

ナノテクによる水分解光触媒の高機能化

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 教授

ねぎし ゆういち
根岸 雄一

ナノテクノロジー |

ナノメートルの大きさは、物質の機能が初めて発現する単位です。したがって、ナノメートルの領域で物質をコントロールできれば、物質の特性をほぼ全てコントロールすることができます。さらに、この領域で大きさや結晶構造などを制御すると、同じ元素でできた身の回りの物質では見られない、新たな物性や機能を創出することが可能です。ナノメートルの物質にはこのような重要さと興味深さがあるため、その制御技術、すなわち、ナノテクノロジー（ナノテク）は現在、多くの国で国策として進められています。

金属ナノ粒子と金属クラスター |

金属原子の集合体である金属ナノ粒子（図

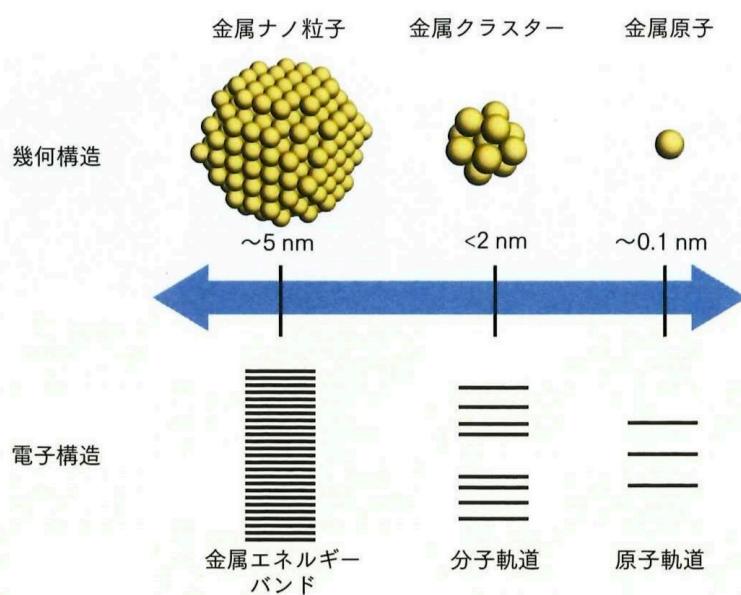


図1 金属ナノ粒子と金属クラスター

1) は、そのようなナノテク研究において中心的な役割を担っています。金属ナノ粒子は、1840年代には既に、ファラデーにより金属コロイドとして研究が開始され、1980年代以降より金属ナノ粒子と表現を変えて研究が進められています。これら金属ナノ粒子よりさらにサイズの小さな金属クラスター(図1)も、ナノテクにおいて中心的な役割を担っています。微細な金属クラスターでは、通常の金属や金属ナノ粒子とは異なる物性や機能が発現し、さらにそのような物性・機能は、構成原子数に依存して劇的に変化します。したがって、金属クラスターの領域で構成原子数を制御すると、1つの元素を用いて多くの機能を創出することが可能です。これら金属ナノ粒子／クラスターについては、その応用が現在盛んに研究されています。本稿ではその中でも、筆者らが取り組んでいる、水分解光触媒分野における金属クラスターの応用研究について紹介します。

期待される将来社会 |

21世紀の現代においては、化石資源の枯渇や地球規模での環境破壊など、エネルギーと環境に関してこれまでにない深刻な課題が発生しています。したがって、21世紀の化学には、これらの課題を克服すること、

