

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05231

研究課題名（和文）熱アシスト効果に基づく多孔性金属錯体光触媒の高活性化

研究課題名（英文）Investigation on Activity Enhancement of Porous Coordination Polymer Photocatalysts Based on Thermally-Assisted Photochemical Processes

研究代表者

堀内 悠 (Horiuchi, Yu)

大阪公立大学・大学院工学研究科 ・准教授

研究者番号：90611418

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、多孔性金属錯体（PCP）光触媒の新規材料設計の観点から、光と熱の同時印加によりリンカー欠陥を導入する新規手法の確立と、構築した欠陥サイトへの選択的かつ高分散な助触媒複合化を通じた、高効率光水素生成反応を実現するPCP光触媒の開発を実施した。Ti系PCP光触媒に対し光熱処理を施すことで、リンカー脱離の進行が確認されるとともに、可視光駆動型の光水素生成反応における反応活性が向上することを明らかにした。また、光触媒反応時に熱印加を行うことでも活性の向上効果が発現することを見出すとともに、光と熱の同時印加条件での白金助触媒担持による高活性化を実現した。

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、多孔性骨格のフレキシブル性を利用することで、PCP材料内での新規な光触媒反応サイトの創出手法と助触媒固定化手法の開発に成功した。これらは、太陽光水素製造プロセスの根幹を担う高効率光触媒を設計する上での重要技術と言え、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。加えて、本技術は、吸着サイトの創出が重要となるガス吸着材、ガス分離材を始めとする他の機能性材料の設計にも応用可能であり、多岐の分野の発展に貢献しうる研究成果である。

研究成果の概要（英文）：In this research, new material design for porous coordination polymer (PCP) photocatalysts based on thermally-assisted photochemical processes has been investigated.

Simultaneous light irradiation and mild heating for an amine-functionalized Ti-based PCP (Ti-PCP-NH₂) led to the elimination of a part of the organic linkers while keeping its porous framework. The thus-obtained defective Ti-PCP-NH₂ showed much higher photoactivity for visible light-driven hydrogen evolution reaction than the parent one without linker defects. Applying mild heating during the photocatalytic reaction was also able to improve activity of Ti-PCP-NH₂, which would be due to the in-situ formation of dangling bond. Moreover, photodeposition of Pt cocatalysts during the photocatalytic reaction with mild heating resulted in the effective enhancement of photoactivity of Ti-PCP-NH₂. All these results showed the linker defect engineering by photothermal treatment is effective way to design PCP photocatalysts.

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 可視光応答型光触媒 欠陥制御 水素製造

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

無尽蔵な太陽光エネルギーを水素エネルギーへと変換することを可能にする太陽光分解系の構築は、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。その根幹を担う光触媒材料開発においては、緑色植物の光合成効率をマイルストーンとする生物模倣型の材料開発の観点から、分子レベルでの精密活性点構造設計が求められる。当研究室では、有機・無機ハイブリッド材料の一種である多孔性金属錯体 (Porous Coordination Polymer; 以下、PCP) において、構成要素である無機クラスターと有機リンカーとを適切に選定し、ボトムアップ的に材料設計をすることで、その物理化学特性を精密にデザインできるという特徴に着目し、PCP をプラットフォームとする光触媒開発を推進してきた。その中で、可視光吸収可能な有機リンカーとチタン酸化物クラスターからなる PCP において、有機リンカーから無機クラスターへの電子遷移を通じたユニークな光触媒作用による、可視光水素生成反応が進行することを見出してきた。

一方、PCP の配位ネットワーク構造に着目すると、自己組織化を通して、無機クラスターと有機リンカーが緻密に連結した長周期構造をとるため、有機リンカーによって配位飽和した、あるいは大部分が配位飽和した無機クラスターを中心に、安定な結晶を形成していることがわかる。従って、PCP 光触媒のさらなる高活性化に向けては、PCP 中の無機クラスター表面における触媒活性サイト数の増加が重要となると考えられる。また、水分解反応においては、逆反応を抑制し、正反応を選択促進するための助触媒を選定することが必要不可欠であるが、PCP 光触媒用助触媒の開発およびその複合化技術開発は十分に進んでいるとは言えない。この主因は、PCP 細孔の内部にまで、かつ選択的に助触媒材料を導入する手法が確立されていないことにある。

