

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17903

研究課題名(和文)多孔性金属錯体の構造多様性を基盤とする精密電子移動制御と新規水分解反応系の構築

研究課題名(英文) Development of novel photocatalysts with controlled electron transfer properties based on structural designability of porous coordination polymers and their application to water splitting

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)・助教

研究者番号：90611418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：多孔性金属錯体(PCP)の構造多様性、すなわちその構成要素である金属酸化物クラスターと有機リンカーの多彩な組み合わせが可能という特徴に着目し、水分解用の新規可視光応答型光触媒の開発を行った。その結果、鉄酸化物クラスターにより構成されるPCP(Fe-PCP)が、PCP系光触媒としては最も長波長域の可視光を用いて酸素生成反応を駆動できる光触媒であることを見出した。さらに、還元型酸化グラフェンを電子伝達剤としてFe-PCPと既存の半導体型水素生成光触媒からなるZスキーム反応系を構築することで、PCP材料を用いた系において初めて可視光での水分解が可能となることを実証した。

研究成果の概要(英文)：In this study, the development of novel visible-light-responsive photocatalysts for water splitting has been performed on the basis of structural designability of porous coordination polymers (PCPs), which is derived from various combinations of their constituent metal-oxo clusters and organic linkers. As a result, a PCP consisting of iron-oxo clusters (Fe-PCP) was found to behave as an effective photocatalyst for oxygen evolution reaction under visible light irradiation whose utilizable wavelength for the reaction was the longest among various PCPs developed so far. Moreover, visible-light-driven water splitting was achieved firstly in the field of PCP-based photocatalysts by constructing a Z-scheme system composed of Fe-PCP and a conventional visible-light-responsive hydrogen evolving photocatalyst connected by reduced graphene oxide as solid electron mediator.

研究分野：触媒化学

キーワード：多孔性金属錯体 多孔性配位高分子 水分解 可視光応答型光触媒

1. 研究開始当初の背景

太陽光水分解による水素製造はエネルギー問題を解決する上で重要な技術課題である。その実現には水分解反応を構成する酸素生成反応と水素生成反応を高効率に進行させる可視光応答型光触媒が求められるが、その開発は今なお発展途上にある。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、構成要素である有機リンカーと金属酸化物クラスターとを適切に組み合わせることで、その細孔構造や化学特性を精密にデザインできる。また、PCPを触媒材料に利用した際には、その細孔構造に由来する高比表面積のため、触媒活性点数の増加、物質拡散の向上が期待できる。従って、光学特性を精密に制御した新規かつ高活性な光触媒材料を設計する上でPCPは極めて有用な材料候補であり、PCPを基盤とする材料設計を通して太陽光水分解のための可視光応答型光触媒の開発が期待される。

2. 研究の目的

本研究課題では、PCPの構造多様性、すなわちその構成要素である金属酸化物クラスターと有機リンカーの多彩な組み合わせが可能であるという特徴に着目し、金属酸化物クラスター部位を酸素生成光触媒、有機リンカー部位を水素生成光触媒とする材料設計を行うことで、可視光照射下で駆動する水分解用光触媒の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 酸素生成 PCP 光触媒は、鉄酸化物クラスター源と有機リンカーを含む前駆体溶液をソルボサーマル条件で反応させることにより調製した。また、水素生成 PCP 光触媒は、アミノ基を有する有機リンカーを用いて合成した PCP に対して、その骨格内アミノ基に光触媒活性サイトとなる白金錯体の前駆体を作用させる合成後修飾法を用いて調製した。得られた各種 PCP 光触媒の構造解析には、X線回折(XRD)、窒素吸脱着等温線、拡散反射紫外可視(UV-Vis)スペクトルおよびラマン分光法を用いた。

(2) 光触媒水分解反応は、パイレックスガラス製の反応容器に光触媒と純水を導入し、凍結脱気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または白色LED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。また、必要に応じて犠牲剤を添加し、反応を実施した。

4. 研究成果

(1) 半導体型光触媒として機能する酸化鉄(γ - Fe_2O_3)が可視光酸素生成反応に対しても有効であることに着目し、鉄酸化物クラスターを構成要素に持つ鉄系 PCP (Fe-PCP)の調製とその酸素生成活性評価を行った。調製した

Fe-PCPのXRDパターンには $2\theta = 3.2^\circ$ の低角度域のピークをはじめとするPCPの多孔性骨格構造由来の回折ピークが認められた。また、窒素吸脱着等温線測定の結果、Fe-PCPはミクロ細孔構造とその構造に起因する高い比表面積($2314 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)を有することが確認された。続いて、拡散反射 UV-vis スペクトル測定により光学特性を評価した。図1に示すように、Fe-PCPは有機リンカーの1,4-ベンゼンジカルボン酸には見られない600 nm付近までの波長領域に鉄酸化物クラスター由来の吸収帯を呈したことから、可視光吸収特性を有することが明らかとなった。