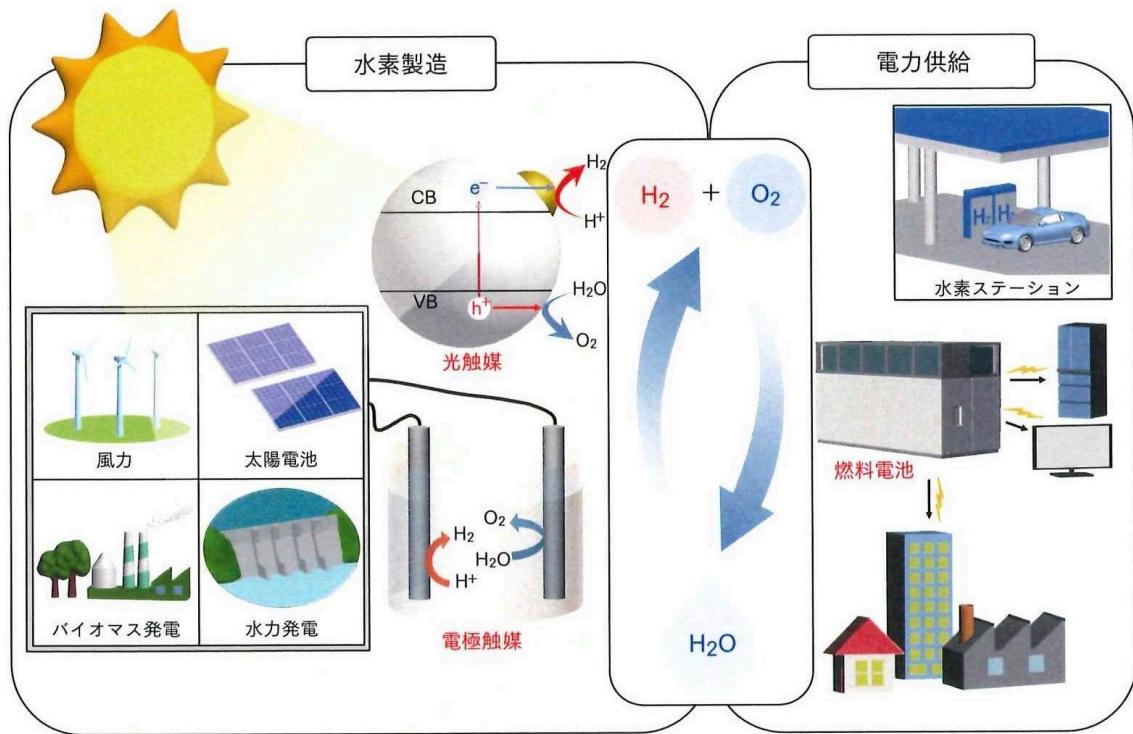


図2 期待される水素社会

またそれにより、持続可能な社会を構築することが期待されています。図2に示したエネルギー変換システムは、そのような社会の構築に不可欠なシステムの1つです。このシステムでは、光触媒もしくは電極触媒により水素を発生させ、得られた水素を燃料電池により電力に変換します。このシステムを用いると、地球上に大量に存在する、水と太陽光のみでエネルギーを得ることが可能です。また、エネルギー媒体（水素）を循環させられるため、エネルギーの枯渇問題が生じません。さらに、このシステムでは地球温暖化に繋がる二酸化炭素が発生しません。このシステムにおける光触媒、電極触媒、および燃料電池は化学と深く関わっていることから、現代の化学には、これらの材料を現在よりもさらに高機能化させることが期待されています。

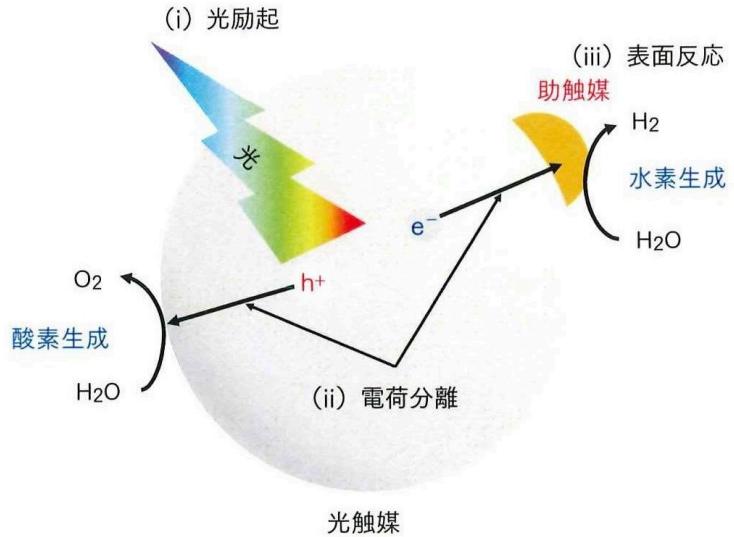


図3 水分解光触媒反応のメカニズム

| 水分解光触媒 |

水素製造に関しては、光触媒反応（図2）を用いると、水と太陽光から直接水素を製造することができます。したがって、水分解光触媒反応は、人類にとって最もクリーンなエネルギー生産反応の1つと考えられています。この反応を進行させる材料の中でも、粉体の半導体光触媒は、系のシンプルさや比表

