

## 有機シリカナノチューブ上での光触媒反応場構築と XAFS による 表面構造解析

### Construction of Photocatalyst on Organosilica Nanotube and Analysis on Local Structure of Metal Complexes on Solid Surface

脇 稔, 前川 佳史, 猪飼 正道, 石川 理史, 氷見 山幹基, 稲垣 伸二  
Minoru Waki, Yoshifumi Maegawa, Masamichi Ikai, Satoshi Ishikawa, Tomoki Himiyama, 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有機シリカナノチューブ(BPy-NT)を固定化担体としてレニウム錯体(Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl)およびルテニウム錯体(Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>)を担持した。これらの Re L<sub>III</sub> 端および Ru K 端 EXAFS 解析から、BPy-NT 表面上におけるそれぞれの金属錯体が、対応する均一系モデル錯体と同様の局所構造を有することを明らかにした。

キーワード： 有機シリカナノチューブ、EXAFS、光触媒、レニウム触媒、ルテニウム錯体

#### 背景と研究目的：

自動車や工場からの排ガスや、生物の生命活動によって生産される二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)は、地球温暖化の原因のひとつと言われており、その排出の低減が求められている。植物の光合成システムに習った、太陽光エネルギー利用による CO<sub>2</sub> の資源化は、環境・資源・エネルギー問題の観点から注目されている。これを受けて、効率的な CO<sub>2</sub> 還元光触媒の開発が、人工光合成を構築する上で特に重要視されている。レニウム(Re)(I) 錯体に代表される CO<sub>2</sub> 還元光触媒は、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、大細孔容量などの特長を有する多孔質材料で、触媒担体としての応用利用が期待されている。これまでに、我々は金属錯体の配位子として広く利用されているビピリジン(BPy)基を骨格に導入した PMO の合成に成功した [1]。光増感機能に優れたルテニウム(Ru)錯体や CO<sub>2</sub> 還元光触媒として知られる Re 錯体を固定することで、PMO 表面上に効率的な光触媒系の構築を可能にした [2]。一方、我々は、1 次元ナノチャンネル構造を有する有機シリカナノチューブ(NT)の合成にも成功している [3]。チャンネル壁は、フェニル基および BPy 基から構成されており、BPy-PMO 同様に NT 表面上で BPy を配位子とした金属錯体の形成が可能である。多孔材料と異なり、NT では、チャンネルが独立し、小さな粒子形状に基づく良好な溶媒分散性から、触媒担体としての物理性能は PMO をしのぐ可能性を持つ。有機シリカ NT を利用することで、高効率な光触媒系の構築が期待できる。

今回、NT 細孔表面上に Re 錯体および Ru 錯体を固定化し、CO<sub>2</sub> 還元固体光触媒とした。NT に固定化した Re 錯体は、骨格の Ph 基や共存する Ru 錯体の影響を受けて配位構造や電子的性質が異なる可能性がある。光触媒系を構築する上で、錯体の配位構造および配位環境の把握は必要不可欠である一方で、固体材料の表面構造を解析する手段は限られており、X 線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)解析が金属錯体の局所構造に関する情報を得るためのもっとも有効な手法と考えられる。

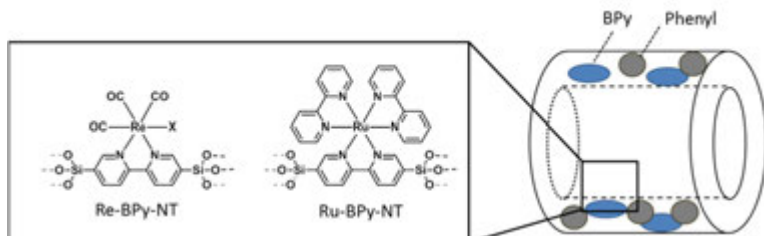
今回、BPy-NT 表面に形成された Ru および Re 錯体の局所配位構造を明らかにするため、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure)のカーブフィッティングにより配位数や結合距離等の解析を行った。以下、その詳細について報告する。

#### 実験：

BPy-NT は、BPy の導入量(Ph に対する比率)にしたがって BPy40-NT あるいは BPy20-NT と表記した。これを触媒担体として、Ru あるいは Re 錯体を固定した(Ru-BPy-NT、Re-BPy-NT)。また、