このような背景のもと、本研究では、当研究室で見出してきた光照射と熱の印加を組み合わせることで PCP からの有機リンカーの脱離が促されるという現象に着目し、この光熱処理によるリンカー欠陥導入を通じた高活性な無機クラスター表面サイトの構築手法の確立を試みた。またこの際、形成される反応性の高い配位不飽和サイトへの選択的な助触媒固定による高活性化についても合わせて検討を行った。

2. 研究の目的

本研究では、高効率光水素製造の実現に向けて、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触媒プロセスの開発を行うことを目的とした。

(1) 我々がこれまでに見出してきた光照射と熱の印加を組み合わせることで有機リンカーの脱離が促されるという現象について、本研究では、その現象を通じたリンカー欠陥形成手法の確立を行う。本現象は、光触媒反応中においても熱印加によって進行させられると予測されるため、PCP 光触媒調製手法の確立という観点のみならず、光触媒反応に対する熱アシスト効果の観点からも有効性を明らかにする。

(2) PCP 光触媒の分野においては、骨格構成要素である無機クラスターと有機リンカーの選定を通じた光吸収特性制御に研究の重点が置かれ、リンカー欠陥導入が光触媒作用に及ぼす影響についての議論はなされてこなかった。本研究では、目的(1)の結果に基づき、リンカー欠陥量を制御した PCP 光触媒合成を実施するとともに、リンカー欠陥によって形成される無機クラスター上の配位不飽和サイトと光触媒活性との相関を明らかにする。

(3) 無機クラスターに配位不飽和サイトを構築する試みは、熱印加下での PCP のフレキシブル性を利用するものであり、細孔内での物質拡散の促進も期待される。加えて、形成される配位不飽和サイトは反応性が高いことが予測されるため、位置選択的に助触媒を固定化することが可能になると考えられる。この予測に基づき、本研究では、形成される配位不飽和サイトを利用する新規な助触媒固定化法による反応高効率化を検証する。

3. 研究の方法

リンカー欠陥形成の検証のための可視光応答型 PCP 光触媒として、チタン酸化物クラスターと2-アミノテレフタル酸からなる Ti 系 PCP (Ti-PCP-NH₂) を *N,N'*-ジメチルホルムアミド溶媒中でのソルボサーマル法により調製した。続いて、トリエタノールアミンを含む水溶媒中、穏やかな加熱条件下で可視光を照射し、Ti-PCP-NH₂ からのリンカー脱離を試みた。この際、脱離したリンカーは、上澄み液の NMR 測定により定性、定量分析を行った。

光触媒水素生成反応は、パイレックスガラス製の反応容器に光触媒とトリエタノールアミンを含む水溶媒を導入し、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。また、反応中に穏やかな加熱を行うことで、光触媒反応に対する熱アシスト効果を検証した。

4. 研究成果

PCP 光触媒に対するリンカー欠陥形成手法の確立に向けて、Ti-PCP-NH₂ への光熱処理の影響を検討した。Ti-PCP-NH₂ の合成はソルボサーマル法により行い、XRD 測定および N₂ 吸脱着測定を用いて、多孔性骨格構造を形成していることを確認した。得られた Ti-PCP-NH₂ は、波長およそ 500 nm に吸収端を示し、可視光吸収が可能な材料であった。まず、光熱処理によるリンカー脱離の進行の有無を確認するため、Ti-PCP-NH₂ に対して 40°C の加温条件下、3 h および 9 h の可視光照射による光熱処理を施し、その光熱処理時の上澄み液に対して NMR 測定を行った。その結果を図 1 に示す。可視光照射 3 h 後の上澄み液の NMR スペクトルには、Ti-PCP-NH₂ の有機リンカーである 2-アミノテレフタル酸に帰属されるピークが 7.68 ppm、7.24 ppm、および 6.93 ppm に認められた。その他のピークは内部標準として添加した安息香酸に由来するものである。この結果より、光熱処理を施すことで Ti-PCP-NH₂ からの有機リンカーの脱離が起こることが明らかとなった。また、光熱処理時間を 9 h に延長することで、NMR ピークの積分値が増加し、時間経過とともにリンカー脱離が進行することも確かめられた。このようなリンカー脱離の進行は、TG 測定から見積もられた有機リンカーとチタン酸化物クラスターの量比からも裏付けられている。一方で、光照射のみ、あるいは熱印加のみの条件においては、リンカー脱離が進行せず、光と熱両方を作用させることが重要であることが明らかとなった。また、光熱処理後の Ti-PCP-NH₂ に対して XRD 測定を行うと、処理前に比べて若干のピーク強度の減少は見られるものの、PCP の配位ネットワーク構造由来の回折パターンは維持されていたことから、光熱処理は、PCP の多孔性骨格を崩壊させることなく、一部の有機リンカーを取り除くことができる有効な手法であることが明らかとなった。しかしながら、さらなる処理時間の延長は、多孔性骨格の崩壊に繋がってしまうことも明らかとなった。