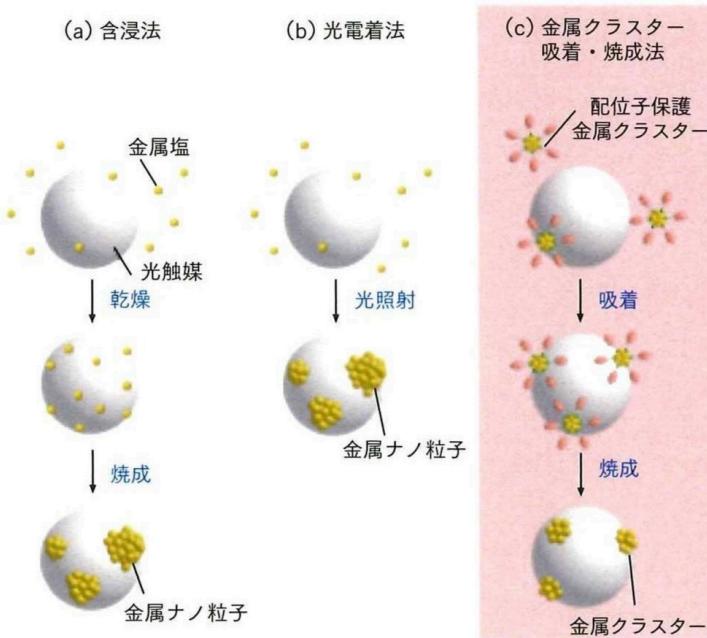


図4 助触媒担持法の比較：(a) 含浸法, (b) 光電着法, (c) 金属クラスター吸着・焼成法

面積を大きくしやすい点において利点があります。これらの特徴を活かして、例えば、太陽光が豊富な砂漠や無人島などに粉体の半導体光触媒を用いた大規模な水素製造プラントを建築すれば、大量の水素が得られると期待されます。

水素と酸素は半導体光触媒により次のように生成されます。まず、光照射により価電子帯から伝導帯への電子励起が生じます（図3-i）。次に、励起電子と価電子帯に残った正孔が光触媒表面へ移動します（図3-ii）。最後に、電子により水が還元され、正孔により水が酸化されます（図3-iii）。理論上は、半導体光触媒の伝導帯下端が水の還元電位よりもマイナス側にあると、水の還元が進行し、水素が生成されます。また、半導体光触媒の価電子帯上端が水の酸化電位よりもプラス側にあれば、水の酸化反応が進行し、酸素が生成されます。しかし、これらの条件を満たした半導体光触媒でも、必ずしも水の完全分解を起こせとは限りません。これは、各反応に活性化エネルギーが存在するためです。そこで、貴金属などからなる金属もしくは金属酸化物ナノ粒子を活性部位（助触媒）として

光触媒上に担持させ、反応の活性化エネルギーを低下させます。このような助触媒担持を行うと、光触媒中における電子と正孔（励起子）の分離が促進され、これにより両者の再結合に基づく反応の失活も抑制されます。これらのことから、半導体光触媒の高機能化には、半導体の改良に加え、助触媒の改良も極めて重要です。

助触媒の担持方法

助触媒の担持においては多くの場合、含浸法（図4-a）もしくは光電着法（図4-b）が用いられます。これらの方法を用いると、非常に簡便な操作で助触媒を光触媒上に担持させられます。光電着法を用いる場合には、助触媒を反応サイトとなる特定表面に優先的に担持させることも可能です。これらの担持法を用いた研究により、高機能な水分解光触媒を創出する上では、助触媒の微細化と合金化による電子構造の制御が極めて有効であることが明らかにされています。

