

# 精密合金クラスターの助触媒利用による 水分解活性の向上

## — 原子置換効果の解明にむけて —

東京理科大学大学院理学研究科化学専攻  
林 瑠衣・根岸 雄一



水分解半導体光触媒の多くは、光触媒本体と反応サイトとなる金属ナノ粒子助触媒から構成されており、その高活性化には、光触媒本体に加え、助触媒の改良も極めて有効な手段となっている。液相法にて精密に合成された金属クラスターを前駆体に用いると、助触媒を厳密に制御することが可能である。本稿では、そうした実験より得られた、助触媒の異原子置換効果について記述する。

### 1. はじめに

化石資源の枯渇と地球環境問題が深刻化する中、化石燃料に頼る社会からクリーンで再生可能なエネルギーを使用する社会への移行が期待されている。水素は燃焼により大きなエネルギーを放出する。また、水素の燃焼は水のみを発生し、環境に負荷を与えない。こうした特性を持つ水素は、エネルギー問題や環境問題を解決する新たなエネルギー源として、大きな期待を集めている。

こうした水素の製造方法として、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可能である。そこで、そうした反応を進行させる水分解半導体光触媒が長年注目を集めている。それら半導体光触媒の多くは、光触媒本体と反応サイトとなる金属ナノ粒子助触媒から構成されている（図 1(a)）。光触媒の高活性化には、光触媒本体に加え、助触媒の改良も極めて有効な手段となっている。

### 2. 精密金属クラスターを用いた助触媒制御

こうした助触媒の改良において、粒径の微細化と分散性の向上は活性向上を誘起することが報告されている。また、液相合成されたナノ粒子を前駆体に用いると、従来よりも粒径を制御できることが見だされている（図 1(b)）。金ナノ粒子/クラスターは、白金 (Pt)、ロジウム、ルテニウムなどの他の貴金属ナノ粒子と同様に、水分解光触媒の活性向上に有効な助触媒の一つである。さらに、配位子にチオラート (SR) を用いると、1 nm 程度の粒径にて、原子レベルの精密さで合成することが可能である。それら SR 保護金クラス

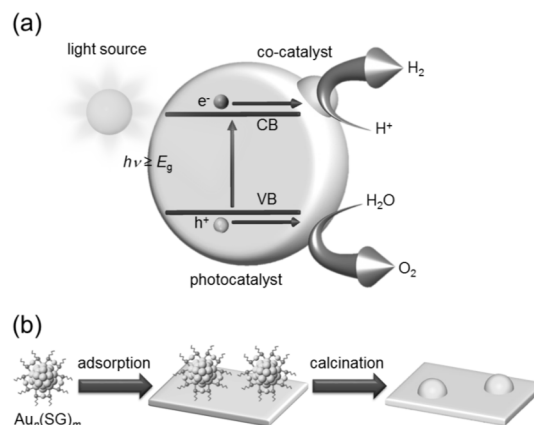


図 1 (a) 水分解半導体光触媒の模式図、(b) 助触媒の精密制御方法。

ター ( $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ ) を前駆体に用いれば、助触媒の粒径制御により、活性向上を誘起できると期待される。実際、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  及び  $\text{SrTiO}_3$  光触媒については、そうした粒径制御により、水分解活性の向上が観測されている<sup>[1]</sup>。

### 3. 助触媒の異原子置換効果

一方、近年の技術を用いると、それら金属クラスターについては、原子数制御のみならず、一部の金原子を異元素で置換することも可能である<sup>[2]</sup>。そうして得られる合金クラスターを前駆体に用いて光触媒研究を行えば、助触媒の異原子置換効果が明らかになり、それにより、高活性化に対する新たな設計指針が得られると期待される。そうした期待から、我々は、精密合金クラスターを水分解光触媒の活性部位として活用する研究に取り組んでいる。

こうした研究を行う上で、合金クラスターは親水性

配位子に保護されている必要があるが、現状では、親水性配位子に保護された合金クラスターの精密合成法は確立されてはいない。そこで、この研究では、合金クラスターは、疎水性配位子であるフェニルエタンチオラート ( $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ ) を用いて合成した。複合元素には、水素生成能の向上を期待できる Pt を選択した。光触媒には、最先端材料の一つである  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  を使用した。