得られたリンカー欠陥型の Ti-PCP-NH₂ (以下、D-Ti-PCP-NH₂) を用いて、可視光 ($\lambda > 420$ nm) 照射下、犠牲剤としてのトリエタノールアミンを含む水溶液からの光水素生成反応を検討した (表 1)。その結果、光熱処理前の Ti-PCP-NH₂ と比較して、著しく水素生成活性が向上することが明らかとなった。一般に、Ti-PCP-NH₂ を光水素生成反応に適用する際には、助触媒固定によりプロトン還元サイトを導入することが必要とされている。D-Ti-PCP-NH₂ においては、リンカー欠陥部位に生成した配位不飽和サイトが有効な活性点として機能したために光水素生成反応が進行したと考えられ、PCP 光触媒に対するリンカー欠陥導入の有効性を示す結果が得られたと言える。また、光熱処理の時間を延長することで、D-Ti-PCP-NH₂ の水素生成活性が増加していることから、PCP 内のリンカー欠陥量と光触媒活性との間に良い相関があることも明らかになった。

また、Ti-PCP-NH₂ 光触媒に対する新たな配位不飽和サイトの形成技術として、酸処理によるリンカー欠陥の制御についても合わせて検証を行った。条件検討の結果、Ti-PCP-NH₂ に対して塩酸を用いる処理を施すことでリンカー脱離が進行することが確認された。この際、処理溶液中の塩酸濃度を *N,N'*-ジメチルホルムアミド溶媒に対して 0.378%、1.89%、3.78%、5.67% と変化させて処理を行った結果、塩酸処理濃度の増加とともに、リンカー脱離量が増加する傾向が認められ、PCP 光触媒中のリンカー欠陥量の制御が可能であることが明らかとなった。しかしながら、塩酸濃度を 5.67% とした場合には、PCP の多孔性骨格が崩壊し始めていることも確認された。調製したリンカー欠陥型の PCP を用いて、光触媒水素生成反応を検討した結果を図 2 に示す。欠陥導入前の Ti-PCP-NH₂ と比較して、塩酸処理により最適量の欠陥を導入した Ti-PCP-NH₂ では、およそ 11 倍の光水素生成活性の向上が実現された。一方で、過剰に濃い塩酸濃度条件では、多

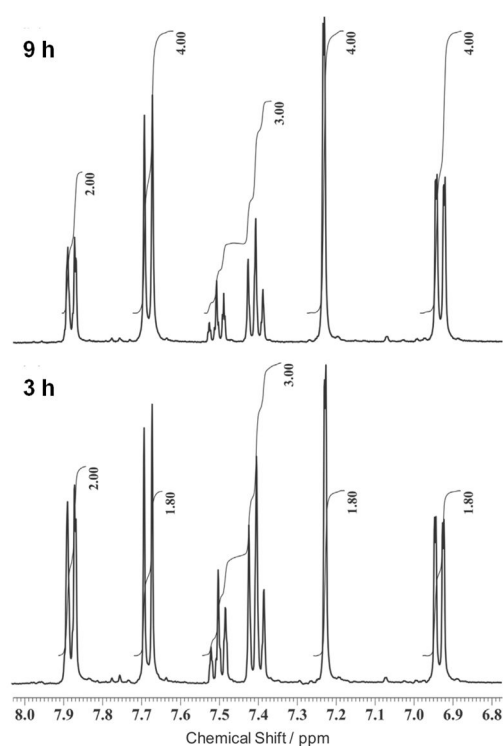


図 1. Ti-PCP-NH₂ に対する光熱処理時の上澄み液の NMR スペクトル

表 1. Ti-PCP-NH₂ と D-Ti-PCP-NH₂ を用いた光水素生成反応

Photocatalyst	Photo- & heat-treatment	Treatment time [h]	Amount of H ₂ evolved [μ mol]
Ti-PCP-NH ₂	No	-	n.d.
D-Ti-PCP-NH ₂	Yes	3	2.38
D-Ti-PCP-NH ₂	Yes	9	10.1

