

Si(111)表面上の有機分子層中に導入された種々の金属触媒による 水素発生および二酸化炭素還元反応

Various Metal Catalysts Incorporated within Molecular Layers on Si(111) Electrodes for Hydrogen Evolution and CO₂ Reduction

増田卓也^{1,*}

¹物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

Takuya MASUDA^{1,*}

¹National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

1 はじめに

シリコンをはじめとしたいくつかの半導体は、可視光を利用して光電気化学反応を進行させることが可能なバンド構造を持っている。しかし、これらの半導体電極は、電解質水溶液との界面において腐食が起こりやすいという致命的な問題を抱えている。加えて、二酸化炭素の還元や水の酸化といった多電子移動反応に対する活性が低いため、反応の進行に大きな過電圧を必要とする。金属触媒によって半導体表面を修飾し、光電気化学反応の高効率化を目指した研究は古くからおこなわれているが、金属-半導体が直接接触することによって、電子移動の妨げとなる Schottky 障壁や電荷再結合中心として働く表面準位の形成が大きな問題となっていた。

我々は、電子移動伝達種として機能するカチオン性分子、ビオロゲンによって水素終端化シリコン表面を修飾したのち、イオン交換反応によってビオロゲン分子層中にアニオン性金属錯体を導入するというアプローチで、金属-半導体の接触を防ぎ、半導体表面上に電子移動伝達種を介して金属触媒を固定することに成功した^[1]。このようにして作製したシリコン電極は、水溶液中での腐食に対して比較的安定であるうえ、高い効率で光電気化学反応を起こすことが可能である。白金錯体のほか、種々のアニオン性金属錯体を導入し、これらの電極を水素発生反応 (HER) および二酸化炭素還元反応 (CRR) に利用した結果、金-ビオロゲン修飾シリコン電極では CRR 活性が向上し、パラジウム-ビオロゲン修飾シリコン電極では HER および CRR 活性が向上した^[2]。このことは、『金電極は CRR に対して高い活性を示し、パラジウム電極は HER と CRR 両方に高い活性を示す』という過去の報告によく一致している。一方、興味深いことに、『白金電極は二酸化炭素飽和条件においても HER が優先的に進行する』という過去の報告に反し、白金-ビオロゲン修飾シリコン電極においては二酸化炭素飽和条件において CRR が HER より優先的に進行するという通常の白金とは異なる特異な選択性を得た^[2]。

本研究では、全反射蛍光 XAFS 測定によって、電気化学反応時における金属触媒の電子状態・局所構造を解析し、活性種 (錯体/微粒子) と反応活性・反応選択性の関係について議論することとした^[3-5]。

2 実験

溶液プロセスにより水素終端化 Si(111)表面を作製し、既報に従い、ビオロゲン分子層を構築した^[1]。続いて、ビオロゲン修飾 Si(111)表面を NaAuCl₄、K₂PtCl₄ および K₂PdCl₄ を含む水溶液中に浸漬することによって種々の金属を導入した (図 1)。

各金属を導入した Si(111)表面を PF および PF-AR に持参し、電気化学 HER および CRR 前後において Au L_m、Pt L_m および Pd K 吸収端を対象として全反射蛍光 XAFS 測定を行った。Au L_m および Pt L_m 吸収端は PF BL9A および 12C にて、Pd K 吸収端は PF-AR NW10A にて実施した。

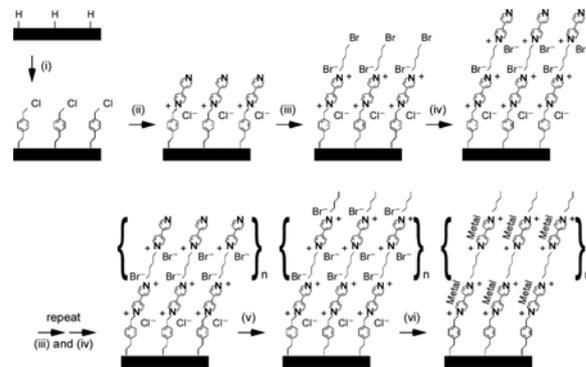


図 1 : ビオロゲンおよび金属触媒による表面修飾^[4]。

3 結果および考察

NaAuCl₄ 水溶液に浸漬したビオロゲン修飾 Si(111)表面の Au L_m吸収端 XANES および EXAFS を図 2 に示す。NaAuCl₄ 水溶液に浸漬した直後 (図 2 (a)) における XANES および EXAFS は、参照試料として示した NaAuCl₄ ペレットとは大きく異なり、Au 箔とよく似た形状をしていることより、金錯体は金属導入時に自発的に還元され、既に粒子化しているものと考えられる。フーリエ変換のカーブフィッティングより見積もられた Au-Au 結合数から考えて、2 nm 以下程度の微粒子が形成されている。HER 後 (図 2 (b)) においてもほぼ同様の構造をしており、HER および CRR への触媒活性種は金微粒子であることが示された。

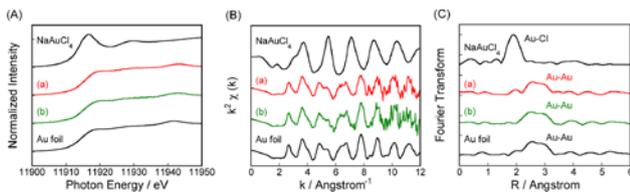


図2 : NaAuCl_4 水溶液に浸漬したビオロゲン修飾 Si(111)表面の Au L_{III} 吸収端(A)XANES、(B)EXAFS および(C)フーリエ変換^[4]. (a)反応前、(b) アルゴン飽和硫酸ナトリウム水溶液中において-0.8 Vで30分保持(HER).

