

**XAFS 測定による多孔性金属錯体(MOF)に固定化した
金属ナノ粒子の局所構造解析**
**XAFS Analysis for Metal Nanoparticles Deposited on
Metal-Organic Frameworks (MOF)**

堀内 悠
Yu Horiuchi

大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻
Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

本研究では、光析出法により可視光応答型 MOF (Metal-organic framework) 光触媒に固定化した白金ナノ粒子助触媒の局所構造解析を行った。XAFS 測定の結果、固定化された白金ナノ粒子は、金属と前駆体の金属塩とが混在した状態で存在していることが明らかとなった。今後、光析出条件の最適化または追加の還元処理を施し、メタルにまで完全に還元することで、光触媒活性の更なる向上、ひいては実用可能な可視光応答型光触媒の開発がなされるものと期待される。

キーワード： Metal-organic framework 光触媒、白金ナノ粒子、XAFS 解析

背景と研究目的：

我々は、現在のエネルギー問題を解決すべく、多孔性金属錯体(Metal-Organic Framework、以下 MOF)の精密設計を通じた新規な可視光応答型光触媒材料の開発、および同光触媒を用いた光触媒水分解反応による水素製造に関する研究を展開してきた。その中で、住友化学株式会社との共同研究を通して、可視光吸収特性を持つ有機リンカーである 2-アミノテレフタル酸と、光触媒能を有するチタン酸化物クラスターから成る MOF(Ti-MOF-NH₂)が、可視光照射下($\lambda > 500$ nm)、犠牲剤水溶液(TEOA; triethanolamine)からの光水素生成反応を触媒することを見出した。本触媒は、2-アミノテレフタル酸が可視光吸収サイトとして機能し、その後の Ti 酸化物クラスターへの電子移動を通して光触媒作用を発現する光増感型の新規な可視光応答型光触媒であり、従来のテレフタル酸から調製される Ti 系の MOF では得られなかった新規な光触媒特性であるといえる。この成果の一部は住友化学株式会社との共同での「特許出願」により既に報告済みである(特願：2011-251557)[1]。光触媒作用の更なる高活性化を目的として、助触媒の担持およびその種類・担持量の最適化を検討したところ、助触媒として白金ナノ粒子を光析出法により固定化することで、光触媒活性がおよそ 2 倍にまで向上することを見出した。白金ナノ粒子助触媒の固定化状態は、光触媒活性を大きく左右する因子であることから、その構造解析は実用的応用を目指す上で極めて重要である。本研究では、XAFS 測定を通して Ti-MOF-NH₂ に固定化された白金ナノ粒子助触媒の存在状態について、詳細な解析を行った。

実験：

可視光応答型光触媒としての Ti-MOF-NH₂ は、ソルボサーマル法を用いて調製した。DMF (N,N-dimethylformamide; (CH₃)₂NCHO) およびメタノール(CH₃OH)の混合溶液に、金属クラスター源の TPOT (tetrapropyl orthotitanate; Ti(OC₂H₅)₄)、有機リンカー源の 2-アミノテレフタル酸(C₈H₇NO₄)を混合、攪拌し、前駆体溶液を調製した。この溶液を 423 K で 48 h ソルボサーマル条件で反応させることにより、結晶化させた。その後、DMF での濾過、洗浄を 3 回繰り返した後、室温で一晩乾燥させた。最後に 423 K で 1 h 真空排気処理を行い、Ti-MOF-NH₂ を得た。

続いて白金助触媒を光析出法を用いて固定化した。Ti-MOF-NH₂ と塩化白金酸(H₂PtCl₆)のメタノール溶液を DMF およびメタノールに混合した(白金仕込み量: 0.5 wt.%)。この懸濁液に Ar バブリングを 10 min 行った後、5 mW cm⁻² で 3 h 紫外光を照射し、白金ナノ粒子を析出させた。その後、DMF で遠心分離、洗浄を 3 回繰り返した後、室温で一晩乾燥させた。得られた粉末を 423 K で 1 h 真空乾燥し、白金担持 Ti-MOF-NH₂ を得た(Pt/Ti-MOF-NH₂)。

Ti-MOF-NH₂ および Pt/Ti-MOF-NH₂ がチタン酸化物クラスターと 2-アミノテレフタル酸有機リンカーからなる 3 次元ポーラスネットワーク構造を形成していることを XRD 測定および N₂ 吸着測定により確認した。また、拡散反射 UV-Vis 測定より、Ti-MOF-NH₂ はおよそ 500 nm までの波長の光を吸収可能であることを確認した。これら光触媒は、可視光照射下 ($\lambda > 420$ nm)、TEOA (triethanolamine; C₆H₁₅NO₃) 犠牲剤存在下での光水素生成反応を触媒する。また、白金ナノ粒子助触媒の担持前後における比較より、白金ナノ粒子助触媒を固定化することでおおよそ 2 倍にまで光触媒活性が向上することを確認した(図 1)。

