

助触媒の厳密制御による水分解光触媒の高活性化

蔵 重 巨^{*1}・根 岸 雄 一^{*2}

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¹⁾。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))²⁾。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。

そうした助触媒の改良に関して、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

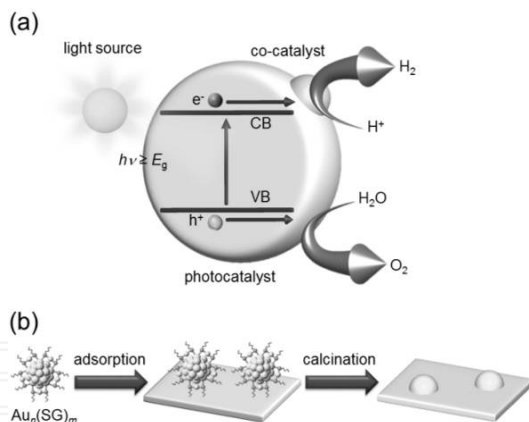


図1 (a) 水分解半導体光触媒の模式図, (b) 助触媒の精密制御方法

径を制御できることが見いだされている(図1(b))^{3,4)}。金ナノ粒子/クラスターは、Pt, Rh, Ru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。それらチオラート保護金クラスター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。また、近年では、それら金属クラスターについて、一部の金原子を異元素で置換することも可能になった^{5,6)}。そうして得られる一連の金属クラスターを前駆体に用いて光触媒研究を行えば、助触媒の化学組成と活性の相関について深い理解が得られ、それにより、高活性化に対す

^{*1} Wataru Kurashige 東京理科大学理学部応用化学科 助教 博士(理学)

^{*2} Yuichi Negishi 同上 教授 博士(理学)

Activation of Water-Splitting Photocatalyst by Precise Control of Co-catalyst

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、われわれは、それら金および合金クラスターの精密合成技術の開発を進めるとともに、得られた精密金属クラスターを水分解光触媒の活性部位として活用するための研究に取り組んでいる⁷⁾。本稿では、そうしたわれわれの研究における最近の結果を記述する。

2. Au₂₅ 助触媒の精密担持

この研究では、光触媒として、最先端光触媒の一つである BaLa₄Ti₄O₁₅ を用いた⁸⁾。金クラスターの前駆体には、サイズ選択的大量合成が可能なグルタチオン (SG) 保護 Au₂₅ クラスタ (Au₂₅(SG)₁₈) を用いた⁹⁾。Au₂₅ 担持 BaLa₄Ti₄O₁₅ (Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅) は、原子精度にて精密合成された Au₂₅(SG)₁₈ を水中にて BaLa₄Ti₄O₁₅ 上に吸着させた後、得られた Au₂₅(SG)₁₈ 吸着 BaLa₄Ti₄O₁₅ を 300°C で 2 時間焼成し、配位子を除去することで作成した (図 1 (b))^{10, 11)}。こうして得られた Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅ の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真には、1 nm 程度の大きさの粒子のみが観測された (平均粒径; 1.08 ± 0.22 nm)。この大きさは Au₂₅ の粒径に相当し、このことは、Au₂₅ が凝集することなく BaLa₄Ti₄O₁₅ 上に担持されたことを示している。

3. 助触媒の微細化が水分解活性に与える影響

こうして得られた Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅ を水中に分散させ、そこに高圧水銀ランプにより紫外光を照射することで、水分解反応を進行させた。図 2 A(a) に、最初の 1 時間に発生した気体量を棒グラフで表した図を示す。H₂ と O₂ の発生量の比は 2 : 1 に近い値であり、このことは、水分解反応が理想的に進行したことを示している。一方、こうして発生した気体量は、平均粒径が 5.42 ± 2.80 nm の金ナノ粒子 (Au_{NP}) が担持された光触媒 (Au_{NP}-BaLa₄Ti₄O₁₅) から発生した気体量と同程度で

