



## 有機と無機の融合がもたらす新しい光触媒開発

大阪府立大学 堀内 悠

近年、社会・経済において、シームレス化や技術融合が謳われていますが、化学の世界においても既存の分類にとらわれない材料設計が求められています。有機物と無機物を融合させた有機-無機ハイブリッド材料は、その最たる事例と言えるでしょう。有機色素がその分子構造に応じて多彩な色を呈するように、有機分子には、分子構造設計を通して、その光吸収特性、すなわち電子構造を制御しやすいという利点があります。一方、金属酸化物をイメージしていただければ、無機物では、その剛直で安定な性質、またその表面サイトが多様な触媒機能を提供可能であることがわかります。このようにこれまで別々に取り扱われてきた性質を単一物質中に取り込むことができれば、より優れた、あるいは新しい機能性を示す材料開発が可能となると考えられます。このような背景のもと、我々は、多孔性配位高分子 (PCP) または金属有機構造体 (MOF) と呼ばれる多孔性の有機-無機ハイブリッド材料 (以下、MOF と表記) に着目し、人工光合成型反応である水分解反応に関与する可視光応答型光触媒材料の開発を推進してきました。

MOF は、金属イオンまたは金属酸化物のクラスターを架橋性の有機配位子が連結することで長周期構造を形成した規則性多孔体です。それら構成要素の様々な組み合わせを享受することから、多種多様な MOF の合成事例が報告されています。我々は、まず、チタン酸化物クラスターを構成要素に含む Ti 系 MOF を光触媒として利用することを検討しました。しかし、同材料は、酸化チタン同様、紫外線以下の波長の光のみを吸収可能な材料でした。そこで MOF の構造の多様性を利用し、元の有機配位子であるテレフタル酸を、可視光吸収可能な

2-アミノテレフタル酸に置き換えた Ti 系 MOF (Ti-MOF-NH<sub>2</sub>) を合成したところ、本材料が波長 500 nm までの可視光を利用して光水素生成反応を駆動できることを見出しました[3]。この際、有機配位子からチタン酸化物クラスターへの電子移動を通して光触媒反応が進行することが明らかとなり、有機部位、無機部位両者の機能の融合が達成されています。また、有機配位子には金属錯体の利用も可能であり、Ru 錯体型の配位子を用いることで、さらに長波長の光 ( $\lambda < 620$  nm) を利用可能な Ti 系 MOF の開発も実現しています[2]。

MOF では、その強度が有機物と無機物の中間にあるため、構造の柔軟性を活かした材料開発も可能です。我々は、上述の Ti-MOF-NH<sub>2</sub> を合成した後、光熱処理を施すことで、骨格構造を維持したまま有機配位子の一部を取り除くことに成功しました。これは、配位子欠陥制御と呼ばれる技術であり、金属酸化物クラスター上に反応性の高い配位不飽和サイトを形成することを可能にします。得られた欠陥型の Ti-MOF-NH<sub>2</sub> では、生成した配位不飽和サイトが優れたプロトン還元サイトとして機能し、白金助触媒を固定化した Ti-MOF-NH<sub>2</sub> と同等の光水素生成活性を実現しました[3]。

我々はまた、金属酸化物クラスター自体の光触媒能に着目し、鉄酸化物クラスターからなる Fe 系 MOF がクラスター励起による可視光応答型の酸素生成用光触媒として機能することも見出しています[4]。今後、これら要素技術を統合、発展させることで、太陽光水分解を駆動可能な MOF 光触媒の開発が実現できると期待しています。

### 参考文献

- [1] Y. Horiuchi, M. Matsuoka et al., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 20848-20853.
- [2] Y. Horiuchi, M. Matsuoka et al., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 6779-6781.
- [3] Y. Horiuchi, M. Matsuoka et al., *J. Catal.*, **2020**, *392*, 119-125.
- [4] Y. Horiuchi, M. Matsuoka et al., *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 5190-5193.