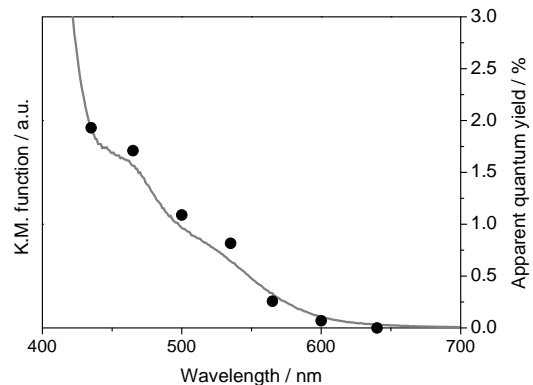


図1. Fe-PCPの拡散反射 UV-Vis スペクトル(実線)および Fe-PCP を用いた光酸素生成反応における照射光波長依存性(●)

得られた Fe-PCP を用いて、可視光照射下($\lambda > 420 \text{ nm}$)、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。その結果を図2に示す。光照射の開始とともに酸素の生成が認められ、その生成量は3時間で $9.5 \mu\text{mol}$ 、9時間で $14.7 \mu\text{mol}$ に達した。一方で、光触媒非存在下、あるいは光照射を行わない暗所下においては酸素の生成が確認されなかった。また、従来型の γ - Fe_2O_3 を光触媒として用いた際には、3時間で $1.4 \mu\text{mol}$ と、Fe-PCPに比較して少ない酸素生成量を与えた。 γ - Fe_2O_3 光触媒では光生成した正孔の移動度が低いことが十分な光触媒活性が得られない要因であることが報告されている。PCPの骨格中に組み込まれたクラスターサイズの鉄酸化物種においては、光生成

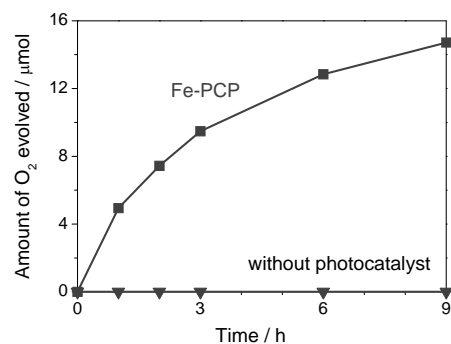


図2. Fe-PCPを用いた可視光照射下での光酸素生成反応

した正孔が基質へ容易にアクセスできるため、酸素生成活性が向上したものと考えられる。さらに、照射光の波長を制限した条件下で光酸素生成反応を行い、照射光波長の依存性を評価した(図1)。その結果、Fe-PCPにおける最大有効利用波長はおよそ600 nmであることが確認され、PCPを基盤とする酸素生成光触媒材料において最も長波長の可視光を利用して反応を駆動できることを見出した。以上より、Fe-PCPが高効率な可視光応答型の酸素生成光触媒として有効に機能することを明らかにした。

(2) PCP材料においては、その構造多様性に基づき骨格構造を様々に変化させたPCPの合成が可能となる。そこで、様々な骨格構造を持つFe-PCPを調製し、その構造が酸素生成活性に与える影響を調査した。その結果を表1にまとめる。いずれのFe-PCPにおいても、上述の可視光照射下、硝酸銀犠牲剤存在下において酸素の生成が確認された。その酸素生成活性は鉄酸化物クラスターの構造や細孔構造に依存して変化し、MIL-101(Fe)、MIL-88(Fe)、およびMIL-126(Fe)と呼ばれる構造を有するFe-PCPが高い酸素生成量を与えることがわかった。Fe-PCPの骨格構造と光触媒活性とを照らし合わせると、三核八面体鉄(III)クラスターを有し、細孔サイズの大きなPCPが光酸素生成反応に有効であると考えられる。この結果より、今後の酸素生成光触媒の開発の指針が得られたと言える。

表1. 各種Fe-PCPの骨格構造と可視光照射光下での光酸素生成活性^[a]

Fe-PCPの名称	構造単位	細孔径[Å]	O ₂ 生成量[μmol]
MIL-101(Fe)	Fe ₃ F(H ₂ O) ₂ O(BDC) ₃	12, 16	14.7
MIL-53(Fe)	Fe(OH)(BDC)	8.5	1.48
MIL-88(Fe)	Fe ₃ O(BDC) ₃ Cl·nH ₂ O	8	5.07
MIL-100(Fe)	Fe ₃ F(H ₂ O) ₂ O(BTC) ₃	5.5, 8.6	0.19
MIL-126(Fe)	Fe ₃ O(BPDC) ₃ Cl·nH ₂ O	10.2	3.40