これらの金属錯体を共存担持した、Re/Ru-BPy-NT を調製した(Scheme 1)。対応するモデル均一系錯体として Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> および Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl を用いた。

BL14B2 において Ru K 端及び Re L<sub>III</sub> 端 XAFS 測定を行った。XAFS 測定は、Si(311) 二結晶分光器にて単色化された X 線を用い、透過法にて実施した。試料測定は室温(300K)で行った。データ処理は、Athena を用いて行い、フーリエ変換は  $3\text{\AA}^{-1} < k < 15\text{\AA}^{-1}$  の領域で行った。EXAFS 解析には解析ソフトウェア Artemis を用いて、FEFF(ver.6)コードを使用して非線形最小2乗法により、フーリエ変換 EXAFS(R 空間)のカーブフィッティングを行った。



Scheme 1. Re 錯体および Ru 錯体担持 BPy-NT.

### 結果および考察

(1) Ru-BPy-NT: Ru-BPy40-NT、Ru-BPy20-NT の Ru K 端 EXAFS フーリエ変換のカーブフィッティングを Fig. 1 に示す。いずれの EXAFS 解析も、最適なフィッティングを導き出すことができた。得られたフィッティングパラメータから結合配位数(CN: coordination number)および結合距離( $d$ )を算出した(表 1)。Ru-BPy40-NT および Ru-BPy20-NT の Ru 第 1 配位圏に関する配位数は、いずれもモデル錯体と同様 ( $\text{CN}_{\text{Ru-N}} = 6$ )であることから、有機シリカ NT 上においても、モデル錯体とほぼ同じ局所配位構造を持った Ru 錯体の形成が示唆された。また、NT 骨格中の BPy 導入量の違い(BPy40-NT と BPy20-NT)による Ru 錯体形成能に影響はないと考えられる。

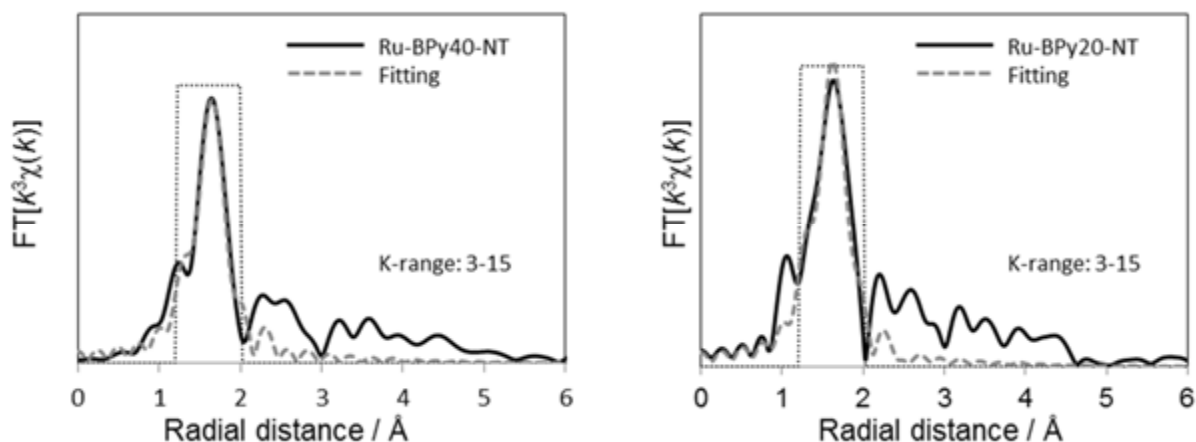


Fig.1. Ru-BPy40-NT と Ru-BPy20-NT の Ru K 端 EXAFS フーリエ変換のカーブフィッティング

Table 1. Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>、Ru-BPy40-NT、Ru-BPy20-NT のフィッティングパラメータ.