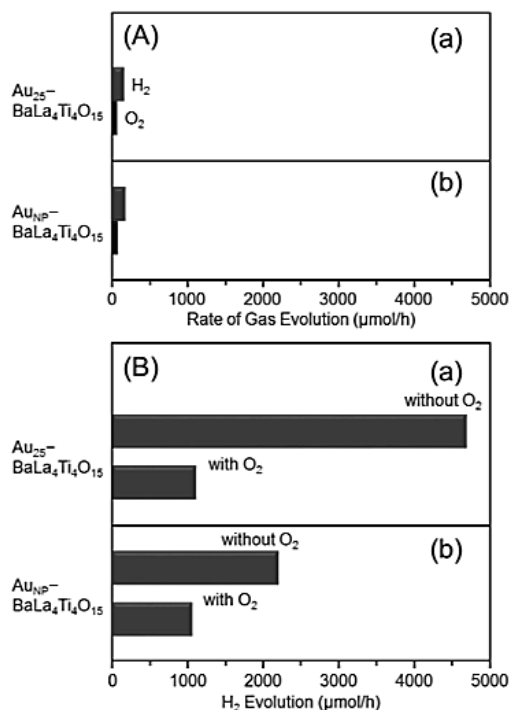


図 2 (A) (a) Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅ と (b) Au_{NP}-BaLa₄Ti₄O₁₅ の水分解活性の比較。(B) 犠牲試薬存在下における (a) Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅ と (b) Au_{NP}-BaLa₄Ti₄O₁₅ の水素発生量の比較。(B) では、系中に酸素が存在する場合としない場合の両方の結果を示している

あった (図 2 A (b))。このことは、金クラスター助触媒担持 BaLa₄Ti₄O₁₅ を用いた場合、助触媒の微細化だけでは、水分解活性は向上しないことを示している。

4. 助触媒の微細化が各素反応に与える影響

こうした水分解反応は、複数の素反応より構成されている (図 3)。そこでわれわれは次に、こうした助触媒の微細化が、それぞれの素反応にどのような影響を与えるかについて調べた。まずは、水素生成反応 (図 3 (a)) について検討を行った。反応溶液にメタノール (犠牲剤) を混入させると、光励起により発生した価電子帯のホールは、O₂ の生成ではなく、メタノールの分解のために主として消費される。こうした実験条件では、O₂ がほとんど発生しないため、逆反応もほとんど生じない。従って、逆反応による H₂ の消費がほ

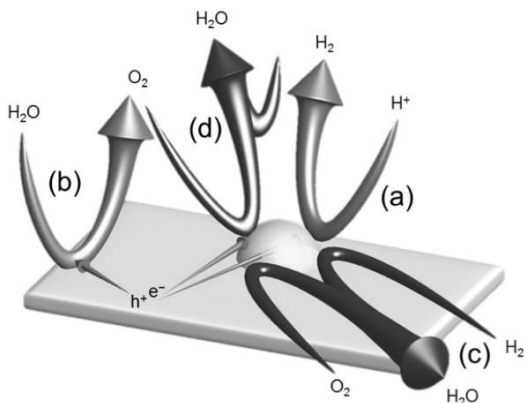


図3 水分解光触媒表面で生じる素反応；(a) 水素生成反応，(b) 酸素生成反応，(c) 逆反応，(d) 光酸素還元により誘起された逆反応

とんど生じないため、 H_2 の発生量は、図2 A(a)と比べて大きく増加した。 Au_{25} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ (図2 B(a))と Au_{NP} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ (図2 B(b))の間で H_2 の発生量を比較すると、 Au_{25} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ の方が、 Au_{NP} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ よりも、2.1倍多くの水素を発生させた。このことは、金クラスター助触媒の微細化は、水素生成反応(図3(a))を加速させる効果があることを示している。

一方、前述の通り、金クラスター助触媒を微細化しても、水分解活性は向上しない。このことから、金クラスター助触媒の微細化は、逆反応も加速させる効果があると予想される。これまでの研究より、金クラスター助触媒担持光触媒を用いた場合、光の非照射下では逆反応(図3(c))はほとんど進行しないが、光照射時には酸素の光還元が生じ、それに誘起された逆反応(図3(d))が進行することが明

