

メソポーラス有機シリカに金属触媒と光増感部位を固定化した光触媒的 水素生成反応場の XAFS 構造解析

XAFS Analysis on Local Structure for Photocatalysis Hydrogen Evolution System of Periodic Mesoporous Organosilica Immobilizing Catalyst and Photosensitizer

脇 稔, 前川 佳史, 猪飼 正道, 稲垣 伸二
Minoru Waki, Yoshifumi Maegawa, Masamichi Ikai, Shinji Inagaki

(株)豊田中央研究所
Toyota Central R&D Laboratories, Inc.

ビピリジン骨格有機基としたメソポーラス有機シリカ(BPy-PMO)の細孔表面上にレニウム錯体、ルテニウム錯体を担持した。これらの錯体の Re L_{III} 端および Ru K 端 EXAFS 解析から、細孔表面上においても金属錯体がモデル錯体と同様の局所構造を有していることがわかった。PMO 細孔表面を利用することで複数の金属錯体を同時に形成・集積化できることを明らかにできた。

キーワード： メソポーラス有機シリカ、EXAFS、光触媒、レニウム錯体、ルテニウム錯体

背景と研究目的：

現代社会の抱える、環境・資源・エネルギー問題を解決するため、太陽光を利用した再生可能エネルギーの開発は、今世紀の最も重要なテーマの一つである。その観点から、光触媒を用いた二酸化炭素の資源化を目指した研究は、人工光合成系を構築する上で特に注力されている分野である。レニウム(I)錯体を中心に均一溶液系において広く研究が進められてきたが、実用化や金属錯体の耐久化を見据え、その研究領域は均一系から不均一系触媒へと推移してきている。

メソポーラス有機シリカ(PMO)は、均一メソ細孔、高比表面積、大細孔容量など、多孔質材料としての優れた構造特性を有しており、触媒担体としての応用利用が期待できる。細孔骨格は有機基とシリカから構成されており、有機基を適切に選択することで、様々な機能を細孔壁中に付与できる。近年、我々は、ビピリジン(BPy)を架橋有機基とした PMO の合成に成功しており、[1]これを担体とした触媒系の構築に取り組んでいる。PMO 細孔表面上に規則配列している BPy 基は、配位子として機能し、細孔表面上に様々な金属錯体を固定化できる。たとえば、CO₂ 還元触媒であるレニウム錯体(Re(CO)₃(bpy)Cl)や水素生成触媒となる白金触媒(Pt(bpy)Cl₂)、光増感剤として知られるルテニウム錯体(Ru(bpy)₃Cl₂)などを細孔内部で形成させることができています。均一系光触媒分野における先行研究において、光増感剤と CO₂ 還元触媒や水素生成触媒の連動した超分子型光触媒は高い触媒活性を示すことが明らかにされている。そこで、我々は、BPy-PMO 表面上にこれらの異種金属錯体(光増感剤+触媒)を集積させ、超分子型に類似した固体光触媒系の構築を目指した。

実験：

BPy-PMO の細孔表面にルテニウムおよびレニウム錯体を固定化した Re/Ru-BPy-PMO の Re L_{III} 端および Ru K 端 XAFS 測定を行った。モデル錯体として Re(bpy)(CO)₃Cl、Ru(bpy)₃Cl₂、リファレンスとして ReO₂、Ru 粉末を用いた(図 1)。

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(室温)にて Re L_{III} 端(10.5 keV)、Ru K 端(22.1 keV)XAFS 測定を行った。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。解析ソフトウェア Artemis を用いて、FEFF6 コードを使って非線形最小二乗法により EXAFS 関数(R 空間)のカーブフィッティングを行った。

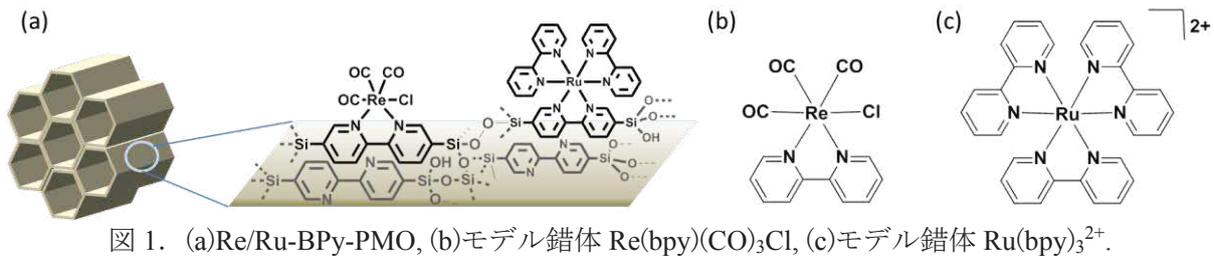


図 1. (a)Re/Ru-BPy-PMO, (b)モデル錯体 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$, (c)モデル錯体 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$.