実験ではまず、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  と  $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  を原子精度にて精密に合成した。その後、それらの一部の配位子を配位子交換反応により、親水性配位子である 4-メルカプト安息香酸に置き換えた。得られたクラスターを  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  と溶液中にて 1 時間攪拌し、クラスターを  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  上に吸着させた。その後、焼成処理によりクラスターを覆う有機配位子を除去し、クラスターを  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  上に担持させた。こうして得られた各光触媒 ( $\text{Au}_{25}/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  と  $\text{Au}_{24}\text{Pt}/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ) について、それらの水分解活性を測定した。

図 2(a)(b) に、焼成後の光触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。TEM 像には、前駆体に用いたクラスターと同程度の粒径の粒子が観測され、このことは、前駆体に用いたクラスターは殆ど凝集することなく、光触媒上に担持されたことを示している。図 2(c) には、これらの光触媒より発生した気体の量を示す。 $\text{Au}_{24}\text{Pt}$  を助触媒に用いた場合には、 $\text{Au}_{25}$  を助触媒に用いた場合より、水素と酸素が 1.8 倍多く発生した。このことは、 $\text{Au}_{25}$  の Pt による一原子置換は、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  の水分解活性を 1.8 倍向上させることを示している。さ

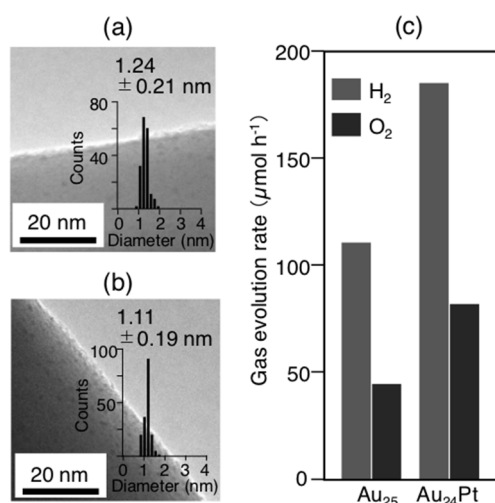


図 2 (a)  $\text{Au}_{25}/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  及び (b)  $\text{Au}_{24}\text{Pt}/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  の TEM 写真と粒径のヒストグラム。(c)  $\text{Au}_{25}/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  及び  $\text{Au}_{24}\text{Pt}/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  の初期活性。

らなる実験により、こうした水分解活性の向上には、Pt 置換による水素生成能の向上が大きく関与していることが明らかになった。

#### 4. おわりに

以上の研究より、助触媒の異原子置換は、水分解活性の向上に極めて有効な手段であることが明らかになった。こうした複合効果を、サイズ効果<sup>[1(c)]</sup>、及び逆反応阻止膜の形成<sup>[3]</sup>と併用してゆくことで、今後、大幅な水分解活性の向上が実現されることが期待される。

また、精密合金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。今後、そうした研究により、助触媒における構造—物性相関が明らかにされ、それにより、更なる高活性化に対して明確な設計指針が得られることが期待される。

#### 謝 辞

本研究は、藏重亘助教、工藤昭彦教授、岩瀬顕秀講師、若松光祐君（以上、東京理科大）との共同研究の成果である。本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究 (B)、高橋産業経済研究財団、岩谷直治記念財団、村田学術振興財団、JFE21 世紀財団からの助成による。

#### 参考文献

- [ 1 ] (a) W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, and Y. Negishi, *Coord. Chem. Rev.*, **320-321**, 238 (2016); (b) Y. Negishi, M. Mizuno, M. Hirayama, M. Omatoi, T. Takayama, A. Iwase, and A. Kudo, *Nanoscale*, **5**, 7188 (2013); (c) Y. Negishi, Y. Matsuura, R. Tomizawa, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Takayama, A. Iwase, and A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11224 (2015); (d) W. Kurashige, R. Kumazawa, Y. Mori, and Y. Negishi, *J. Mater. Appl.*, in press.
- [ 2 ] (a) Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, and K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18736 (2013); (b) W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 4134 (2014).
- [ 3 ] W. Kurashige, R. Kumazawa, D. Ishii, R. Hayashi, Y. Niihori, S. Hossain, L.V. Nair, T. Takayama, A. Iwase, S. Yamazoe, T. Tsukuda, A. Kudo, and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. C*, in press.