らかにされている。そこでわれわれは次に、金クラスター助触媒の微細化が、そうした光酸素還元誘起された逆反応に与える影響について調べた。

この実験では、濃度10%のメタノール水溶液に光触媒を分散させた後、そこにAr:空気が7:3の混合気体を流通させた。こうした実験条件下では、系中に多量の O_2 が存在するため、光照射下では、助触媒表面上にて、光酸素還元誘起された逆反応が進行する。それにより H_2 が消費されるため、 H_2 の発生量は減少する。実際、 Au_{25} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ (図2 B(a))と Au_{NP} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ (図2 B(b))のいずれを用いた場合も、 O_2 の混入により、 H_2 の生成量は大きく減少した。このことは、どちらの光触媒上においても、確かに光酸素還元誘起された逆反応が進行したことを示している。 H_2 の減少量についてみると、 Au_{NP} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ では、 O_2 混入前の48%程度まで H_2 の生成量が減少したのに対して、 Au_{25} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ ではさらに、 O_2 混入前の24%程度まで H_2 の生成量が減少した。これらの結果は、金クラスター助触媒の微細化は、光酸素還元誘起された逆反応も加速させる効果があることを示している。

このように、金クラスター助触媒の微細化は、水素生成反応を加速させるが、同時に、光酸素還元誘起された逆反応も加速させてしまう(図4)。こうした二つの相殺効果により、金クラスター助触媒担持 $BaLa_4Ti_4O_{15}$ を用いた場合、助触媒の微細化だけでは、水分

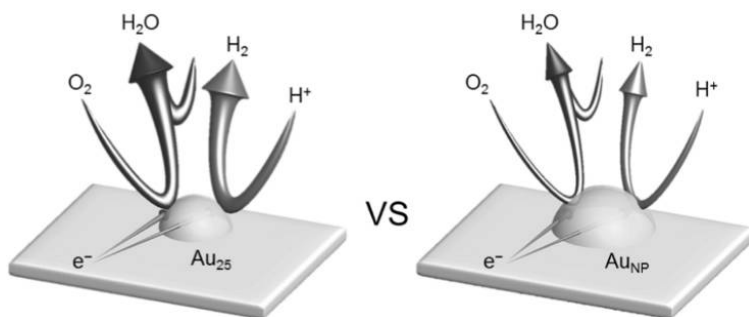


図4 金クラスター助触媒担持 $BaLa_4Ti_4O_{15}$ における助触媒微細化の効果

解活性が向上しなかったと解釈される。

5. 逆反応を阻止する Cr₂O₃ シェルの形成

こうして得られた知見に基づく、Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅ 上にて生じる逆反応を阻止することができれば、Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅ のもつ高い水素生成能を活かした高活性な水分解光触媒を創製できると期待される。助触媒表面に Cr₂O₃ シェルを形成させることは逆反応阻止に有効な手段の一つである。Cr₂O₃ シェルは、外部より近づく H⁺ に対してはシェルを透過させるものの、外部より近づく O₂ に対してはシェルを透過させない。こうした特性を持つ Cr₂O₃ シェルで助触媒表面を保護すると、水素生成反応の反応性を維持しながら逆反応の進行のみを抑制でき、その結果、高い水分解活性を得られることが堂免らにより報告されている¹²⁾。しかしながら、彼らの方法では、光電着法により Cr₂O₃ シェルを形成させている(図 5 (a))。Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅ では、光照射により Au₂₅ の凝集が誘起されるため、堂免らの方法をそのまま用いたのでは、Au₂₅ のサイズを維持したまま、その上に Cr₂O₃ シェルを形成させることは困難である。

