

白金種を担持したメソポーラス有機シリカを用いた 光触媒的水素生成機構の解明

Elucidation of the Mechanisms of Photocatalytic Hydrogen Evolution Using Platinum Species-supported Periodic Mesoporous Organosilica

猪飼 正道^a, 前川 佳史^a, 原 賢二^b, 後藤 康友^a, 稲垣 伸二^a
Masamichi Ikai^a, Yoshifumi Maegawa^a, Kenji Hara^b, Yasutomo Goto^a, Shinji Inagaki^a

^a(株)豊田中央研究所, ^b北海道大学

^aToyota Central R&D Laboratories, Inc., ^bHokkaido University

均一溶液系とは異なる特異な水素生成機構解明のため、ルテニウム錯体を固定化後に白金種を担持したビピリジン架橋メソポーラス有機シリカ(BPy-PMO)の XAFS 測定を行い、白金種の局所構造解析を行った。高効率に水素生成する系において白金錯体と白金金属の共存が確認されたが、PMO 表面における白金錯体同士の Pt-Pt 金属原子間相互作用や、白金の複核錯体等の形成はないことが分かった。

キーワード： 白金、メソポーラス有機シリカ、錯体、XAFS、光触媒

背景と研究目的：

ビピリジン基を骨格に有するメソポーラス有機シリカ(BPy-PMO)の細孔表面にルテニウム錯体(光増感色素)を固定化し、それに Pt 種(触媒)を担持した Pt/Ru-BPy-PMO に可視光を照射すると、水の還元反応により水素が生成する[1]。重要な特徴は、従来の均一溶液系触媒とは異なり、電子リレー分子であるメチルビオロゲンを全く加えることなく水素生成できる点である。それゆえ、PMO を用いた系では均一溶液系とは異なる水素生成機構が存在すると考えられる。この反応機構を解明することで、均一溶液系よりも高効率な光触媒系を構築できる可能性がある。

最近我々は、発光スペクトルの結果から PMO に担持した白金種が白金粒子ではなく、白金錯体を形成することを見出した。しかし、その発光波長は均一系白金錯体とは異なるため、PMO の固体表面に特有な新規構造の白金錯体(例えば、多核錯体)が形成されている可能性がある。その構造と反応活性との関係を調べることで、活性の起源の特定が可能となる。そこで、本利用課題において、種々の白金原料を用いて形成した PMO 上の白金種の XAFS 測定を行い、白金錯体を含めた白金種の構造特定を行うことにより、光触媒的水素生成機構の解明を目指した。

実験：

2つの異なる Pt 原料((a) *cis*-Pt(DMSO)₂Cl₂ 又は (b) K₂PtCl₄)を用いて BPy-PMO 細孔表面に白金種を担持した試料((A)細孔表面に Ru 錯体を固定化後に Pt 種を担持した Pt/Ru-BPy-PMO、及び(B)細孔表面に Pt 種のみを担持した Pt/BPy-PMO)を作製し、それらの Pt L_{III}端 XAFS 測定・解析を行った。モデル錯体(Pt(bpy)Cl₂)、Pt 金属(foil)、PtO₂についても同様に XAFS 測定・解析を行い、スペクトル比較・解析をすることで局所構造に関する情報を得た。

SPring-8 のビームライン BL14B2 において、Si(311)二結晶分光器で単色化された X 線を用い、透過法にて Pt L_{III}端(11.6 keV)XAFS 測定を行った。試料測定は室温(300 K)及び 30 K で行った。Extended X-ray absorption fine structure(EXAFS)スペクトルのデータ処理は Athena を用いて行った。EXAFS 振動 $\chi(k)$ に k^3 の重みをかけ、 $3 \text{ \AA}^{-1} < k < 15 \text{ \AA}^{-1}$ の領域においてフーリエ変換し、動径分布関数を得た。

結果および考察：

図 1 に Pt/Ru-BPy-PMO、Pt/BPy-PMO、モデル Pt 錯体(Pt(bpy)Cl₂)、Pt foil、PtO₂ の XANES スペクトル(室温にて測定)を示す。Pt/Ru-BPy-PMO 及び Pt/BPy-PMO のいずれもモデル Pt 錯体(Pt(bpy)Cl₂)とほぼ同じ位置(約 11563 eV)にピークがあることから、いずれも細孔表面に主に 2 価の

