

光捕集ユニットとして金属錯体を含む可視光応答型
多孔性金属錯体光触媒の構造解析
Structural Analysis on a Visible-Light-Responsive Metal-Organic
Framework Photocatalyst Containing Metal Complexes
as Light-Harvesting Units

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、光増感作用を示すルテニウム錯体を有機リンカーに持つ MOF (Metal-Organic Framework) 光触媒を合成するとともに、XAFS 測定を通して、導入されたルテニウム錯体の局所構造解析を行った。XAFS 測定の結果、MOF 中のルテニウム錯体は導入前の錯体構造を維持したまま骨格内に導入されていることが明らかとなった。この結果は、本可視光応答型 MOF 光触媒により誘起される可視光照射下での光水素生成反応が導入されたルテニウム錯体の光増感作用に基づいて進行していることを示唆している。

キーワード： 可視光応答型 MOF 光触媒、ルテニウム錯体、XAFS

背景と研究目的：

近年、恒久的に地球上に降り注ぐクリーンな太陽エネルギー利用した光触媒水分解による水素製造に多大な関心が寄せられている。太陽エネルギーと水から次世代エネルギー資源としての水素を製造可能となれば、環境にやさしいエネルギーサイクルが構築できる。太陽エネルギーを効率良く利用し、その工業的応用を実現するには、太陽光の大部分を占める可視光により駆動する可視光応答型光触媒の開発が必要不可欠である。

一方、有機無機ハイブリッド型の多孔性材料である Metal-Organic Framework (MOF) を触媒分野に応用する研究が盛んに行われている。MOF は、均一な細孔構造に由来する高い比表面積を有し、またその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、化学特性の制御が可能である。この特徴を活かし MOF を精密に設計することにより、新規な可視光応答型光触媒の創製が期待される。

このような背景のもと、我々は、有機リンカーを光捕集ユニットとする新規な可視光応答型 MOF 光触媒の開発および同光触媒を用いた光水素製造を実現してきた(図 1)。この成果の一部は住友化学株式会社との共同での学術論文執筆、および特許出願により既に報告済みである[1-3]。しかし一方で、有機リンカーとして用いた 2-aminoterephthalic acid の酸化力が弱く、光水素生成反応においては、犠牲剤に triethanolamine (TEOA) しか利用できないといった課題点も浮き彫りとなってきた。

本研究では、金属錯体型の有機リンカーの利用による光触媒特性の更なる高性能化について検討を行った。その結果、MOF の有機リンカーにルテニウム錯体 (Ru(II)-bis(carboxyphenyl terpyridine); Ru(tpy)₂) を用いた新規な MOF 光触媒 (Ti-MOF-Ru(tpy)₂) において、光水素生成反応における犠牲剤適用範囲が拡張するとともに、有効利用波長が $\lambda > 620 \text{ nm}$ にまで拡大することを見出した。このよ

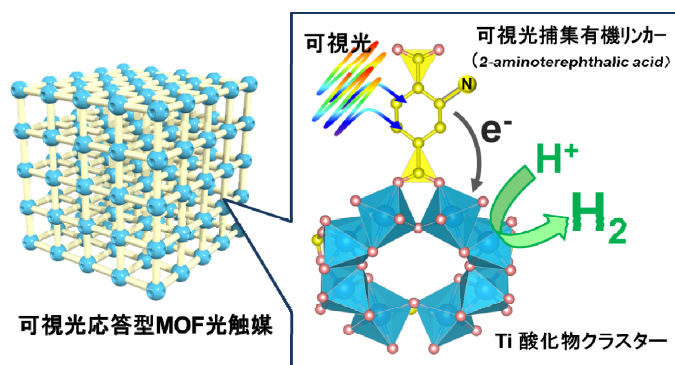


図 1. 可視光応答型 MOF 光触媒を用いた光水素生成反応のメカニズム

うな光触媒系では、光捕集ユニットとして機能するルテニウム錯体の存在状態が可視光吸収特性ひいては光触媒活性を大きく左右する因子であるため、その局所構造解析は極めて重要である。そこで XAFS 測定を通して Ti-MOF-Ru(tpy)₂ 中のルテニウム錯体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 MOF 光触媒としての Ti-MOF-Ru(tpy)₂ は、ソルボサーマル法により調製した。有機リンカー源の Ru(tpy)₂ および Ti 酸化物クラスター源の titanium tetraisopropoxide を *N,N*-dimethylformamide (DMF)、メタノールの混合溶媒に溶解させ、得られた溶液をオートクレーブ中、423 K で 48 時間反応させることにより MOF を結晶化させた。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-Ru(tpy)₂ を得た。

本 Ti-MOF-Ru(tpy)₂ 光触媒は、可視光照射下、犠牲剤存在下での光水素生成反応を触媒する。この際、反応が最長で 620 nm の波長の光照射下で進行すること (図 2)、また犠牲剤として TEOA の他、ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) および methanol を利用可能であることを確認した (図 3)。本光触媒反応においては、反応溶液に塩化白金酸 (H₂PtCl₆) を添加することで電荷分離を促進する助触媒としての白金ナノ粒子を *in situ* 担持している。

ルテニウム錯体の固定化状態は、XRD、拡散反射 UV-Vis、および Ru K-edge XAFS 測定により評価した。XRD 測定は、X-ray diffractometer (Shimadzu XRD-6100) を用いて、 $2\theta = 5\text{--}50^\circ$ の範囲で Cu K α 線照射により行った。拡散反射 UV-vis 測定には、UV-vis recording spectrophotometer (Shimadzu UV-2200A) を用いた。XAFS 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、入射 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 Rigaku REX2000 を用いて行い、 k^3 を乗じた EXAFS 振動スペクトルを $3 \text{ \AA}^{-1} < k < 15 \text{ \AA}^{-1}$ 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：