一方、これらの方法では、光触媒上で金属原子を凝集させているため、生成される金属ナノ粒子には必然的にサイズ分布が生じてし

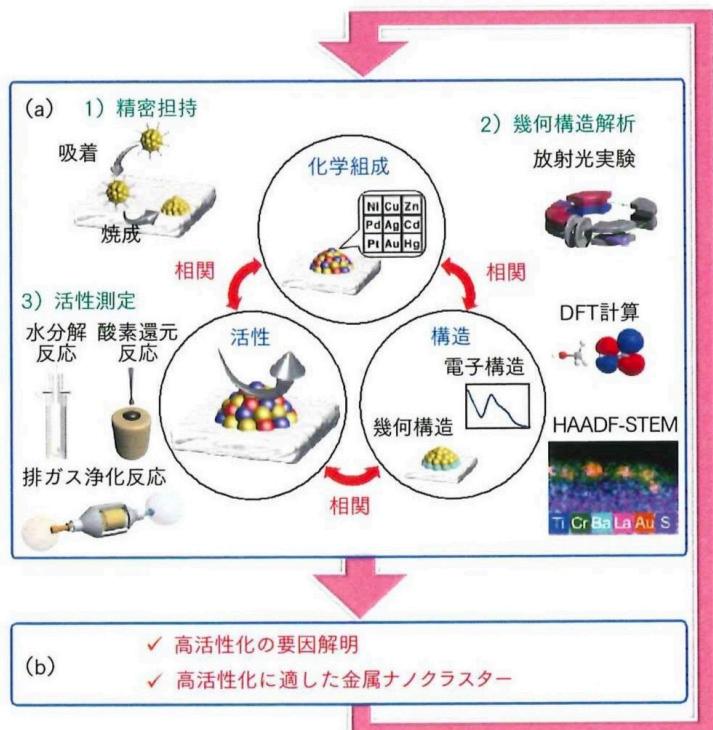


図5 筆者らの取り組み：(a) 実験・解析と (b) 解明・設計のループ

まいります。したがって、これらのことによる助触媒担持では、微細領域でサイズや化学組成が厳密に揃った助触媒、すなわち、電子構造が厳密に制御された助触媒を光触媒上に担持させることは困難です。この問題を解決するため、筆者らが開発したのが、後述する金属クラスター吸着・焼成法です（図4-c）。

筆者らの狙い

筆者らはこれまで、様々な種類の配位子に保護された金属クラスターを精密に合成する方法を確立してきました。また、そのようにして制御された配位子保護金属クラスターをそのままの大きさで光触媒上に吸着させ、その配位子を除去すると、光触媒上に制御された金属クラスターを担持させられることを見いだしました。この方法により光触媒上の金属クラスターの化学組成を原子精度で制御すれば、高活性な金属クラスターの選択的担持に基づく、高機能な水分解光触媒を創出し得ると期待されます。また、原子精度で制御された担持金属クラスターについては、高分解

能測定や理論計算などにより、電子／幾何構造、および担持金属クラスター—触媒表面間の電子／幾何的な相互作用について深い理解を得ることが可能です。これにより、高活性化に重要な要因について深い理解が得られるとともに、さらなる高活性化の明確な設計指針が得られると期待されます。そのようにして得られた情報をもとに、適切な金属クラスターの設計と合成を行えば、水分解光触媒をさらに高機能化させられると期待されます（図5）。しかし、筆者らが研究を開始した時点では、配位子保護金属クラスターを前駆体利用することで水分解光触媒に担持された金属クラスターを原子精度で制御した例はありませんでした。

筆者らは現在、配位子保護金属クラスターの精密合成技術を水分解光触媒研究に導入することで、光触媒上の金属クラスターについても精密制御法を確立すること、またそれにより、助触媒制御が水分解活性に与える影響の詳細を明らかにすることに取り組んでいます。このような研究を通して、水分解光触媒