一方、金属ナノ粒子を担持した金属酸化物を H₂ もしくは O₂ 雰囲気中で加熱すると、金属-担体間の強い相互作用 (strong metal-support interaction ; SMSI) により、金属ナノ粒子表面に金属酸化膜が形成されることが、表面科学分野の研究より明らかにされている¹³⁾。こうした表面保護は、熱により拡散可能となった金属酸化物が、金属ナノ粒子の表面エネルギーを下げるため、金属ナノ粒子表面上に移動することで形成される。われわれは、このような SMSI を利用して、Au₂₅ 表面に Cr₂O₃ シェルを形成させることを試みた。

このシェル形成工程では、Au₂₅ を担持させる前にまず、光電着法により Cr₂O₃ 層を BaLa₄Ti₄O₁₅ 上に担持させた(図 5 (b))。図 6 (a), (b) に、0.5 wt% の Cr (0.5 wt% Cr) によ

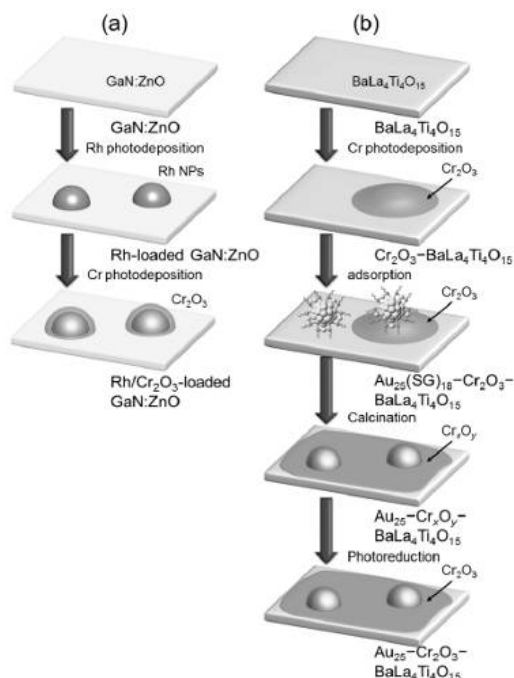


図 5 Cr₂O₃ シェルの形成方法 ; (a) 文献, (b) 本研究

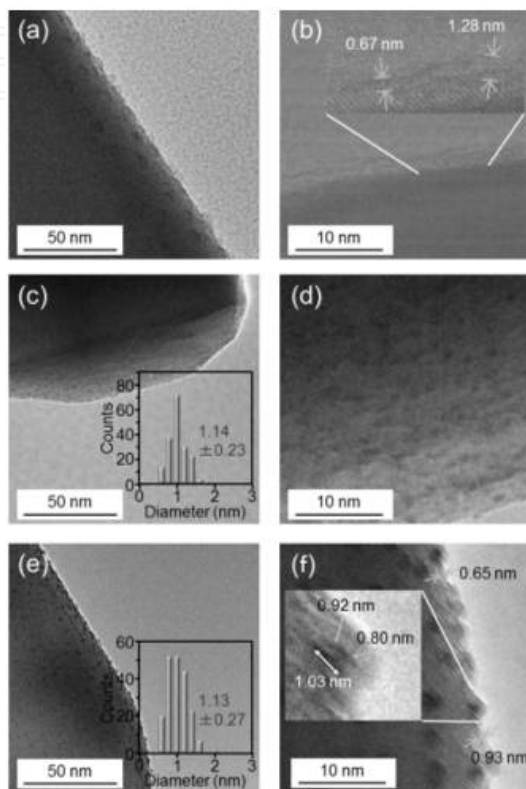


図 6 光触媒の TEM((a), (c), (e))および HR-TEM((b), (d), (f)) 写真 ; (a), (b) Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅, (c), (d) Au₂₅(SG)₁₈-Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅, (e), (f) Au₂₅-Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅

り Cr_2O_3 層を形成させた光触媒の電子顕微鏡 (TEM) 写真と高分解能 (HR)-TEM 写真をそれぞれ示す。これらの写真より、1.0~1.2 nm 程度の膜厚の Cr_2O_3 層が $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に担持された様子が見て取れる。こうして得られた Cr_2O_3 - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ に $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ を吸着させた。吸着後の光触媒 ($\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ - Cr_2O_3 - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) の TEM および HR-TEM 写真(図 6 (c), (d))には、1 nm 程度の大きさの粒子 (平均粒径; 1.14 ± 0.23 nm) のみが観測され、このことは、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ が、サイズ変化を伴わずに Cr_2O_3 - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に吸着されたことを示している。こうして得られた $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ - Cr_2O_3 - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を、低真空下 ($>1.0 \times 10^{-1}$ Pa) にて 300°C で 2 時間焼成することで、 Au_{25} の配位子除去と SMSI による Au_{25} の酸化クロム膜への埋め込みの両方を行った。焼成後の光触媒の TEM 写真(図 6 (e))には、平均粒径が 1.13 ± 0.27 nm の粒子が観測された。HR-TEM 写真(図 6 (f))においては、1 nm 程度の電子密度の濃い粒子の周りに、厚さ 0.8~0.9 nm 程度の電子密度の薄い膜の形成が観測された。これらの結果は、こうした焼成により、 Au_{25} が酸化クロム層内へ埋め込まれたことを示している。こうした焼成により、一部の酸化クロムは高酸化状態へと酸化された。そこで、紫外線を照射し、高酸化状態の酸化クロムを Cr_2O_3 へと還元することで、最終的に目的の Au_{25} - Cr_2O_3 - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を得た。

6. Cr_2O_3 シェル形成による高活性化

こうして得られた Au_{25} - Cr_2O_3 - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ は、 Au_{25} - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と比較して、実際に高い水分解活性を示した。図 7 に、 Au_{25} - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と Au_{25} - Cr_2O_3 - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の水分解活性を比較した図を示す。 H_2 と O_2 の発生量の比は、 Au_{25} - Cr_2O_3 - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を用いた場合も 2:1 に近い値であり、このことは、 Au_{25} - Cr_2O_3 - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を用いた場合も、水分解反応が理想的に進行したことを示している。こ

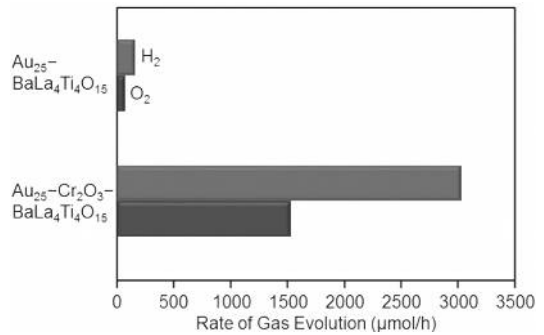


図 7 Au_{25} - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と Au_{25} - Cr_2O_3 - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の水分解活性の比較

の実験の光触媒では、 Cr_2O_3 シェル形成前の Au_{25} - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を用いた場合は、 $160.5 \mu\text{mol/h}$ の H_2 の発生が観測された。一方、 Cr_2O_3 シェル形成後の Au_{25} - Cr_2O_3 - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を用いた場合は、 $3032 \mu\text{mol/h}$ の H_2 の発生が観測された。このことは、 Cr_2O_3 シェル形成により、光触媒の水分解活性が約 19 倍向上したことを示している。 Cr_2O_3 自体は水分解活性をほとんど向上させない。また、こうした Cr_2O_3 シェル形成により、 Au_{25} の電子状態にはほとんど変化が観測されなかった。従って、 Cr_2O_3 シェル形成によるこうした活性の向上には、逆反応の阻止が主に関与していると考えるのが妥当である。実際、 Au_{25} - Cr_2O_3 - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ においては、逆反応が大きく抑制されていることが実験的に確認された。このように、 Cr_2O_3 シェルの形成により、極微細な Au_{25} の特性を活かした、高活性な水分解光触媒を創製することに成功した。

7. Cr_2O_3 膜形成による高安定化

こうした Cr_2O_3 シェルの形成により、照射時に発生する助触媒の凝集も抑制されることが明らかになった。今回の Cr_2O_3 シェル形成では、 Au_{25} を Cr_2O_3 層の中に埋め込んでいる(図 5 (b))。こうした状況では、 Au_{25} は光触媒表面上で容易には移動できないはずである。実際、照射前後において、助触媒の粒径増大はほとんど観測されなかった。このよ