Pt 種が存在することが示唆された。

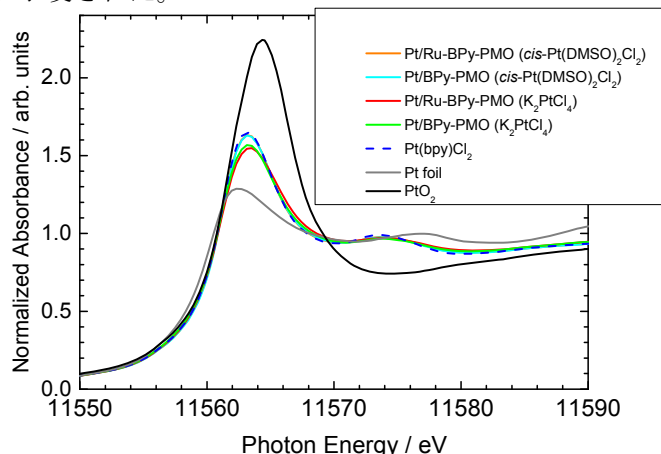


図 1. Pt L_{III} 端 XANES スペクトル

図 2(a)に、Pt 原料(a) $cis\text{-Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ を用いて PMO 細孔表面に Pt 種を形成した Pt/Ru-BPy-PMO、及び Pt/BPy-PMO のフーリエ変換後の EXAFS スペクトル(室温測定)を示す。いずれの系においても、 1.6 \AA 付近に Pt-N 結合由来のピーク、約 2.0 \AA に Pt-Cl 結合由来のピークが観察された。それらのピーク強度も含めて、モデル Pt 錯体($\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2$)に非常に類似していることから、PMO 細孔表面には細孔壁のピピリジン基を配位子とした $\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ がほぼ 100%形成されていることが分かった。

Pt 原料(b)から Pt 種を形成した場合、フーリエ変換後の EXAFS スペクトルは(A)、(B)いずれの系においても 1.6 \AA 付近の Pt-N 結合由来のピーク、約 2.0 \AA の Pt-Cl 結合由来のピークの他に、約 2.7 \AA に新たなピーク(Pt-Pt 結合由来)が現れることから、 $\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ と Pt 金属の共存が示唆された(図 2(b))。

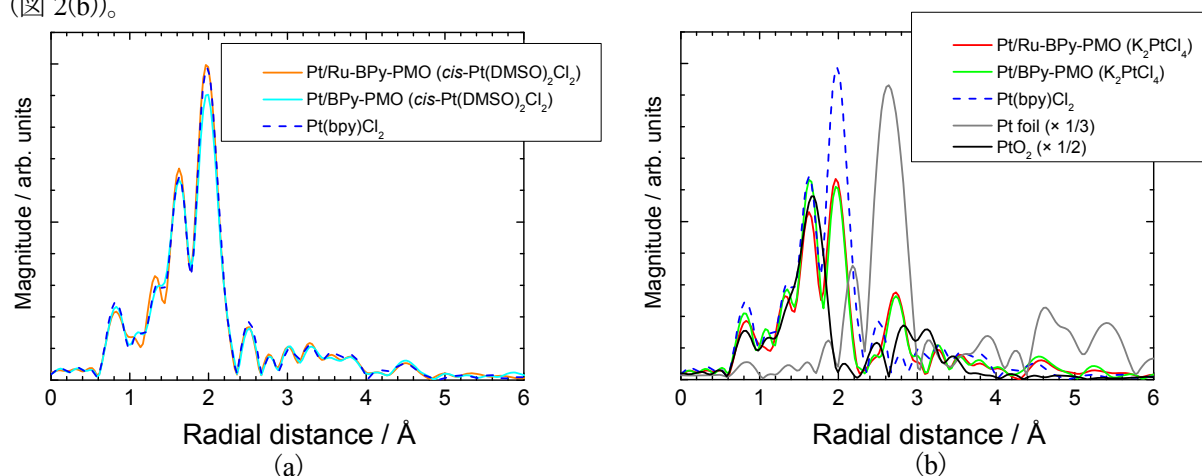


図 2. Pt L_{III} 端 EXAFS スペクトルをフーリエ変換して得られた動径分布関数
(a) Pt 種は $cis\text{-Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ から形成 (b) Pt 種は K_2PtCl_4 から形成

一方で、文献[2]等で示されている約 3.5 \AA における明確なピークはないため、少なくとも基底状態においては PMO 骨格における Pt 錯体同士の Pt-Pt 金属原子間相互作用や、Pt の複核錯体等の形成はほとんどないと推定される。Pt(bpy)Cl₂ と Pt foil のスペクトルの線形結合により(A)、(B)の系の XANES スペクトルのフィッティングを行ったところ、Pt 金属が約 16%含まれると見積もられた。Pt 原料(a)から Pt 種を形成した場合と比較し、Pt 原料(b)から形成した(A)、(B)の系の水素生成量が大幅に向上するため、Pt 錯体と Pt 金属(約 16%)の共存が高効率水素生成に重要であると考えられる。

参考文献：

- [1] M. Waki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4003 (2014).
[2] T. Zhou et al., *Energy Environ. Sci.*, **6**, 3229 (2013).