Entry	Shell	CN	$d$ (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )
Ru(bpy) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	Ru-N	$6.09 \pm 1.21$	$2.076 \pm 0.010$	$3.37 \pm 3.20$	$0.0027 \pm 0.0008$
Ru-BPy40-NT	Ru-N	$5.65 \pm 1.31$	$2.082 \pm 0.009$	$-0.52 \pm 2.97$	$0.0026 \pm 0.0011$
Ru-BPy20-NT	Ru-N	$5.77 \pm 1.49$	$2.076 \pm 0.010$	$-2.52 \pm 3.22$	$0.0028 \pm 0.0011$

(2) Re-BPy-NT: Re-BPy40-NT、Re-BPy20-NT の Re L<sub>III</sub> 端 EXAFS フーリエ変換のカーブフィッティングを Fig. 2 に示す。いずれの EXAFS も良好なフィッティング結果が得られ、そのフィッティングパラメータから配位数と結合距離を算出した(Table 2)。Re-BPy40-NT および Re-BPy20-NT は、モデル錯体とほぼ同じ局所配位構造を持つことが示唆された。また、BPy40-NT と BPy20-NT における Re 錯体のフィッティング結果に大きな相違はなく、いずれの担体上においても同様の局所配位構造を有する Re 錯体

が形成できていると考えられる。

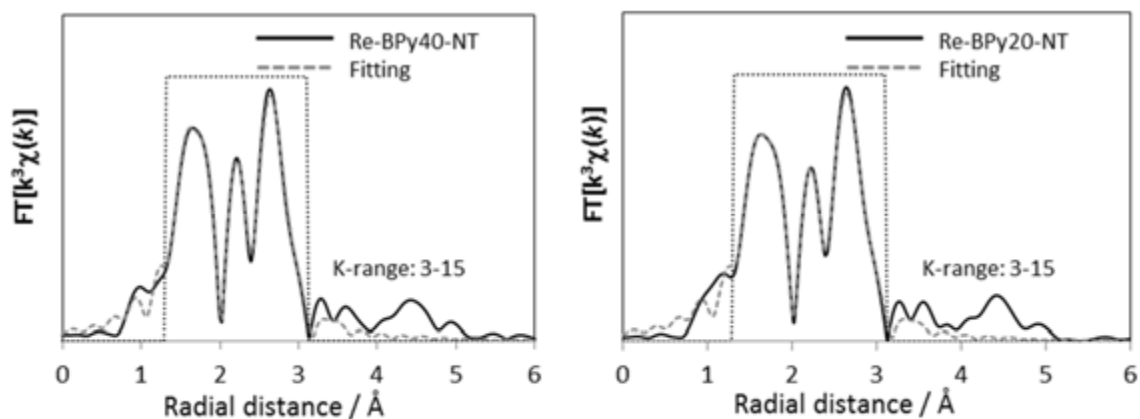


Fig. 2. Re-BPy40-NT と Re-BPy20-NT の Re  $L_{III}$  端 EXAFS フーリエ変換のカーブフィッティング

Table 2. Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl, Re-BPy40-NT, Re-BPy20-NT のフィッティングパラメータ.

Entry	Shell	配位数(CN)	$d$ (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )
Re(bpy)(CO) <sub>3</sub> Cl	Re-C	$2.96 \pm 0.12$	$1.920 \pm 0.003$	7.32 (fixed)	0.0034 (fixed)
	Re-N	$2.03 \pm 0.11$	$2.140 \pm 0.003$	-1.46 (fixed)	0.0022 (fixed)
	Re-Cl	$1.01 \pm 0.06$	$2.531 \pm 0.004$	22.0 (fixed)	0.0044 (fixed)
	Re-O *	$2.98 \pm 0.10$	$3.065 \pm 0.002$	1.51 (fixed)	0.0027 (fixed)
	Re-C **	$3.10 \pm 0.47$	$3.287 \pm 0.013$	4.75 (fixed)	0.0135 (fixed)
Re-BPy40-NT	Re-C	$3.00 \pm 0.17$	$1.920 \pm 0.004$	5.65 (fixed)	0.0041 (fixed)
	Re-N	$2.01 \pm 0.13$	$2.143 \pm 0.004$	-3.18 (fixed)	0.0016 (fixed)
	Re-Cl	$0.99 \pm 0.09$	$2.539 \pm 0.006$	21.4 (fixed)	0.0055 (fixed)
	Re-O*	$2.94 \pm 0.14$	$3.067 \pm 0.002$	1.80 (fixed)	0.0030 (fixed)
	Re-C**	$3.15 \pm 0.57$	$3.293 \pm 0.016$	4.02 (fixed)	0.0124 (fixed)
Re-BPy20-NT	Re-C	$3.01 \pm 0.19$	$1.920 \pm 0.004$	5.93 (fixed)	0.0038 (fixed)
	Re-N	$1.98 \pm 0.16$	$2.142 \pm 0.004$	-2.65 (fixed)	0.0015 (fixed)
	Re-Cl	$0.94 \pm 0.11$	$2.536 \pm 0.006$	20.4 (fixed)	0.0049 (fixed)
	Re-O*	$2.98 \pm 0.16$	$3.066 \pm 0.003$	2.01 (fixed)	0.0030 (fixed)
	Re-C**	$3.00 \pm 0.74$	$3.291 \pm 0.022$	4.39 (fixed)	0.0135 (fixed)

