

(様式第4号)

## NEXAFS による半導体-錯体複合型光触媒の電子構造分析 Analysis of semiconductor-Matal-complex-catalyst using NEXAFS

佐藤俊介・高橋直子・野崎 洋・森川健志

Shunsuke SATO, Naoko TAKAHASHI, Hiroshi NOZAKI, Takeshi MORIKAWA

豊田中央研究所

Toyota Central R&D Lab., Inc.

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

### 1. 概要

半導体-錯体複合触媒の NEXAFS 測定を行った。その結果、錯体を半導体に連結・複合化した場合、Ti など一部のスペクトルに差異が見られた。しかし、測定不可サンプルも存在したため、系統的な判断はまだできない。再測定が必要である。

#### (English)

Analysis of Semiconductor-Matal-complex-catalyst was carried out by NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) measurements. The Ti peak spectra were detected in the  $TiO_2$ -Metal-complex-catalyst different from  $TiO_2$  spectrum. However, should be measure again because any Semiconductor-Matal-complex-catalysts could not measure by NEXAFS.

### 2. 背景と研究目的：

太陽光エネルギーと水を用いて  $CO_2$  を還元する技術の開発は、エネルギーの創製および  $CO_2$  排出問題の解決にむけて重要である。錯体触媒は、高い生成物選択性および効率を持って  $CO_2$  を光還元することが報告されている。また、単体ではほとんど光触媒活性を示さないものでも、光増感色素と組み合わせることにより、高い  $CO_2$  還元能を示すことが報告されている<sup>[1]</sup>。しかし、いずれの場合も反応を進行させるためには、電子供与剤が必要である。

そこで弊社は、最終的な目標として水を電子供与剤とするために半導体光触媒を光増感部位として、金属錯体を触媒部位として組み合わせることにより選択的かつ高効率な  $CO_2$  還元反応を駆動させることに成功した。

弊社で開発した半導体-錯体複合触媒型の  $CO_2$  還元光触媒において、アンカー配位子を用いて半導体に錯体を連結・複合化すると、触媒性能が向上する<sup>[2]</sup>。ただし、連結したときの触媒の電子状態変化についてはわかっていない。これが触媒反応活性に対してどれだけ寄与しているか検討することは、今後の開発において重要である。NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) 測定は、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 測定に比べて、僅かな電子状態の違いを区別できる可能性がある。この測定法を用いて、半導体に錯体を連結・複合化したときの、電子状態変化が捉えられるか検討する。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

#### 3-1. 試料

半導体は酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) および窒素ドープ酸化タンタル ( $\text{N-Ta}_2\text{O}_5$ ) のスパッタ膜を用いた。錯体触媒は $[\text{Re}(\text{dcbpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  ( $\text{dcbpy} = 2,2'$ -Bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid) および $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ を用い、アンカー部位 $\text{dcbpy}$ で半導体と連結・複合化する。連結・複合化は、錯体を $\text{MeOH}$ に溶解させた溶液に、半導体スパッタ膜を入れて、1晩放置させて行った。錯体の連結の確認は、XPSおよびTOF-SIMSを用いた。

#### 3-2. 測定

NEXAFS分析は佐賀Light SourceのBL12にて実施した。NEXAFSスペクトルは試料電流測定による全電子収量法(TEY)および蛍光収量法(FY)により取得した。

### 4. 実験結果と考察

$\text{TiO}_2$ の原子Tiの吸収を示すNEXAFS測定結果を図1に示す。 $\text{TiO}_2$ 表面の錯体の有無ならびに錯体の種類によって、460 eV付近に観測された2本のピーク強度比が変化することがわかった。この結果から、両者の電子状態の違いを反映していると推察できる。一方、半導体に $\text{N-Ta}_2\text{O}_5$ を用いた場合、サンプルへの電子蓄積(チャージアップ)が起きたため、得られたスペクトルが不明瞭となり、評価不能であった(図2)。

NEXAFSにより、錯体の有無ならびに錯体の種類による電子状態の変化を捉えることができた。しかし、サンプル比較数が少なく、明確な断言はできない。

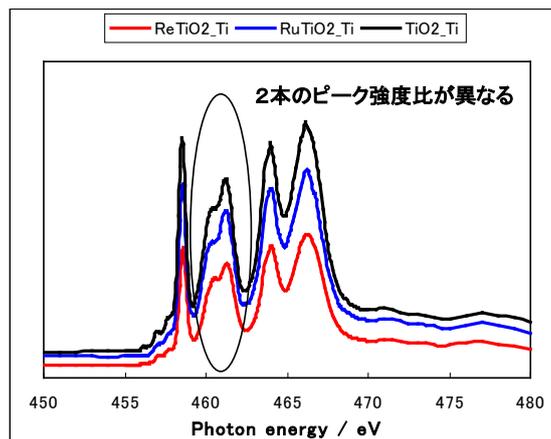


図1.  $\text{TiO}_2$  サンプルの NEXAFS 測定 (赤:Re 錯体、青:Ru 錯体、黒:錯体無し)

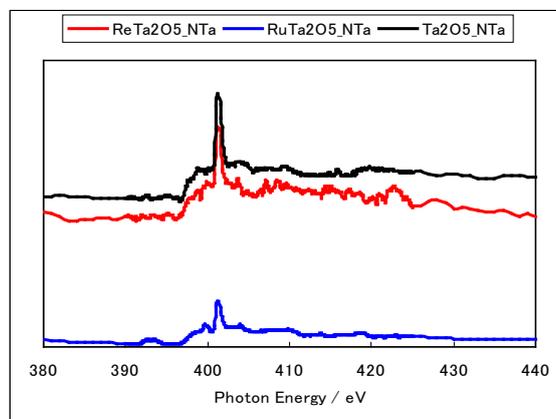


図2.  $\text{N-Ta}_2\text{O}_5$  サンプルの NEXAFS 測定 (赤:Re 錯体、青:Ru 錯体、黒:錯体無し)

## 5. 今後の課題

今回、半導体-錯体複合触媒の NEXAFS 測定を行ったが、錯体の連結有り・無しのスเปクトルの差異が小さく、リファレンスの測定が非常に重要であることがわかった。しかし、リファレンス測定において、チャージアップを防ぐために使用したカーボンテープのピーク強く検出され、正確な測定ができなかった。そのため、現段階では、今回得られたスเปクトルの差異から、錯体を連結したことによる電子状態の変化があるとは明確には言えない。また、半導体に N-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を用いたサンプルの測定が、電子の蓄積のためうまく測定できなかった。そのため、サンプルの比較数が少ない事も大きな問題である。サンプルの調整方法を工夫し、再測定が必要である。

## 6. 論文発表状況・特許状況

特になし

## 7. 参考文献

- [1] a) H. Ishida, T. Terada, K. Tanaka, T. Tanaka, *Organometallics* **1990**, *6*, 181; b) K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 17.
- c) B. Gholamkhash, H. Mametuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 2326; d) S. Sato, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 451.
- [2] S. Sato, T. Morikawa, S. Saeki, T. Kajino, T. Motohiro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5101-5105.

## 8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

光触媒／半導体／錯体／NEXAFS