

有機分子層中にナノ構造制御分散された白金分子触媒の その場 XAFS 構造評価

In Situ XAFS Study of Pt Molecular Catalyst Confined Within an Organic Molecular Layer on a Si(111) Electrode

増田卓也¹、福満仁志¹、高草木達²、田旺帝³、近藤敏啓⁴、朝倉清高²、
魚崎浩平^{1, 2}

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

半導体／溶液界面における電子移動反応の理解は、太陽光を利用したエネルギー・物質変換システムの構築を目指すうえで非常に重要である。太陽光を吸収するのに適したバンドギャップを持つ半導体は数多く存在するが、1. 溶液との界面において容易に腐食・溶解する、2. 水素発生反応や水酸化反応といった有用反応への触媒活性が低いといった問題がある。このため、これらの有用反応を安定かつ高効率に進行させるためには、半導体表面への保護膜の形成と多電子反応触媒の担持が必要である。

最近、われわれのグループでは、熱、光化学およびイオン交換反応を駆使して白金-ビオロゲン分子層修飾シリコン電極 (Pt-V⁺⁺-Si(111)) を作成し、非常に高い効率で光電気化学的水素発生反応を進行させることに成功した¹。本研究では、電気化学条件下における Pt-V⁺⁺-Si(111)電極について、Pt L₃ 吸収端全反射蛍光 XAFS 測定を行い、分子層中に導入された白金錯体の電子状態と局所構造を水素発生反応が起こるその場で評価した²。

分子層中に導入された直後の塩化白金錯体の XANES、EXAFS は、ともに K₂PtCl₄ と類似した形状であった。電位を負電位側に走査すると、XANES のホワイトライン強度が増加するとともに、EXAFS 振動周期が次第に短くなった。これは、配位子が Cl⁻ (Pt-Cl: 2.31 Å) から OH⁻あるいは H₂O (Pt-O: 2.01 Å) に徐々に置換されていることを示している。

水素発生反応が起こる -0.8 V では、ホワイトライン強度が減少し、白金がより還元された状態に (すなわち金属的に) なったことが示唆されるが、EXAFS 振動に Pt-Pt 結合は見えなかった。このことは分子層中に導入された白金錯体は、水素発生反応中においても凝集・粒子化せず、単分子触媒として働いていることを示している。

1. T. Masuda, K. Shimazu, K. Uosaki, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 10923.

2. T. Masuda, H. Fukumitsu, S. Takakusagi, W.-J. Chun, T. Kondo, K. Asakura, K. Uosaki, Advanced Materials, 2012, 24, 268.