\*2 回散乱 (double-scattering)、\*\* 3 回散乱 (triple-scattering)

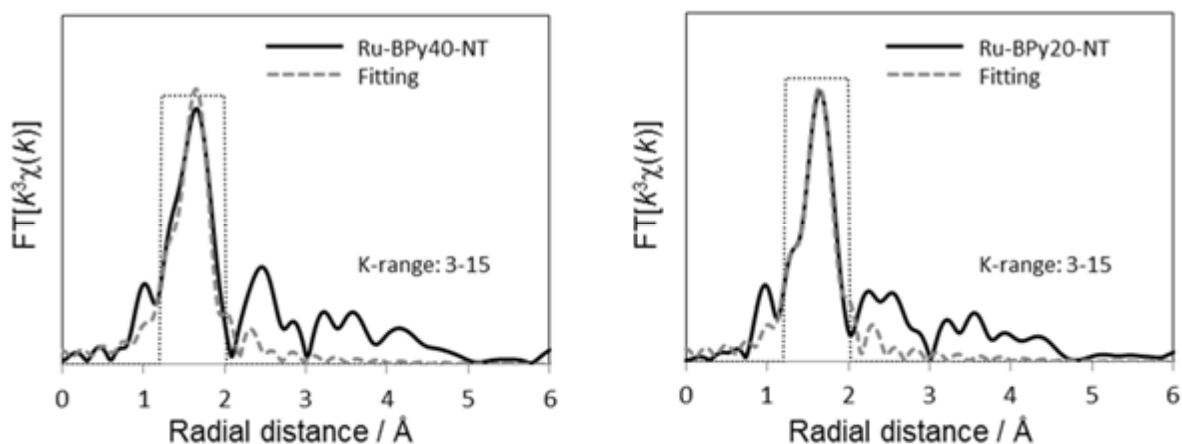


Fig. 3. Re/Ru-BPy40-NT と Re/Ru-BPy20-NT の Ru  $K$  端 EXAFS フーリエ変換のカーブフィッティング

Table 3. Re/Ru-BPy40-NT、Re/Ru-BPy20-NT のフィッティングパラメータ.

Entry	Shell	CN	$d$ (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )
Re/Ru-BPy40-NT	Ru-N	$6.31 \pm 1.90$	$2.090 \pm 0.013$	$0.69 \pm 3.51$	$0.0039 \pm 0.0015$
Re/Ru-BPy20-NT	Ru-N	$5.93 \pm 1.22$	$2.076 \pm 0.008$	$-0.24 \pm 2.41$	$0.0027 \pm 0.0009$

## (3) Re/Ru-BPy-NT

2種類の金属錯体を担持した Re/Ru-BPy40-NT および Re/Ru-BPy20-NT の Ru  $K$  端あるいは Re  $L_{III}$  端 EXAFS フーリエ変換のカーブフィッティングを Fig. 3、4 に示す。いずれの試料についても良好な EXAFS カーブフィッティングが得られた。Ru の第1配位圏元素の配位数と結合距離、または、Re の第1および第2配位圏元素の配位数と結合距離は、いずれもモデル錯体のものと同程度であった。有機シリカ NT 上に複数の金属錯体を導入した場合においても、モデル錯体とほぼ同じ局所配位構造を持った Ru および Re 錯体が形成できることを示唆した。

