

金属クラスターの精密合成と水分解半導体光触媒の高機能化への応用

Precise Synthesis of Metal Clusters and Their Application as Active Sites of Water-Splitting Semiconductor Photocatalyst
Key-words : Metal clusters, Precise synthesis, Water-splitting, Semiconductor, Photocatalyst

新堀 佳紀・藏重 亘・
根岸 雄一

Yoshiki NIIHORI, Wataru KURASHIGE and Yuichi NEGISHI
(Tokyo University of Science)

1. はじめに

微細な金属コアをもつチオラート(SR)保護金属クラスター($\text{Au}_n(\text{SR})_m$)¹⁾は、対応するバルク金属とは異なる幾何／電子構造を発現する。幾何構造については、バルク金に見られる最密充填構造に加え、表面エネルギーを抑えた正二十面体構造などの特殊な原子配置が現れる。電子構造については、もはや連続的なバルク構造をもたず、離散化が発生する。こうした特徴が故に、微細な $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターは、バルク金とは異なるフォトルミネッセンス、レドックス挙動、触媒活性などのサイズ特異的な物性や機能を示す。さらに、こうした物性や機能は、金属コアの構成原子数や幾何構造に依存して顕著な変化を示す。このような特徴をもつ $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターは、新規機能性ナノ物質として、基礎から応用にまたがる幅広い領域において大きな注目を集めている。

筆者らは、このような $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターに関する3つの課題について、並行して取り組んでいる²⁾。第1の課題は、これら金属クラスター(元素ブロック)の精密合成法を確立することであり、第2の課題は、高機能化手段を確立することである。これら2つの課題の実現は、所望の機能をもった金属クラスター、さらにはそれらから構成される機能性有機無機高分子材料を、設計に基づいて創製することを可能にすると期待される。第3の課題は、こうした金属クラスターを、エネルギー・環境材料の分野で活用することである。本稿では、精密合成と応用に関する筆者らの最近の研究成果について記述する。

2. 精密合成

$\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターの精密合成においては、多くの場合、次の4つのいずれかの方法が用いられる²⁾。

第1の方法は、サイズ分布をもつクラスターを構成原子数毎に高分解能で分離する方法である(図1(a))。 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターの調製では、通常、構成原子数に分布のある $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターが調製される。構成原子数の規定された $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターを得るには、こうした混合物を構成原子数毎に高分解能で分離することが、有効な手段の一つである(図1(a))³⁾。

第2の方法は、サイズ分布をもつクラスターを過酷条件に晒し、安定クラスターのみを生き残らせる方法である(図1(b))。安定性の低いクラスターは、過酷条件に晒されると不安定クラスターに変換される。こうしたサイズ収束を用いることにより、安定クラスターを精密かつ大量に合成することが可能である。

第3の方法は、クラスターの成長速度を制御する方法である(図1(c))。適切な還元剤や実験条件を選択すると、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターをゆっくりと成長させることができ、それによりサイズを揃えながら $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターを合成することが可能である。

第4の方法は、ある特定化学組成クラスターを、他の化学組成クラスターに変換する方法である(図1(d))。安定クラスターの化学組成はチオラートの官能基の嵩高さに依存して変化するため、ある安定クラスターの配位子を嵩高いチオラートで置き換えてゆくと、異なる化学組成の安定クラスターを生成することが可能である。