K_2PdCl_4 水溶液に浸漬したビオロゲン修飾 Si(111)表面の Pd K 吸収端 XANES および EXAFS を図3に示す。 K_2PdCl_4 水溶液に浸漬した直後 (図3(a)) における XANES および EXAFS は、参照試料として示した K_2PdCl_4 ペレットとよく似た形状をしており、パラジウム錯体は錯体の構造を維持したまま分子層中に導入されているものと考えられる。

HER (図3(b)) および CRR (図3(c)) 後においては、EXAFS 振動周期に顕著な変化が見られ、Pd 箔と同様の成分が観察される。また、フーリエ変換には Pd-Pd 結合に由来するピークが明確に観察されることより、導入されたパラジウム錯体は HER および CRR 中に還元され、粒子化することが示された。カーブフィッティングより見積もられた Pd-Pd 結合数から考えて、2 nm 以下程度の微粒子が形成しており、パラジウム錯体と微粒子の両方が HER および CRR への触媒活性種として寄与していることが示された。

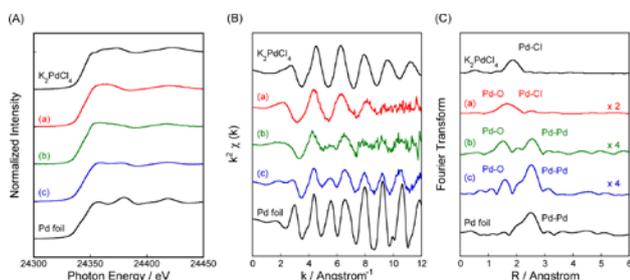


図3 : K_2PdCl_4 水溶液に浸漬したビオロゲン修飾 Si(111)表面の Pd K 吸収端(A)XANES、(B)EXAFS および(C)フーリエ変換^[4]. (a)反応前、(b)アルゴン飽和 (HER) および(c)二酸化炭素飽和 (CRR) 硫酸ナトリウム水溶液中において-0.8 Vで30分保持。

K_2PtCl_4 水溶液に浸漬したビオロゲン修飾 Si(111)表面の Pt L_{III} 吸収端 XANES および EXAFS を図4に示す。 K_2PtCl_4 水溶液に浸漬した直後 (図4(a)) における XANES および EXAFS は、参照試料として示した K_2PtCl_4 ペレットとよく似た形状をしており、白金錯体は錯体の構造を維持したまま分子層中に導入されているものと考えられる。

HER (図4(b)) および CRR (図4(c)) 後において、EXAFS 振動周期に変化が見られるが、Pt 箔と

は全く異なっており、フーリエ変換にも Pt-Pt 結合に由来するピークはまったく観察されない。FEFF によるシミュレーションを行った結果、 PtCl_4^{2-} は配位子が水あるいは OH 基などの酸素種によって置換されていることが明らかとなった。つまり、導入された白金錯体は配位子置換を受けるものの、還元・粒子化されることなく、分子触媒として HER および CRR 活性を示していることが明らかとなった。

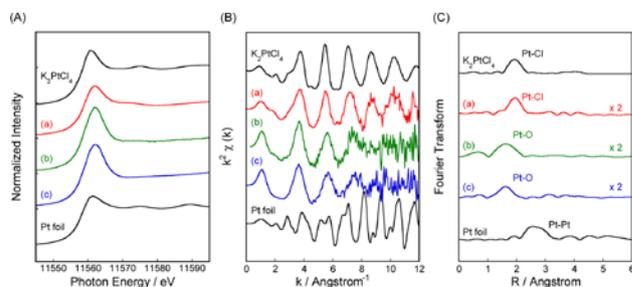


図4 : K_2PtCl_4 水溶液に浸漬したビオロゲン修飾 Si(111)表面の Pt L_{III} 吸収端(A)XANES、(B)EXAFS および(C)フーリエ変換^[4]. (a)反応前、(b)アルゴン飽和 (HER) および(c)二酸化炭素飽和 (CRR) 硫酸ナトリウム水溶液中において-0.8 Vで30分保持。

4 まとめ

以上、金およびパラジウムを導入したビオロゲン修飾 Si(111)電極においては、HER および CRR 中に錯体のすべてあるいは一部が還元され、少なくとも一部が微粒子触媒として機能していることが明らかとなった。このことは、これらの触媒が HER および CRR に対して、金電極およびパラジウム電極と同様の反応選択性を示していることとよく一致している。一方、白金を導入したビオロゲン修飾 Si(111)電極では、白金は粒子化せず、分子触媒として機能していることが証明された。冒頭で述べた通り、白金-ビオロゲン修飾 Si(111)電極は通常の白金電極とは異なる HER/CRR 反応選択性を示すが、この起源は導入された白金錯体が分子触媒として異なるメカニズムを経て反応を進行させるためではないかと考えられる。

参考文献

- [1] T. Masuda, K. Shimazu, K. Uosaki, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 10923-10930.
- [2] Y. Sun, T. Masuda, K. Uosaki, Chem. Lett., 2012, 41, 328-330.
- [3] T. Masuda, H. Fukumitsu, S. Takakusagi, W.J. Chun, T. Kondo, K. Asakura, K. Uosaki, Adv. Mater. 2012, 24, 268.
- [4] T. Masuda, Y. Sun, H. Fukumitsu, H. Uehara, S. Takakusagi, W.-J. Chun, T. Kondo, K. Asakura, K. Uosaki, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 16200.
- [5] T. Masuda, K. Uosaki, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. in press.

* MASUDA.Takuya@nims.go.jp