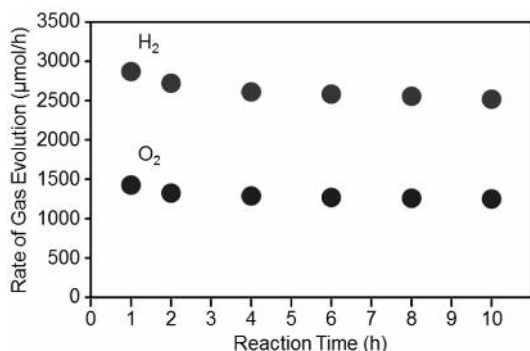


図8 Au₂₅-Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅を用いた場合のH₂とO₂の発生量の時間依存性

うな高い安定性を有する光触媒は、水分解反応を続けても、長時間にわたって高い水分解活性を維持した(図8)。これらの結果は、今回の方法で形成されたCr₂O₃シェルが、水分解活性の向上だけでなく、光照射に対する安定性の向上も誘起することを示している。

8. まとめと今後の展望

われわれは、液相法により合成される精密金属クラスターを助触媒として活用することで、水分解光触媒を高活性化させることに取り組んでいる。本稿では、そうした研究において、金クラスター助触媒担持BaLa₄Ti₄O₁₅を用いて得られた結果を紹介した。この研究より、極微細な金クラスターの特性を活かした、高活性な水分解光触媒を創製するためには、逆反応を抑制することがキーファクターであることが明らかになった。そこで、新たなCr₂O₃シェル形成手段を確立し、それによって逆反応を阻止することで、高活性かつ高安定な水分解光触媒を創製した。この研究にて見いだされたシェル形成方法は、異元素を含む合金クラスター^{5~7)}に対しても適用可能であると予想され、今後、それら一連の合

金クラスターを前駆体に用いた研究を行うことで、助触媒の化学組成と活性の相関について深い理解が得られ、それにより、さらなる高活性化が実現されることが期待される。

謝辞

当研究室の熊澤里菜氏、林瑠衣氏、小山祐樹氏には実験等へのご協力を賜った。工藤昭彦教授、岩瀬顕秀講師(以上、東京理科大学)には多くの助言を頂いた。本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金新学術領域研究「人工光合成」15H00883の援助を受けて遂行された。

参考文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 2) A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253 (2009).
- 3) N. Sakamoto, H. Ohtsuka, T. Ikeda, K. Maeda, D. Lu, M. Kanehara, K. Teramura, T. Teranishi, and K. Domen, *Nanoscale*, **1**, 106 (2009).
- 4) K. Maeda, N. Sakamoto, T. Ikeda, H. Ohtsuka, A. Xiong, D. Lu, M. Kanehara, T. Teranishi, and K. Domen, *Chem.-Eur. J.*, **16**, 7750 (2010).
- 5) Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, and K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18736 (2013).
- 6) W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 4134 (2014).
- 7) W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, and Y. Negishi, *Coord. Chem. Rev.*, **320-321**, 238-250 (2016).
- 8) K. Iizuka, T. Wato, Y. Miseki, K. Saito, and A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 20863 (2011).
- 9) Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Tsukuda, and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13464 (2005).
- 10) Y. Negishi, M. Mizuno, M. Hirayama, M. Omatoi, T. Takayama, A. Iwase, and A. Kudo, *Nanoscale*, **5**, 7188 (2013).
- 11) Y. Negishi, Y. Matsuura, R. Tomizawa, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Takayama, A. Iwase, and A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11224 (2015).
- 12) K. Maeda and K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2655 (2010).
- 13) X. Liu, M. H. Liu, Y. C. Luo, C. Y. Mou, S. D. Lin, H. Cheng, J. M. Chen, J. F. Lee, and T. S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10251 (2012).