これら4つの方法のうち、図1(b)～(d)の方法は、大量合成が可能であるという利点を有している。それ

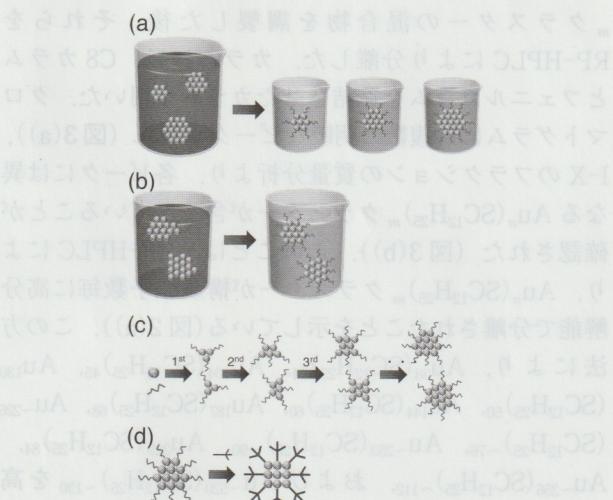


図1 チオラート保護金属クラスターの精密合成法 (a)高分解能分離、(b)サイズ収束、(c)成長制御、(d)配位子交換。

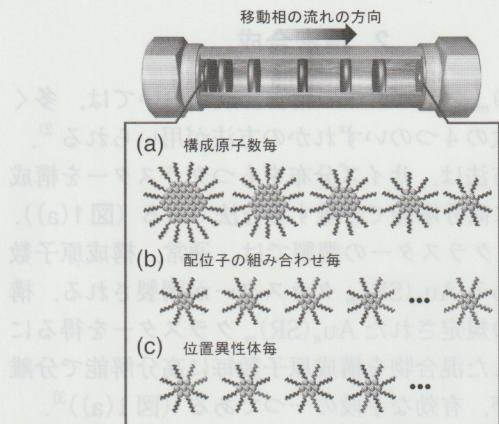


図2 RP-HPLCを用いたチオラート保護金属クラスターの高分解能分離;(a)構成原子数毎,(b)配位子の組み合わせ毎,(c)位置異性体毎の分離。

に対して、図1(a)の方法は、合成された一連の $Au_n(SR)_m$ クラスターを余すことなく、系統的に単離できるという利点を有している。

筆者らは、図1(a)の方法に焦点を当て、 $Au_n(SR)_m$ クラスターに対する新たな高分解能分離法を確立することで、 $Au_n(SR)_m$ クラスターの精密合成技術の向上に貢献することを目指している。分離手段には、有機化合物などの分離において高い分離能を発揮する、逆相高速液体クロマトグラフィー(RP-HPLC; 図2)に着目している^{4)~10)}。こうした取り組みにより、最近、 $Au_n(SR)_m$ クラスター、若しくはその異原子置換クラスターを、構成原子数毎^{4)~6)}、配位子の組み合わせ毎^{4), 8), 9)}、および位置異性体毎^{4), 10)}に、高分解能で分離することに成功した(図2)。

例えば、 $Au_n(SR)_m$ クラスターの構成原子数毎の分離においては、溶液中にドデカンチオール($C_{12}H_{25}SH$)の存在下、金イオンで還元することで、 $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ クラスターの混合物を調製した後、それらをRP-HPLCにより分離した。カラムには、C8カラムとフェニルカラムを連結させたカラムを用いた。クロマトグラムには複数の明瞭なピークが現れ(図3(a)), I-Xのフラクションの質量分析より、各ピークには異なる $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ クラスターが含まれていることが確認された(図3(b))。このことは、RP-HPLCにより、 $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ クラスターが構成原子数毎に高分解能で分離されたことを示している(図2(a))。この方法により、 $Au_{38}(SC_{12}H_{25})_{24}$, $Au_{104}(SC_{12}H_{25})_{45}$, $Au_{130}(SC_{12}H_{25})_{50}$, $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{60}$, $Au_{187}(SC_{12}H_{25})_{68}$, $Au_{-226}(SC_{12}H_{25})_{76}$, $Au_{-253}(SC_{12}H_{25})_{90}$, $Au_{329}(SC_{12}H_{25})_{84}$, $Au_{-356}(SC_{12}H_{25})_{112}$, および $Au_{-520}(SC_{12}H_{25})_{130}$ を高純度にて単離することに成功した(図3(b))⁶⁾。

こうした分離における最も意義深い点は、同じ配位子からなる一連の $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ クラスターを、系統