[a] 反応条件: 光触媒 (10 mg), 0.1 M AgNO₃ aq. (3 mL), λ > 420 nm, 9時間。
[b] BDC: 1,4-ベンゼンジカルボン酸, BTC: 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸, BPDC: ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸。

(3) 次に、水素生成光触媒の開発に向けて、有機リンカーの選定および合成後修飾を検討した。まず、水素生成触媒としての機能が期待される白金錯体に着目し、その固定化部位となるアミノ基を有するアルミニウム系PCP (Al-PCP)を合成した。続いて、テトラクロリド白金(II)酸カリウムと2-ピリジンカルボキシアルデヒドを作用させることで、白金錯体をPCP骨格内の有機リンカー部位に構築した。各種キャラクタリゼーションの結果、調製した白金錯体固定化Al-PCP (Al-PCP-Pt)においては、XRDピークの強度減少は見られたものの元のPCPの骨格構造が維持されており、また可視光域に白金錯体由来の新たな吸収を示すことが確認された。続いて、

Al-PCP-Ptを用いて、犠牲剤のエチレンジアミン四酢酸(EDTA)存在下、白色LED光照射下における光水素生成反応を検討したところ、光照射の開始とともに反応の進行が確認され、9時間の反応で最大4.7 μmolの水素が生成した。また、同様の光触媒設計に基づき、アミノ基を有するFe-PCPの合成とその骨格への白金錯体の固定化を検討した。しかしながら、目的とする白金錯体固定化Fe-PCPの合成には成功したものの、本反応条件下においては水素の生成は確認できなかった。

続いて、広範な可視光領域の光を吸収可能なポルフィリンユニットを有する有機リンカーであるテトラキス(4-カルボキシフェニル)ポルフィリンを用いてジルコニウム系PCPを合成し、その上に水素生成助触媒としての白金ナノ粒子を固定化した光触媒を調製した。本光触媒は、犠牲剤としてのEDTAまたはトリエタノールアミン存在下、波長420 nm以上の可視光の照射下において、光水素生成反応を進行させることが可能であった。このように、PCPを用いる二種類の触媒設計を通して可視光応答型の水素生成光触媒の開発に成功した。

(4) 水分解反応においては、酸素生成光触媒と水素生成光触媒間の電子伝達過程もまたその活性を決める重要な支配因子となる。この電子伝達過程を促進するため、電気伝導性に優れた還元型酸化グラフェン(rGO)に着目し、Fe-PCPとrGOとの複合化を検討した(rGO/Fe-PCP)。rGOとの複合化はFe-PCPの前駆体溶液に酸化グラフェン(GO)を添加することにより行った。この際、GOはFe-PCPの合成のためのソルボサーマル条件下で還元され、rGOとして複合化される。ラマン分光法を用いた解析の結果、複合化後のGOは、期待通りrGOとして存在していることが確認された。また、XRD測定よりGOの添加がFe-PCPの骨格構造に影響を与えないことも確認された。

得られたrGO/Fe-PCPを用いて、白色LED光照射下における光酸素生成反応を行った結果を図3にまとめる。ここではMIL-126(Fe)型のFe-PCPの結果を示している。rGO/Fe-PCPは、複合化前のFe-PCPに比較して2倍を超

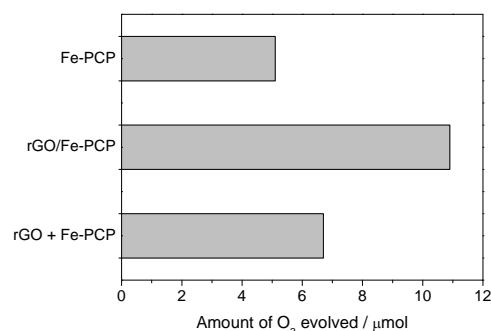


図3. rGOを複合化したFe-PCPを用いた可視光照射下での光酸素生成反応

える酸素生成量を与えた。これは、rGO が効率的な電子受容体として機能し、電荷分離効率を向上させたためと考えられる。すなわち、rGO が Fe-PCP からの電子移動を促進する効果を与えていることを示唆する結果であると言える。また一方で、Fe-PCP を単独で合成した後、物理混合法により rGO を複合化した場合 (rGO + Fe-PCP) には活性の大きな向上効果は認められず、Fe-PCP 合成時に GO を導入する本合成手法が効率的な電子移動を実現する上で重要であることが明らかとなった。

