

# Si(111)表面上の有機分子層に固定された 白金種の XAFS 構造解析

## XAFS Study of Pt Immobilized to Organic Molecular Layer on Si(111) Surface

増田卓也<sup>1</sup>、福満仁志<sup>1, 2</sup>、高草木達<sup>2</sup>、近藤敏啓<sup>3</sup>、田旺帝<sup>4</sup>、  
朝倉清高<sup>2</sup>、魚崎浩平<sup>1, 2</sup>

1物質・材料研究機構、2北海道大学、3お茶の水女子大学、  
4国際基督教大学

【緒言】我々はこれまで、多電子プロセス触媒として白金、電子伝達基としてビオロゲンを含む有機／無機複合分子層をシリコン電極上に構築し、高効率な光電気化学的水素発生反応に成功している<sup>1,2</sup>。光誘起物質変換システムのさらなる高効率化を図るためには、実際に機能している触媒の幾何的・電子的構造を理解することが重要である。本研究では、水素発生反応中における白金触媒の電子状態や局所構造を全反射蛍光 XAFS 法によって決定した。

【実験】水素終端化シリコン電極表面上に熱および光化学反応で有機分子層を構築し、塩化白金錯体( $K_2PtCl_4$ )水溶液に浸漬することで、白金を分子層に固定した。電解質水溶液中において種々の電位に保持し、全反射蛍光 XAFS 測定(Pt L3 吸収端)を行った。

【結果】大気中および水溶液中において、ホワイトライン強度の増加、Pt-Cl 混成ピークの消失、EXAFS 振動周期の変化が観察された。このことは  $PtCl_4^{2-}$  錯体において Cl の OH への置換反応が起こっていることを示している。このシリコン表面を水素化ホウ素ナトリウム水溶液に浸漬すると、Pt の還元を示すホワイトライン強度の減少と Pt-Pt 結合に対応する振動周期の変化が観察された。つまり、錯体が還元され、直径 1 nm 程度の微粒子が形成したことを示している。一方で、白金錯体の酸化還元電位より十分負電位に長時間保持しても、XANES、EXAFS はともに錯体の特徴を維持している。これらのことは、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを用いた場合と比較して、電気化学的に還元するほうがより小さな微粒子が形成する、あるいは還元が起らずに錯体状態で存在することを示している。このように、本系は 1 nm よりもはるかに小さな微粒子、あるいは錯体が触媒として機能している、原子利用効率の高いシステムであることが示された。

【参考文献】 1. H. Fukumitsu, T. Masuda, D. Qu, Y. Waki, H. Noguchi, K. Shimazu, K. Uosaki, *Chem. Lett.*, 39, 768-770 (2010). 2. T. Masuda, K. Shimazu, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C*, 112, 10923-10930 (2008).