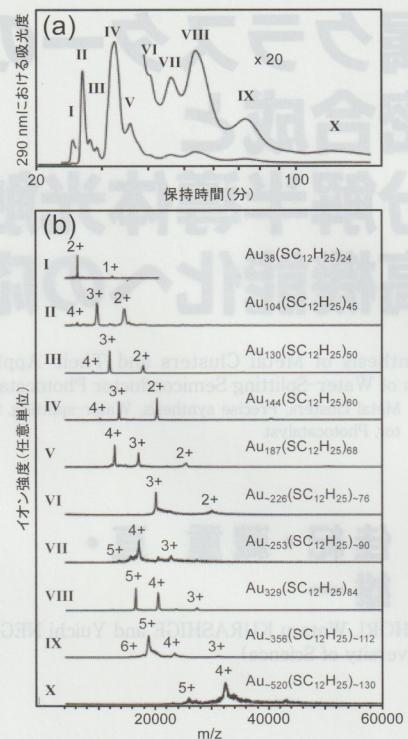


図3 ドデカンチオラート保護金属クラスター($Au_n(SC_{12}H_{25})_m$)の高分解能分離;(a)混合物のクロマトグラム、(b)各フラクション(I-X)のエレクトロスプレーイオン化質量スペクトル。

的に単離できた点であろう。これまでの研究より、 $Au_n(SR)_m$ クラスターは、配位子の構造に依存して、安定サイズや幾何構造が変化することが明らかにされている。したがって、 $Au_n(SR)_m$ クラスターにおける安定サイズや電子・幾何構造の変遷を追跡するためには、同じ配位子を用いて一連の $Au_n(SR)_m$ クラスターを単離することが不可欠である。こうして単離された一連の $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ クラスターを対象とした研究により、 $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ クラスターにおいては、 $Au_{187}(SC_{12}H_{25})_{68}$ から $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{60}$ の間で、バルクから非バルクへの電子構造の遷移が生じていることが明らかになった⁶⁾。また、 $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ クラスターにおいては、幾何構造に関しても、 $Au_{187}(SC_{12}H_{25})_{68}$ から $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{60}$ の間で、バルクから非バルクへの遷移が生じていることが明らかになった⁶⁾。こうした構造情報により、 $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ クラスターの示す、サイズ特異的な物理的・化学的性質の発現起源について、今後さらに理解が深まることが期待される。

3. 水分解半導体光触媒の高機能化

前述の通り、 $Au_n(SR)_m$ クラスターは、フォトルミネッセンス、レドックス挙動、触媒活性など、バルク金では見られないサイズ特異的な物理的・化学的性質を示す。こうした $Au_n(SR)_m$ クラスターについては、

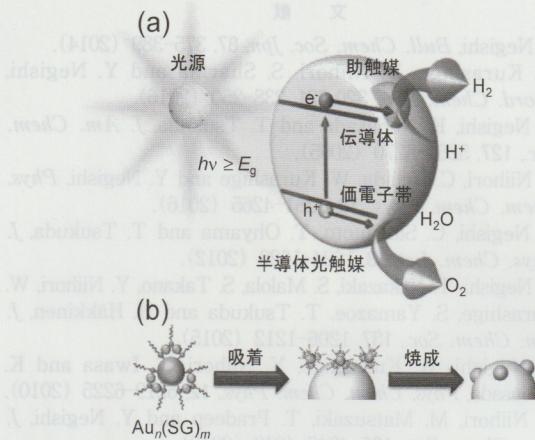


図4 (a)水分解半導体光触媒の模式図、(b)助触媒の精密制御方法。

現在、それらの特性を活かした応用研究が盛んに行われている。期待されている応用分野は、センシング、イメージング、癌の放射線治療、触媒、光触媒、太陽電池、燃料電池、光増感剤、単電子デバイスなど、多岐にわたる。

一方、筆者らは、こうしたサイズ特異的な物理的・化学的性質に魅力を感じつつも、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターについて、原子精度の精密さでサイズ制御が可能な点に着目し、その制御技術を活かした応用研究に取り組んでいる。具体的には、応用領域として水素製造に着目し、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターを水分解半導体光触媒の活性部位の厳密サイズ制御に活用することに取り組んでいる。^{1), 2), 11), 12)}

水素はクリーンで再生可能なエネルギー源である。太陽エネルギー（太陽光）を利用して、水から水素を発生させる水分解光触媒反応を用いると、真にクリーンで再生可能な水素を製造することができ、こうした反応を進行させる水分解半導体光触媒は、夢の材料として長年注目を集めている。