結果および考察：

(1) XANES スペクトル

Re/Ru-BPy-PMO の Re L_{III} 端 XANES スペクトルは、モデル Re 錯体に対してスペクトル形状、ピーク位置、ピーク強度ともに高い類似性を示した(図 2(a)). Re 錯体の配位構造の対称性、中心金属の価数が、モデル錯体に類似していると言える。同様に、Ru K 端 XANES スペクトルにおいても(図 2(b))、モデル Ru 錯体との類似性を確認できた。Ru 錯体の配位構造における対称性および価数はモデル錯体と同様であることがわかった。

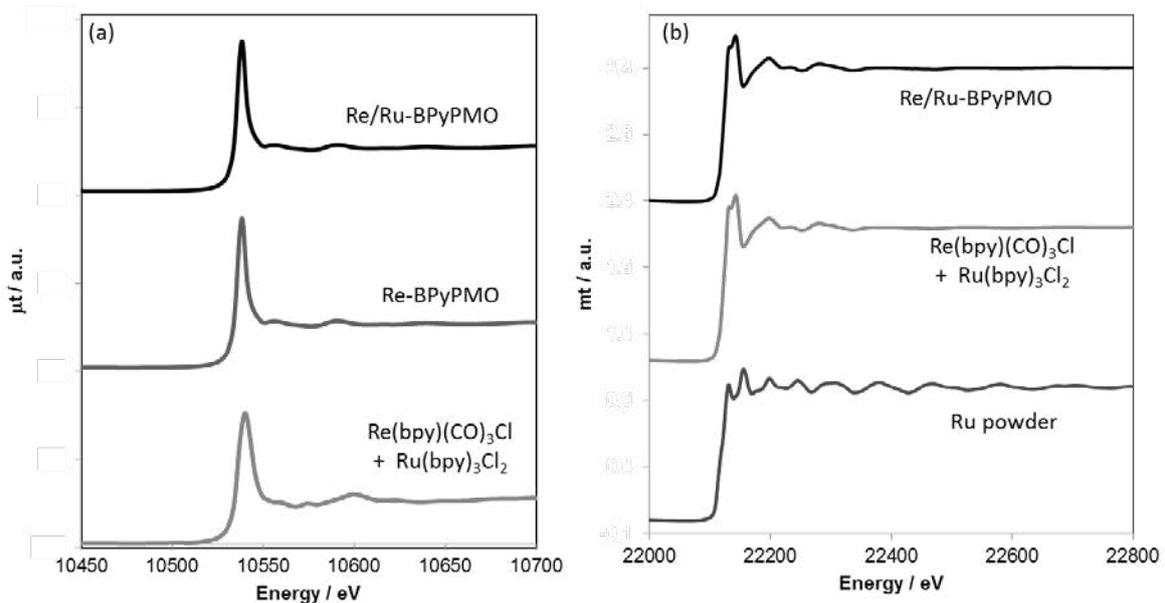


図 2. Re/Ru-BPy-PMO の(a)Re L_{III} 端および(b)Ru K 端 XANES スペクトル.

(2) フーリエ変換後の EXAFS スペクトル

図 3 に、モデル Re 錯体の EXAFS カーブフィッティングを示した。第一配位圏元素(C, N, Cl)に加えて、第二配位圏のカルボニル酸素、そしてカルボニル炭素の 3 回散乱の寄与を含めて解析を行うことで、良好なフィッティング結果が得られた。ここで得られた各パラメータ(表 1)を基にして、PMO 細孔表面上に形成した Re 錯体についてカーブフィッティングを行い、その局所構造に関する解析を行った。フィッティングにおいて、 ΔE とデバイ・ワラー因子(σ^2)を固定パラメータ、配位数(CN)、結合距離(Distance)を自由パラメータとして実施した。