孔性骨格の崩壊に伴う活性低下が生じることが確認された。

続いて、Ti-PCP-NH₂ に対して各種遷移金属塩化物を用いたチタン酸化物クラスターへの表面修飾を検討した。これは、処理中に発生する塩酸によるリンカー欠陥生成と、生成した配位不飽和サイトへの金属種修飾の同時実現を期待した試みである。遷移金属塩化物として、塩化ジルコニウム、塩化鉄六水和物、塩化亜鉛、塩化アルミニウム六水和物、塩化銅を選定、検討を行った。本処理後の Ti-PCP-NH₂ を光水素生成反応に適用した結果、塩化ジルコニウムを用いて処理した試料が最大の水素生成量を与え、未処理の Ti-PCP-NH₂ の 20 倍を超える光触媒活性が実現された。種々のキャラクタリゼーションの結果、チタン酸化物クラスターに表面修飾された遷移金属種が助触媒として電子トラップ効果を示し、プロトン還元に係る電子移動効率が向上したことが活性向上の要因であると考えられる。

次に、光触媒反応時の熱アシスト効果を検証するため、反応温度を 10°C、20°C、40°C、60°C、および 80°C に調節し、Ti-PCP-NH₂ を光触媒として光水素生成反応を行った。その結果、反応温度 60°C までは温度増加に伴い反応活性が向上し、その後 80°C にすると活性は低下に転じた。60°C での活性は常温 (20°C) と比較して 3.8 倍程度にまで大きく上昇しており、熱アシスト効果が現れていることが確認された。これは、光触媒反応中に有機リンカーの脱離、あるいはダングリングボンドの形成が進行することで、チタン酸化物クラスター上に配位不飽和サイトが形成されたためと考えられる。一方、さらなる温度上昇は活性低下を引き起こしているが、XRD 測定の結果より、80°C での反応が Ti-PCP-NH₂ の多孔性骨格に損傷を与えたためであると結論された。

導入される配位不飽和サイトを利用する助触媒固定の有効性の検証のため、反応温度 40°C において、白金源となる塩化白金酸を反応溶液に添加した条件下で光水素生成反応を行うことで、白金助触媒を *in-situ* 固定し、反応活性に及ぼす影響を評価した。図 3 に示すように、白金助触媒を固定しない条件下においても、熱アシスト効果により Ti-PCP-NH₂ の光水素生成反応活性は高められているが、助触媒固定によりさらなる高活性化が実現されたことがわかる。このように、熱アシスト条件下において、効果的な白金助触媒固定が行えることが確かめられた。

最後に、PCP 光触媒の無機クラスター部位に対する熱アシスト効果をより詳細に検討するため、無機クラスターを単独で合成し、その光触媒活性に及ぼす影響を評価した。可視光吸収能が期待される無機クラスターであるセリウムクラスターを対象とし、その合成を試みるとともに、ニトロベンゼンの光触媒的還元反応を用いて評価検討を行った。セリウムクラスターは、硝酸二アンモニウムセリウムとグリシンを出発原料とし、飽和食塩水中での反応を通して合成した。得られたセリウムクラスターは、波長およそ 450 nm に吸収端を示し、可視光吸収が可能な材料であることが確認された。同クラスターをニトロベンゼンの光触媒的還元反応に適用すると、光照射の開始とともに反応の進行が認められ、主生成物としてアニリンを与えたことから、有効な活性点を有する光触媒として機能していることが明らかとなった。さらに、反応温度を 20°C から 40°C に上げることで、その光触媒反応活性が大きく向上するという結果が得られた。このように、無機クラスター単独であっても配位子の乖離を促進させる熱アシスト効果の発現が確認され、当該研究における PCP 光触媒設計指針の有効性を確かめることができた。

研究期間全体を通して、光熱処理を通じた無機クラスター表面への活性点構造構築に関する知見を蓄積することで、また、熱アシストによる光水素生成活性の向上効果と、光と熱の同時印加条件下での効果的な白金助触媒固定を示す結果を見出すなど、太陽光水分解系の構築に向けた PCP 材料を基盤とする高活性な光触媒開発における新たな材料設計指針が得られた。