こうした水分解半導体光触媒には、多くの場合、反応サイトとして助触媒と呼ばれる金属ナノ粒子を光触媒表面上に担持させる必要がある（図4(a)）。近年、液相合成されたナノ粒子を前駆体に用いると、助触媒粒子を従来よりも制御できること（図4(b)）、さらに、粒径の微細化は、活性向上を誘起することが示された。液相合成されるナノ粒子／クラスターの中でも、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターは、1nm程度の粒径でクラスターを合成することが可能であり、さらに、それらは原子レベルの精密さで合成することが可能である。こうした $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターを前駆体に用いれば、微小なクラスターを単分散で光触媒上に担持でき、それによる光触媒活性の向上が期待される。さらに、近年の技術を駆使すれば、一部の金属を異原子で置換すること

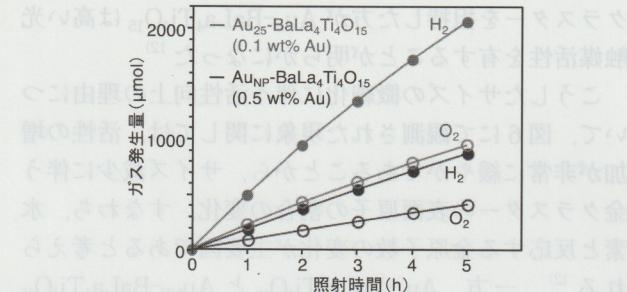


図5 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の水分解光触媒活性の比較。

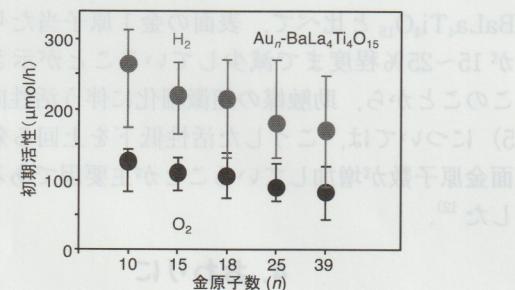


図6 $\text{Au}_n\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の水分解光触媒活性の比較。

も可能である¹³⁾。これらのクラスターを前駆体に用いれば、助触媒のサイズや化学組成が光触媒活性に与える影響を、原子レベルの分解能で明らかにすることが可能であり、それにより、高活性光触媒創製に対する新たな設計指針が得られると期待される。こうした期待から、筆者らは、精密な $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターおよびその異原子置換クラスターを、水分解光触媒の活性部位に活用させる研究に取り組んでいる。

この研究では、実用材料になり得る光触媒の高活性化を目的に、光触媒には、最先端水分解半導体光触媒の一つである $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を使用した。実験では、グルタチオン（SG）を配位子として $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ を精密に合成した後、これを $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に吸着させ、焼成により配位子を除去することで、 Au_{25} を $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に担持させた（図4(b)）。 Au_{25} 担持 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)に対するさまざまな評価より、 Au_{25} は $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上にてほとんど凝集していないこと、また焼成により配位子の大半が除去されたことが確認された。水分解光触媒活性の測定より、上記の方法で得られた $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ は、従来法（光電着法）により8~22nmの金ナノ粒子が担持された $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)よりも、2.6倍高い光触媒活性を示すことが明らかになった（図5¹¹⁾）。このことは、微細な Au_n クラスターを助触媒として利用することは、水分解光触媒の高活性化に有効な手段であることを示している。さらに、別の実験により、同じ金の担持量（図6の実験では0.1wt%）では、サイズの小さな金

クラスターを担持した方が $\text{Au}_n\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ は高い光触媒活性を有することが明らかになった¹²⁾。

こうしたサイズの微細化に伴う活性向上の理由について、図6にて観測された現象に関しては、活性の増加が非常に緩やかであることから、サイズ減少に伴う金クラスターの表面原子の割合の変化、すなわち、水素と反応する金原子数の変化が主要因であると考えられる¹²⁾。一方、 $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の光触媒活性の差（図5）については、こうした単なる表面原子数の差だけでは説明できない。さまざまな解析により、例えば、 $\text{Au}_{10}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ では $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と比べて、表面の金1原子当たりの活性が15~25%程度まで減少していることが示された。このことから、助触媒の超微細化に伴う活性向上（図5）については、こうした活性低下を上回る効率で表面金原子数が増加していることが主要因であると結論した¹²⁾。