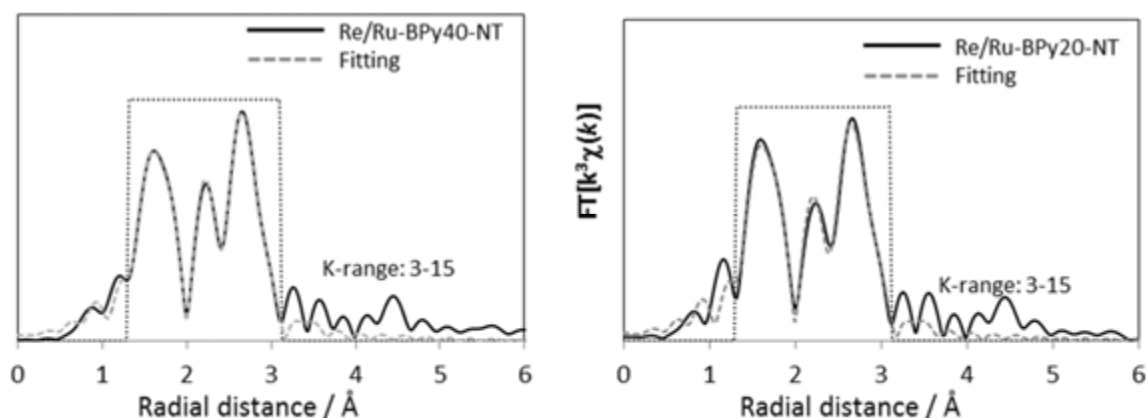
Fig. 4. Re/Ru-BPy40-NT と Re/Ru-BPy20-NT の Re  $L_{III}$  端 EXAFS フーリエ変換のカーブフィッティング

Table 4. Re/Ru-BPy40-NT、Re/Ru-BPy20-NT のフィッティングパラメータ

Entry	Shell	CN	$d$ (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )
Re/Ru-BPy40-NT	Re-C	$2.95 \pm 0.19$	$1.920 \pm 0.004$	8.92 (fixed)	0.0034 (fixed)
	Re-N	$2.04 \pm 0.21$	$2.142 \pm 0.006$	-0.61 (fixed)	0.0030 (fixed)
	Re-Cl	$1.03 \pm 0.10$	$2.534 \pm 0.006$	18.5 (fixed)	0.0047 (fixed)
	Re-O*	$2.96 \pm 0.16$	$3.066 \pm 0.003$	2.16 (fixed)	0.0029 (fixed)
	Re-C**	$3.23 \pm 0.65$	$3.288 \pm 0.018$	3.94 (fixed)	0.0121 (fixed)
Re/Ru-BPy20-NT	Re-C	$2.95 \pm 0.29$	$1.921 \pm 0.005$	9.89 (fixed)	0.0026 (fixed)
	Re-N	$2.09 \pm 0.40$	$2.142 \pm 0.011$	2.25 (fixed)	0.0037 (fixed)
	Re-Cl	$1.06 \pm 0.17$	$2.538 \pm 0.012$	19.0 (fixed)	0.0006 (fixed)
	Re-O*	$2.95 \pm 0.30$	$3.067 \pm 0.005$	1.35 (fixed)	0.0029 (fixed)
	Re-C**	$3.32 \pm 1.05$	$3.286 \pm 0.027$	3.49 (fixed)	0.0103 (fixed)

\*2 回散乱 (double-scattering)、\*\* 3 回散乱 (triple-scattering)

## まとめ:

EXAFS カーブフィッティング解析から、BPy-NT 表面上に固定した Ru および Re 錯体が、均一系モデル錯体と同様の局所配位構造を有することを明らかにした。今後、これらの金属錯体に特徴的な光触媒系の構築が期待される。

## 参考文献:

- [1] M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W.-J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4003 (2014).
- [2] 脇稔、前川佳史、猪飼正道、稲垣伸二、SPRING-8 産業利用課題報告書 (2015B), 2015B1636.
- [3] X. Liu, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Ohsuna, S. Inagaki, *APL Mater.*, **2**, 113308 (2014).