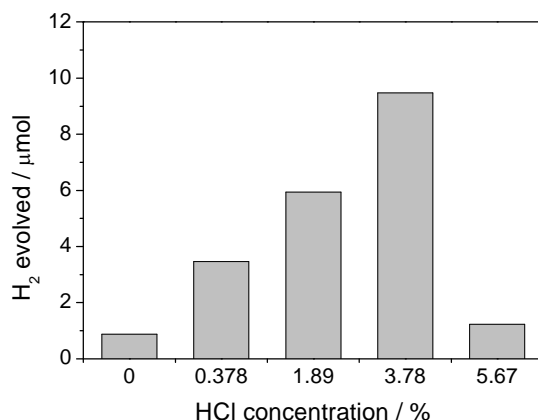


図 2. 塩酸処理濃度が Ti-PCP-NH₂ の光水素生成反応活性に及ぼす影響

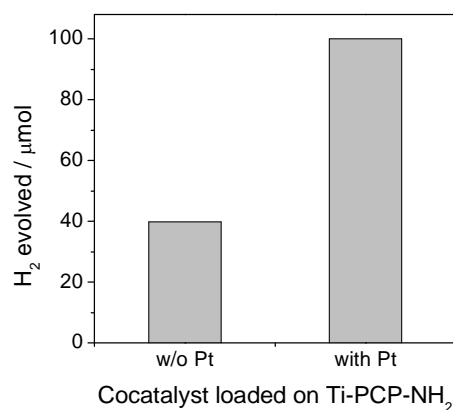


図 3. 熱アシスト条件下での Ti-PCP-NH₂ を用いる光水素生成反応に対する *in-situ* 助触媒固定効果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Horiuchi Yu, Miyazaki Keisuke, Tachibana Mika, Nishigaki Kenichi, Matsuoka Masaya	4. 巻 49
2. 論文標題 Solar light-driven selective photoelectrochemical CO ₂ reduction to CO in aqueous media using Si nanowire arrays decorated with Au and Au-based metal nanoparticles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Research on Chemical Intermediates	6. 最初と最後の頁 1131 ~ 1146
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11164-023-04959-y	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 -

1. 著者名 Nishigaki Kenichi, Katagiri Makoto, Matsuoka Masaya, Horiuchi Yu	4. 巻 36
2. 論文標題 A Synthetic Route to MoS ₂ Catalysts Supported on a Metal-Organic Framework for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction Utilizing Chemical Vapor Deposition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 548 ~ 553
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.energyfuels.1c03454	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 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Hironori Iwahashi, Yu Horiuchi, Masaya Matsuoka
2. 発表標題 Facile shaping of MOFs using flexible organosilane gels for the application to gas adsorption materials
3. 学会等名 Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yu Horiuchi, Masaya Matsuoka
2. 発表標題 Design of metal-organic framework photocatalysts with linker defects for efficient hydrogen production under visible light
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yu Horiuchi, Masaya Matsuoka
2. 発表標題 Linker defect engineering of a metal-organic framework to improve its activity for photocatalytic hydrogen evolution reaction
3. 学会等名 The 9 th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中知樹、加藤拓海、堀内悠、松岡雅也
2. 発表標題 金属酸化物クラスターの電子構造制御を目的とするTiドーブ型Zr系MOF光触媒の調製と光水素生成反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀内悠
2. 発表標題 太陽光水素製造に向けた有機無機ハイブリッド材料を利用する光触媒開発
3. 学会等名 第128回テクノラボツアー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Matsuoka Masaya, Horiuchi Yu
2. 発表標題 Applications of MOF photocatalysts for water splitting reactions
3. 学会等名 1st Japan-China Symposium on Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Horiuchi Yu
2. 発表標題 Development of visible-light-responsive photocatalysts based on MOFs and strategy for their activity enhancement
3. 学会等名 2021 Nankai International Symposium on Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Horiuchi Yu, Tatewaki Kenta, Mine Shinya, Matsuoka Masaya
2. 発表標題 Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution Using Ti-Based MOFs with Linker Defects
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中知樹、加藤拓海、堀内悠、松岡雅也
2. 発表標題 二元系酸化物クラスターからなるMOF光触媒の調製と光水素生成反応への応用
3. 学会等名 第40回 固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Horiuchi Yu, Matsuoka Masaya
2. 発表標題 Design of visible-light-responsive MOF photocatalysts and strategies for improving their activity
3. 学会等名 International Symposium on Energy/Environmental Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀内悠
2. 発表標題 多孔性金属錯体(MOF)を利用した光触媒材料開発
3. 学会等名 第132回触媒討論会(招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 堀内 悠	4. 発行年 2024年
2. 出版社 一般社団法人触媒学会	5. 総ページ数 10
3. 書名 触媒技術の動向と展望2024	

〔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
---------	---------