

(様式第4号)

NEXAFS による半導体-錯体複合型光触媒の電子構造分析 Analysis of semiconductor-Matal-complex-catalyst using NEXAFS

佐藤俊介・高橋直子・森川健志
Shunsuke SATO, Naoko TAKAHASHI, Takeshi MORIKAWA

豊田中央研究所
Toyota Central R&D Lab., Inc.

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

半導体-錯体複合光触媒の CO₂ 還元反応を決定する電子状態の検討のため、NEXAFS 測定を行った。その結果、錯体を連結した場合、錯体由来のスペクトルはオーバーラップにより検出ができなかったものの、半導体由来のスペクトルにシフトが生じる事を明らかにした。これは、今後錯体を変更することにより、半導体-錯体複合光触媒系全体における電子状態に関わる情報が得られることを期待できる結果である。

(English)

Analysis of Semiconductor-Matal-complex-catalyst was carried out by NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) measurements. The peak spectra were detected in the Semiconductor-Metal-complex-catalyst different from spectra of semiconductors alone.

2. 背景と研究目的：

太陽光エネルギーと水を用いて CO₂ を還元する技術の開発は、エネルギーの創製および CO₂ 排出問題の解決にむけて重要である。錯体触媒は、高い生成物選択性および効率を持って CO₂ を光還元することが報告されている。また、単体ではほとんど光触媒活性を示さないものでも、光増感色素と組み合わせることにより、高い CO₂ 還元能を示すことが報告されている^[1]。しかし、いずれの場合も反応を進行させるためには、電子供与剤が必要である。

そこで我々は、最終的な目標として水を電子供与剤とするために半導体光触媒を光増感部位として、金属錯体を触媒部位として組み合わせることにより選択的かつ高効率な CO₂ 還元反応を駆動させることに成功した。

我々が開発した半導体-錯体複合触媒型の CO₂ 還元光触媒において、アンカー配位子を用いて半導体に錯体を連結・複合化すると、触媒性能が向上する^[2]。ただし、連結したときの触媒の電子状態変化についてはわかっていない。これが触媒反応活性に対してどれだけ寄与しているか検討することは、今後の開発において重要である。NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) 測定は、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 測定に比べて、僅かな電子状態の違いを区別できる可能性がある。この測定法を用いて、半導体に錯体を連結・複合化したときの、電子状態変化が捉えられるか検討する。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

3-1. 試料

半導体は酸化チタン (TiO_2) および窒素ドープ酸化タンタル ($\text{N-Ta}_2\text{O}_5$) のスパッタ膜を用いた。下地には導電性膜であるATOを用いた。錯体触媒は $[\text{Re}(\text{dcbpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ ($\text{dcbpy} = 2,2'$ -Bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid) および $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ を用い、アンカー部位 dcbpy で半導体と連結・複合化する。連結・複合化は、錯体を MeOH に溶解させた溶液に、半導体スパッタ膜を入れて、1晩放置させて行った。錯体の連結の確認は、XPSおよびTOF-SIMSを用いた。

3-2. 測定

NEXAFS分析は佐賀Light SourceのBL12にて実施した。NEXAFSスペクトルは試料電流測定による全電子収量法(TEY)および蛍光収量法(FY)により取得した。

4. 実験結果と考察

$\text{N-Ta}_2\text{O}_5$ の原子Nの吸収を示すNEXAFS測定結果を図1に示す。前回はチャージアップしてしまったためきれいに測定できなかったが(図1a)、今回は、サンプルサイズを小さくし、下の導電性膜ATOを剥き出した部位を作り導電性を確保することで、チャージアップが起こることなく測定が可能になった(図1b)。 TiO_2 においても、同様なサンプル作成法で、よりきれいに測定することが可能になった。その結果、錯体を連結・複合化することで、半導体由来のピークが僅かにシフトすることがわかった。