白金ナノ粒子助触媒の固定化状態に関する知見を得るため、Pt L_{III}-edge XAFS 測定を行った。測定はビームライン BL01B1 にて Lytle 検出器を用いた蛍光法 XAFS により行い、X 線は Si (111) 二結晶分光器にて単色化した。データの解析は Regaku REX2000 EXAFS を用いて行い、 k^3 を乗じた EXAFS 振動スペクトルを $3 \text{ \AA}^{-1} < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$ の領域でフーリエ変換し、動径構造関数を得た。

結果および考察：

図 2 に Pt/Ti-MOF-NH₂ およびリファレンスサンプルとしての Pt foil、PtO₂、H₂PtCl₆ 水溶液の Pt L_{III}-edge 吸収端における動径構造関数を示す。Pt/Ti-MOF-NH₂ の動径構造関数には、1.87 Å および 2.55 Å に明確なピークが認められた(図 2a)。リファレンスサンプルとの比較より、前者は白金の前駆体である H₂PtCl₆ の Pt-Cl 結合に由来し、後者は白金金属の Pt-Pt 結合に由来するピークであると帰属された。従って、Pt/Ti-MOF-NH₂ 中の白金種は、光析出プロセスにより還元され生じた白金金属と前駆体である H₂PtCl₆ とが混在した状態で存在していることが明らかとなった。白金金属は、光触媒的水素生成反応において、水素発生 の過電圧を低下させることにより、反応を効率良く進める助触媒として機能することが知られている。Pt/Ti-MOF-NH₂ 中のこの一部還元され白金金属となった白金種が水素生成の助触媒として機能し、結果光触媒活性の向上につながったと結論した。

今後の課題：

XAFS 測定を通して、可視光応答型 MOF 光触媒である Ti-MOF-NH₂ に固定化した白金ナノ粒子助触媒が前駆体である白金の金属塩と還元されて生じた白金金属とが混在した状態で存在していることを明らかにし、現行の光析出プロセスでは、全ての白金種が金属にまで還元されていないという事実を得た。今後、光触媒活性の更なる向上、ひいては実用可能な可視光応答型光触媒の開発を目指す上で、光析出条件の最適化または追加の還元処理を施すことにより、白金の前駆体を金属にまで完全に還元させ、助触媒としての効果を高める必要がある。

参考文献：

- [1] M. Matsuoka, Y. Horiuchi, T. Toyao, M. Saito, M. Iwata, H. Higashimura, *JP Patent*, Tokugan 2011-251557

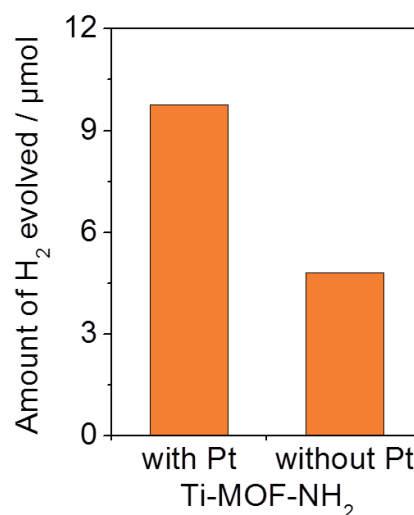


図 1. Photocatalytic hydrogen evolution over Ti-MOF-NH₂ photocatalysts before and after Pt deposition from aqueous medium containing TEOA as a sacrificial electron donor under visible-light irradiation ($\lambda > 420$ nm) for 3 h.

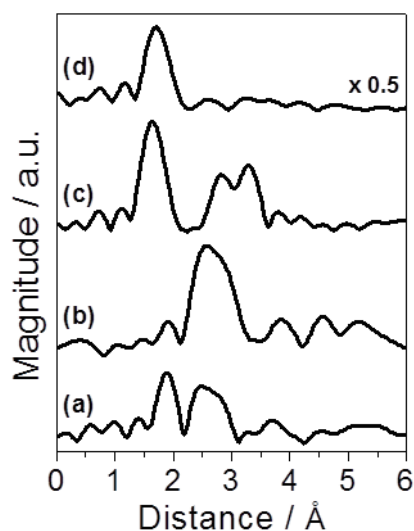


図 2. Fourier transforms of Pt L_{III}-edge EXAFS spectra of (a) Pt/Ti-MOF-NH₂, (b) Pt foil, (c) PtO₂, and (d) aqueous solution of H₂PtCl₆.