4. おわりに

筆者らは、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターに関して、新たな精密合成法の確立、高機能化手段の確立、および半導体光触媒の活性部位としての活用という3つの課題について並行して取り組んでいる。精密合成に関しては、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターおよびその異原子置換クラスターを、構成原子数毎、配位子の組み合わせ毎、および位置異性体毎に高分解能で分離する方法の確立に成功した。これらの技術により、今後、機能性有機無機元素ブロック¹⁴⁾や、それらから構成される機能性高分子材料が数多く創出されることが期待される。応用研究に関しては、精密合成された $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターは、水分解半導体光触媒の高活性化にも貢献しうることを明らかにした。この研究については、今後、助触媒における異原子置換が光触媒活性に与える影響についても明らかにしたいと考えている。また、精密担持された金属クラスターについては、理論計算や走査透過電子顕微鏡観測などの実験により、幾何構造や電子構造を明らかにすることが可能である。そこで、本複合系に対してもそうした研究を行い、構造-物性相関を明らかにし、更なる高活性化に対する明確な設計指針を得ることを目指したいと考えている。

謝 辞 本研究は JSPS 科研費 JP15H00763 の助成を受けた
ものです.

文 献

- 1) Y. Negishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 375–389 (2014).
 - 2) W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma and Y. Negishi, *Coord. Chem. Rev.*, **320**–321, 238–250 (2016).
 - 3) Y. Negishi, K. Nobusada and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5261–5270 (2005).
 - 4) Y. Niihori, C. Uchida, W. Kurashige and Y. Negishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 4251–4265 (2016).
 - 5) Y. Negishi, C. Sakamoto, T. Ohyama and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1624–1628 (2012).
 - 6) Y. Negishi, T. Nakazaki, S. Malola, S. Takano, Y. Niihori, W. Kurashige, S. Yamazoe, T. Tsukuda and H. Häkkinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1206–1212 (2015).
 - 7) Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa and K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 6219–6225 (2010).
 - 8) Y. Niihori, M. Matsuzaki, T. Pradeep and Y. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4946–4949 (2013).
 - 9) Y. Niihori, M. Matsuzaki, C. Uchida and Y. Negishi, *Nanoscale*, **6**, 7889–7896 (2014).
 - 10) Y. Niihori, Y. Kikuchi, A. Kato, M. Matsuzaki and Y. Negishi, *ACS Nano*, **9**, 9347–9356 (2015).
 - 11) Y. Negishi, M. Mizuno, M. Hirayama, M. Omatoi, T. Takayama, A. Iwase and A. Kudo, *Nanoscale*, **5**, 7188–7192 (2013).
 - 12) Y. Negishi, Y. Matsuura, R. Tomizawa, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Takayama, A. Iwase and A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11224–11232 (2015).
 - 13) Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori and K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18736–18751 (2013).
 - 14) 中條善樹, “元素ブロック高分子—有機–無機ハイブリッド材料の新概念ー”, シーエムシー出版 (2015) pp.1–270.

筆者紹介

新堀 佳紀 (にいほり よしき)

2014年東京理科大学大学院総合化学研究科博士後期課程修了、博士（理学）。2014年より東京理科大学博士研究员。専門は金属クラスター化学。



藏重 直 (くらしげ わたる)

2014年東京理科大学大学院総合化学研究科博士後期課程修了、博士（理学）。2014年より東京理科大学理学部応用化学科助教。専門は機能性ナノ材料。



根岸 雄一 (ねぎし ゆういち)

2000 年慶應義塾大学工学院理工学研究科博士後期課程中退、博士（理学）。慶應義塾大学理工学部化学科助手、分子科学研究所助手（助教）を経て、2008 年東京理科大学理学部応用化学科講師、2013 年より同大学准教授。専門は金属クラスター化学、ナノ物質化学、機能性ナノ材料。