一方で、錯体由来の原子RuやReの吸収は、250-300eVの間に観測されるが、炭素の吸収と重なってしまったため測定ができなかった。そのため、半導体由来のピークで観測されたシフトが、錯体由来のピークでは確認ができなかった。半導体に錯体を連結・複合化したときの、電子状態変化が起きていることを断言するには、半導体側と錯体側の両方スペクトル情報が必要である。従って、今回の結果だけでは、半導体に錯体を連結することでそれぞれの電子状態が変化しているとは断言できない。

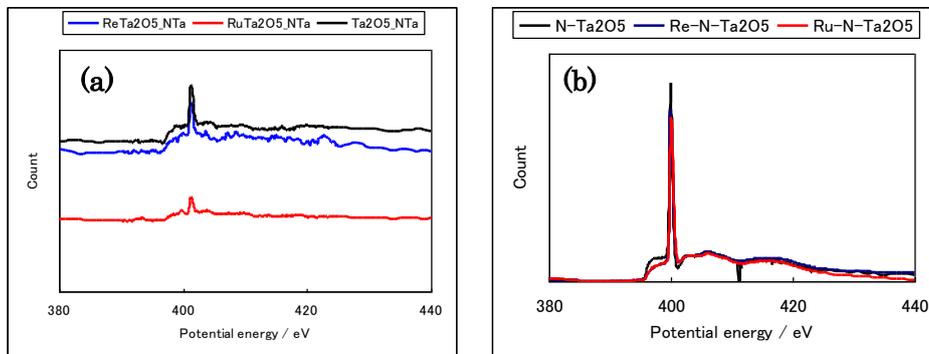


図1. $\text{N-Ta}_2\text{O}_5$ サンプルの NEXAFS 測定 (a) 前回の測定 (b) 今回の測定

(赤: Ru 錯体、青: Re 錯体、黒: 錯体無し)

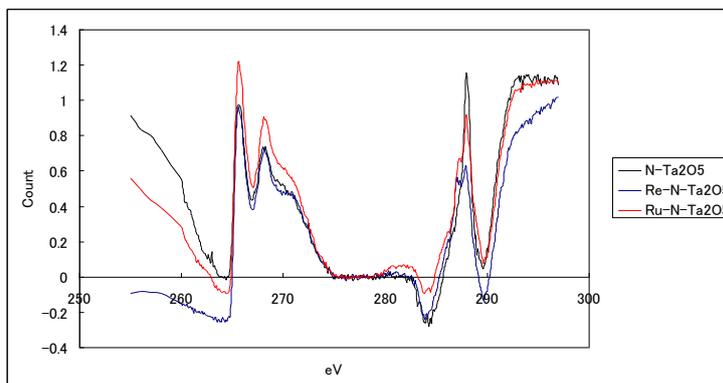


図2. $\text{N-Ta}_2\text{O}_5$ サンプルの NEXAFS 測定 (赤: Ru 錯体、青: Re 錯体、黒: 錯体無し)

5. 今後の課題

今回、サンプルの調整方法を工夫し、チャージアップの問題を解決した。その結果、ほとんどのスペクトルを測定することに成功した。しかし、錯体由来のピークに関しては観測できなかった。半導体に錯体を連結したときの、電子状態変化を観測するには、半導体側の情報だけではなく、錯体側の情報も必要である。今回使用した、中心金属に Ru や Re を含む錯体触媒の場合は、炭素の吸収と重なってしまう問題点があることがわかった。この課題は、中心金属を変更した錯体触媒を用いることで、解決できる可能性がある。以上のことを踏まえて、再現性の確認と再測定が必要と考えられる。

6. 論文発表状況・特許状況

特になし

7. 参考文献

- [1] a) H. Ishida, T. Terada, K. Tanaka, T. Tanaka, *Organometallics* **1990**, *6*, 181; b) K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 17.
c) B. Gholamkhash, H. Mametuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 2326; d) S. Sato, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 451.
[2] S. Sato, T. Morikawa, S. Saeki, T. Kajino, T. Motohiro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5101-5105.

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

光触媒／半導体／錯体／NEXAFS