合成された Ti-MOF-Ru(tpy)₂ の XRD パターンには、 $2\theta = 6^\circ$ 付近に鋭い回折ピークが観察され、MOF の三次元多孔性ネットワーク構造が形成されたことが明らかとなった。加えて、金属ルテニウムや酸化ルテニウム由来のピークが見られないことから、導入されたルテニウム種が凝集せず、分散した状態で存在していることが示唆された。続いて、合成された MOF 光触媒の吸収特性について拡散反射 UV-Vis 測定による評価を行った。Ti-MOF-Ru(tpy)₂ のスペクトルは、導入前のルテニウム錯体である Ru(tpy)₂ の吸収スペクトルと良く一致し、可視光域に明確な吸収バンド (~620 nm) が認められた (図 4)。

図 5 に Ti-MOF-Ru(tpy)₂ およびリファレンスサンプルとしてのルテニウム粉末、酸化ルテニウム、Ru(tpy)₂ の Ru K-edge XANES スペクトルおよび動径構造関数を示す。Ti-MOF-Ru(tpy)₂ の XANES スペクトルは、導入前のルテニウム錯体である Ru(tpy)₂ のスペクトルと良く一致し、一方でリファレンスのルテニウム粉末、酸化ルテニ

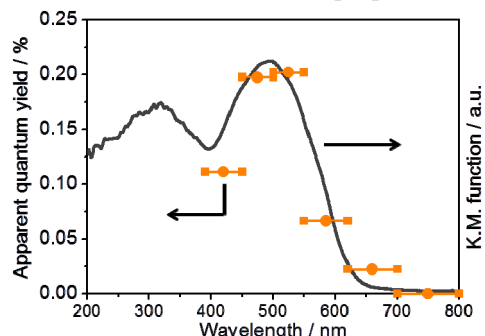


図 2. Ti-MOF-Ru(tpy)₂ を用いた光水素生成反応における照射光波長依存性

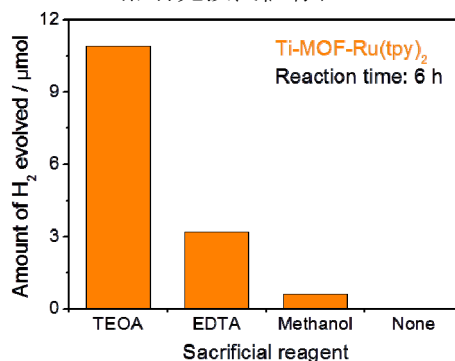


図 3. Ti-MOF-Ru(tpy)₂ を用いた光水素生成反応における犠牲剤依存性

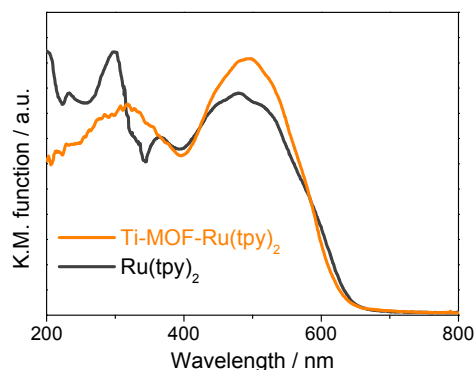


図 4. Ti-MOF-Ru(tpy)₂ および Ru(tpy)₂ の拡散反射 UV-vis スペクトル

ウムのもものと比較して大きく異なっていることが確認された。また動径構造関数にも同様の傾向が見られた。以上の結果から、MOF中に導入されたルテニウム錯体は導入前の錯体構造を維持していることが明らかとなった。このルテニウム錯体は光増感作用を示すことが知られており、また図2に示した光水素生成反応における照射光波長依存性がルテニウム錯体由来の吸収によく対応する変化を示していることを考慮すると、MOF中に導入されたRu(tpy)₂錯体が可視光捕集ユニットとして機能し、可視光照射下における光水素生成反応が進行していると考えられる。

参考文献：

- [1] Y. Horiuchi et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 20848 (2012).
- [2] T. Toyao et al., *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 2092 (2013).
- [3] M. Matsuoka, et al., *JP Patent Tokugan* 2012-170362.

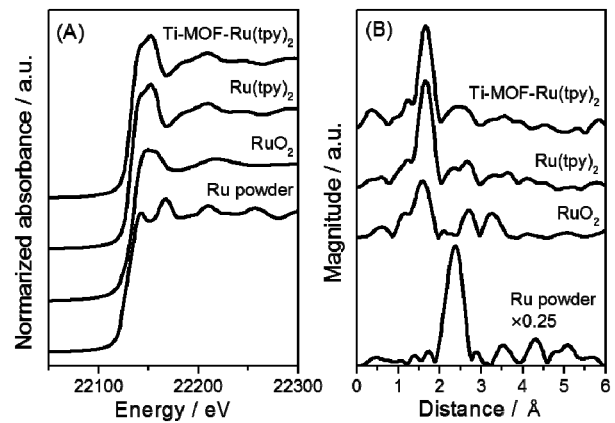


図5. Ti-MOF-Ru(tpy)₂、ルテニウム粉末、酸化ルテニウム、およびRu(tpy)₂のRu K-edge (A) XANES スペクトルおよび(B)動径構造関数