性有機配位子とする Zr-PCP を調製するとともに、その後の金属酸化物クラスターへの元素置換とピリジンユニット上での可視光吸収可能なイリジウム錯体の形成を試みた。拡散反射 UV-vis 測定の結果、得られた PCP 光触媒は、波長 600 nm 付近までの可視光を吸収可能な材料であることが明らかとなった。また、可視光照射下 ($\lambda > 420$ nm)、犠牲剤としての TEOA を含む水溶液からの光水素生成反応を検討した結果、反応の進行が確認されたことから、本手法を用いることで、効率的な電子移動特性を有する可視光応答型光触媒の開発が実現可能であることが示された。今後、このようにして得られた PCP を基盤とする複数の光触媒材料設計技術を統合することで、実用的な人工光合成系の構築のための、より高効率化された光触媒開発が進展していくことが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Lionet Zakary, Kim Tae Ho, Horiuchi Yu, Lee Soo Wohn, Matsuoka Masaya	4. 巻 5
2. 論文標題 Facile Post Synthetic Modification of Amine Functionalized Metal Organic Frameworks to Integrate Visible Light Responsive Pt Complexes for Hydrogen Evolution Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemNanoMat	6. 最初と最後の頁 1467 ~ 1470
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.201900432	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Lionet Zakary, Nishijima Shun, Kim Tae-Ho, Horiuchi Yu, Lee Soo Wohn, Matsuoka Masaya	4. 巻 48
2. 論文標題 Bimetallic MOF-templated synthesis of alloy nanoparticle-embedded porous carbons for oxygen evolution and reduction reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 13953 ~ 13959
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT02943E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Lionet Zakary, Kim Tae-Ho, Horiuchi Yu, Lee Soo Wohn, Matsuoka Masaya	4. 巻 123
2. 論文標題 Linker Engineering of Iron-Based MOFs for Efficient Visible-Light-Driven Water Oxidation Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 27501 ~ 27508
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b06838	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Mine Shinya, Lionet Zakary, Shigemitsu Haruka, Toyao Takashi, Kim Tae-Ho, Horiuchi Yu, Lee Soo Wohn, Matsuoka Masaya	4. 巻 46
2. 論文標題 Design of Fe-MOF-bpdc deposited with cobalt oxide (CoOx) nanoparticles for enhanced visible-light-promoted water oxidation reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Research on Chemical Intermediates	6. 最初と最後の頁 2003 ~ 2015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11164-019-04077-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計32件（うち招待講演 8件 / うち国際学会 11件）

1. 発表者名 Yu Horiuchi
2. 発表標題 Development of visible-light-responsive metal-organic framework photocatalysts directed to water splitting application
3. 学会等名 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 堀内悠、帯刀賢太、峯真也、松岡雅也
2. 発表標題 可視光応答型多孔性金属錯体(MOF)光触媒における配位子欠陥制御と反応活性への影響
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀内悠
2. 発表標題 可視光駆動光触媒プロセスへの応用を志向した多孔性金属錯体(MOF)の創製
3. 学会等名 錯体化学若手の会 第61回近畿支部勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Horiuchi Yu
2. 発表標題 Strategy for Enhancing Photocatalytic Activity of Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 International Symposium on Photocatalysis, Photofunctional Materials and Nano-Science & Technology -The 4th FZU-OPU Joint Symposium- (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀内悠
2. 発表標題 MOFを用いた光触媒およびガス分離材料の開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021) (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 堀内悠、松岡雅也	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 8
3. 書名 PCP/MOFおよび各種多孔質材料の作り方, 使い方, 評価解析	

1. 著者名 Matsuoka Masaya, Mine Shinya, Toyao Takashi, Horiuchi Yu	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 16
3. 書名 Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials	

1. 著者名 堀内悠、松岡雅也	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 7
3. 書名 光エネルギー変換における分子触媒の新展開	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------