(5) 最後に、PCP 光触媒を基盤とする水分解反応の実現に向けて、酸素生成光触媒と水素生成光触媒の二種類の光触媒を共存させた反応系の構築を検討した。この光触媒反応系においては、酸素生成光触媒内で生じる励起電子が水素生成光触媒内で生じる正孔により消費される、いわゆる Z スキーム型の光触媒反応が進行することが期待される。まず、上記検討を通して得られた各種酸素生成光触媒と水素生成光触媒とを混合し、白色 LED 光照射下における水分解反応へと適用した。しかしながら、水分解反応の生成物である酸素および水素の生成は認められなかった。これは、開発した PCP 光触媒の触媒活性が十分には高くないこと、あるいは PCP 光触媒間の電子移動効率が低いことに起因すると推測される。そこで、高活性が知られる半導体型の水素生成光触媒であるロジウムドープチタン酸ストロンチウム (Rh-SrTiO₃) と rGO/Fe-PCP とを用いた Z スキーム型の水分解反応系の構築を試みた。図 4 に示すように、この混合系においては、白色 LED 光照射下、純水からの水分解反応が進行し、およそ化学量論に近い比率で酸素および水素の生成が確認された。このように、本研究では、PCP を用いた光触媒系において初めて可視光照射下における水分解反応が可能となることを実証した。

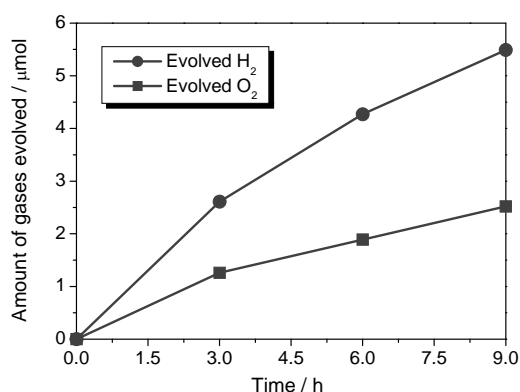


図 4. rGO/Fe-PCP と Rh-SrTiO₃ を用いた可視光照射下での水分解反応

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Y. Horiuchi, T. Toyao, K. Miyahara, Z. Lionet, D. Do Van, Y. Kamata, T.-H. Kim, S.W. Lee, M. Matsuoka, Visible-light-driven photocatalytic water oxidation catalysed by iron-based metal-organic frameworks, *Chemical Communications*, Vol. 52, 2016, pp. 5190-5193 (査読有)
DOI: 10.1039/C6CC00730A

T. Toyao, N. Ueno, K. Miyahara, Y. Matsui, T.-H. Kim, Y. Horiuchi, H. Ikeda, M. Matsuoka, Visible-light, photoredox catalyzed, oxidative hydroxylation of arylboronic acids using a metal-organic framework containing tetrakis(carboxyphenyl)-porphyrin groups, *Chemical Communications*, Vol. 51, 2015, pp. 16103-16106 (査読有)
DOI: 10.1039/C5CC06163F

T. Toyao, M. Fujiwaki, K. Miyahara, T.-H. Kim, Y. Horiuchi, M. Matsuoka, Design of zeolitic imidazolate framework derived nitrogen-doped nanoporous carbons containing metal species for carbon dioxide fixation reactions, *ChemSusChem*, Vol. 8, No. 22, 2015, pp. 3905-3912 (査読有)
DOI: 10.1002/cssc.201500780

Y. Horiuchi, D. Do Van, Y. Yonezawa, M. Saito, S. Dohshi, T.-H. Kim, M. Matsuoka, Synthesis and bifunctional catalysis of metal nanoparticle-loaded periodic mesoporous organosilicas modified with amino groups, *RSC Advances*, Vol. 5, 2015, pp. 72653-72658 (査読有)
DOI: 10.1039/c5ra13090e

〔学会発表〕(計 3 6 件)

堀内悠、多孔性金属錯体(MOF)を利用する可視光応答型光触媒の開発と水分解反応への応用、第 35 回固体・表面光化学討論会、2016 年 11 月 22 日、室蘭工業大学(北海道・室蘭市)

Y. Horiuchi, Development of visible-light-responsive H₂ and O₂ evolving photocatalysts based on metal-organic frameworks, The 5th KIST-OPU-ECUST-TKU Joint Symposium on Advanced Materials and Application, Sep. 26th, 2016, Seoul (Korea)

堀内悠、酸素生成能を有する可視光応答型多孔性金属錯体(MOF)光触媒の開発と水分解反応への展開、第 118 回触媒討論会、2016 年 9 月 23 日、岩手大学理工学

部(岩手県・盛岡市)

堀内悠、可視光応答型多孔性金属錯体(MOF)光触媒の設計と光触媒水素生成および酸素生成反応への応用、2016年光化学討論会、2016年9月8日、東京大学駒場第一キャンパス(東京都・目黒区)

Y. Horiuchi, Metal-organic frameworks as platforms for designing visible-light-responsive photocatalysts, 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry, Apr. 5th, 2016, Osaka City Central Public Hall (Osaka city, Osaka)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕(計0件)

〔その他〕(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀内 悠 (HORIUCHI, Yu)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90611418