Re/Ru-BPy-PMO のフィッティング結果を図 4 および表 2 に示した。良好なフィッティングが得られ、その時の配位数、結合距離ともにモデル錯体とほとんど同じ値であった。局所構造においても PMO 細孔表面上の Re 錯体は、モデル錯体と同様の配位構造である可能性が極めて高いことがわかった。

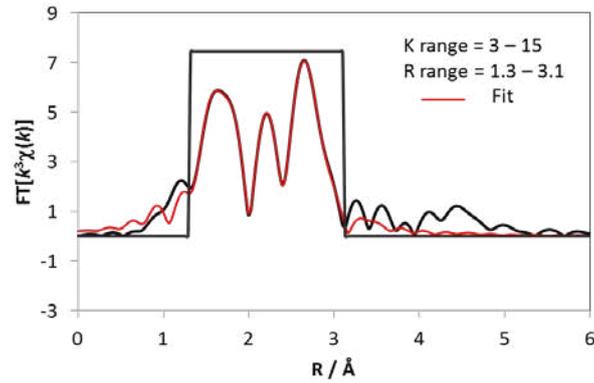


図 3. モデル Re 錯体の EXAFS カーブフィッティング.

表 1. モデル Re 錯体の EXAFS カーブフィッティングパラメータ.

	CN	Distance (Å)	ΔE (eV)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$
Re-C	2.79±1.428	1.921	7.917±5.053	0.0028±0.0037
Re-N	2.15±4.310	2.141	-0.814±6.115	0.0028±0.0121
Re-Cl	1.03±2.152	2.531	21.472±5.092	0.0046±0.0121
Re-O	2.84±1.413	3.065	1.648±3.018	0.0025±0.0022
Re-C (3 回散乱)	3.45±14.45	3.284	3.980±13.73	0.0016±0.0558

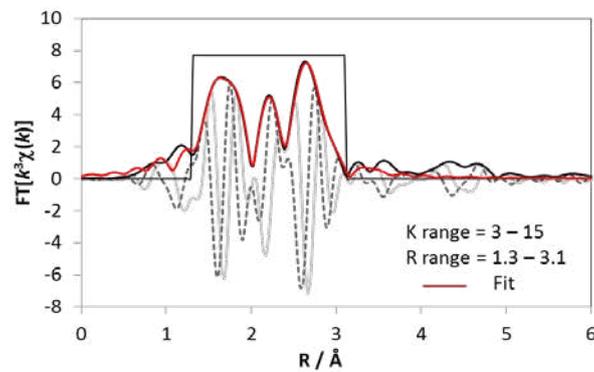


図 4. Re/Ru-BPy-PMO の EXAFS カーブフィッティング.

表 2. Re/Ru-BPy-PMO の EXAFS カーブフィッティングパラメータ.

	CN	Distance (Å)	ΔE (eV)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$
Re-C3	3.05±0.228	1.929±0.004	7.917 (fix)	0.0028 (fix)
Re-N2	2.46±0.004	2.145±0.006	-0.814 (fix)	0.0028 (fix)
Re-Cl	0.997±0.124	2.531±0.007	21.472 (fix)	0.0046 (fix)
Re-O	2.83±0.170	3.064±0.003	1.648 (fix)	0.0025 (fix)
Re-C (3 回散乱)	3.70±0.976	3.300±0.026	3.980 (fix)	0.0016 (fix)

以上の結果から、PMO 細孔表面に固定化した Re 錯体は、いずれもモデル Re 錯体に類似した配位環境を有していた。細孔表面上に Ru 錯体が共存する状況においても、その影響を受けることなく、Re 錯体が形成できることがわかった。PMO 細孔表面での BPy の規則配列による金属錯体の集積化可能であることを示しており、精密な分子設計による固体表面上での超分子型光触媒系を構築できる可能性がある。

今後の課題：

今回、レニウム錯体とルテニウム錯体に焦点を当てて、金属錯体の構造解析を行った。一方で、これらの錯体に限らず、様々な金属錯体による触媒系の構築が期待できる。高機能性の固体触媒系の構築には、高精度な金属錯体構造解析が必要であり、XAFS 解析は、そのための強力な手法の一つとして大いに活用できる。今後も、様々な固体触媒系構築を開発する上で、XAFS 解析法の理解を深め、的確に利用していく必要がある。

参考文献：

[1] M. Waki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4003 (2014).