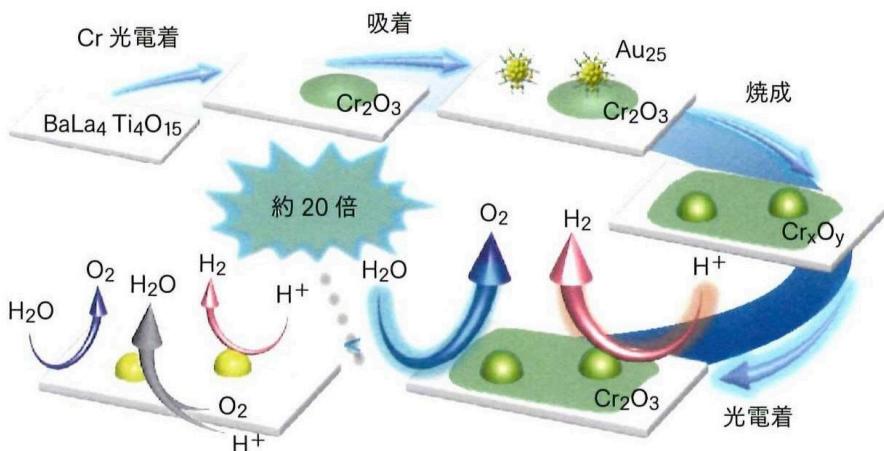


図 6 Au クラスターの高い水素生成活性を活かした高活性な水分解光触媒の創製

を実用化レベルまで高機能化させること（ナノテクによる水分解光触媒の高機能化），またそれにより，水素社会の構築に少しでも貢献することを目指しています。

金属クラスターの精密担持

筆者らの実験ではまず，金属クラスターと光触媒を溶媒中にて混合することで，金属クラスターを光触媒上に吸着させました。金属酸化物光触媒は水中では一般に，表面に水酸基が形成されているため，解離性官能基（カルボキシル基やアミノ基など）を含む配位子に保護された金属クラスターは，配位子と光触媒表面との間の水素結合により，高い吸着率で光触媒表面に吸着します。配位子に解離性官能基が含まれていない場合でも，配位子にフェニル基が含まれていれば，双極子一双極子相互作用により，金属クラスターは比較的高い吸着率で光触媒上に吸着します。そこで，吸着後に光触媒を加熱焼成することで，金属クラスターから保護剤を除去し，制御された金属クラスターを担体上に担持させました（図 4-c）。

水分解光触媒の高機能化の例

ここで，本学の工藤昭彦教授らにより開発された，紫外光応答 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 水分解光触

媒の高機能化に関する研究を紹介します。この研究ではまず，金 25 原子クラスター (Au_{25} クラスター) を $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上にそのままの大きさで担持させました。その後，得られた Au_{25} クラスター 担持 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (Au_{25} クラスター) の水分解活性を測定しました。その結果， Au

助触媒の微細化は水素生成反応だけでなく，逆反応も加速させてしまうことが分かりました。そこで次に， Au_{25} クラスター助触媒上に逆反応阻止膜を形成させることに取り組みました。逆反応の抑制には，酸化クロム (Cr_2O_3) 膜の形成が極めて有効であることが他グループによって見いだされています。しかし彼らの膜形成方法では， Au_{25} クラスター助触媒の構成原子数を維持したまま，その上に Cr_2O_3 膜を形成させることはできませんでした。そのため， Cr_2O_3 膜形成について新たな方法論を確立する必要がありました。具体的には， $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上にまず Cr_2O_3 膜を担持し，その後，配位子保護 Au_{25} クラスターを $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に吸着させました。得られた触媒を低真空下で電気炉にて加熱することで，クラスターの配位子を除去するとともに， Au_{25} クラスターを酸化クロム膜内に埋め込みました（図 6）。このようにして得られた $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Au}_{25}$ クラスター / $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ は，実際に高い水分解活性を示しました。以上のように，この研究では， Au 助触媒の微細化と逆反応阻止膜の形成を組み合わせることで，微細な Au クラスターの高い水素生成能を活かした高活性な水分解光触媒の創製に成功しました（図 6）。

一方，水素吸脱着に関する火山プロットに

基づくと、水素生成に関しては、Auよりもロジウム(Rh)の方が高い生成能を有すると予測されます。したがって、RhとCr酸化物で構成される極微細な助触媒を光触媒上に担持できれば、より高活性な水分解光触媒を創製できると期待されます。そこで筆者らは、微細な $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ クラスターを $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に担持させることにも取り組みましたが、残念ながら、 $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ クラスターについては、精密に合成することができませんでした。そこで、Rh-チオラート錯体を前駆体として用い、それらを $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上にて適度に凝集させ、その後焼成を行いました(図7(a))。その結果、1.3 nm程度の粒径をもつ单分散な

$\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ クラスターを $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に担持させることに成功しました。得られた光触媒は、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ について過去最高の16%の量子收率を示しました(励起波長=270 nm; 図7(b))。この研究で見いだされた $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ クラスターの担持法は、原理的には他の光触媒に対しても適用可能です。また、 $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ クラスター助触媒は、多くの水分解光触媒において有用な助触媒です。今後、この手法を用いることで、多くの水分解光触媒について高い量子收率が得られることが期待されます。

おわりに

水分解光触媒を実用化するためには、最終的には、太陽光エネルギーの約4割を占める

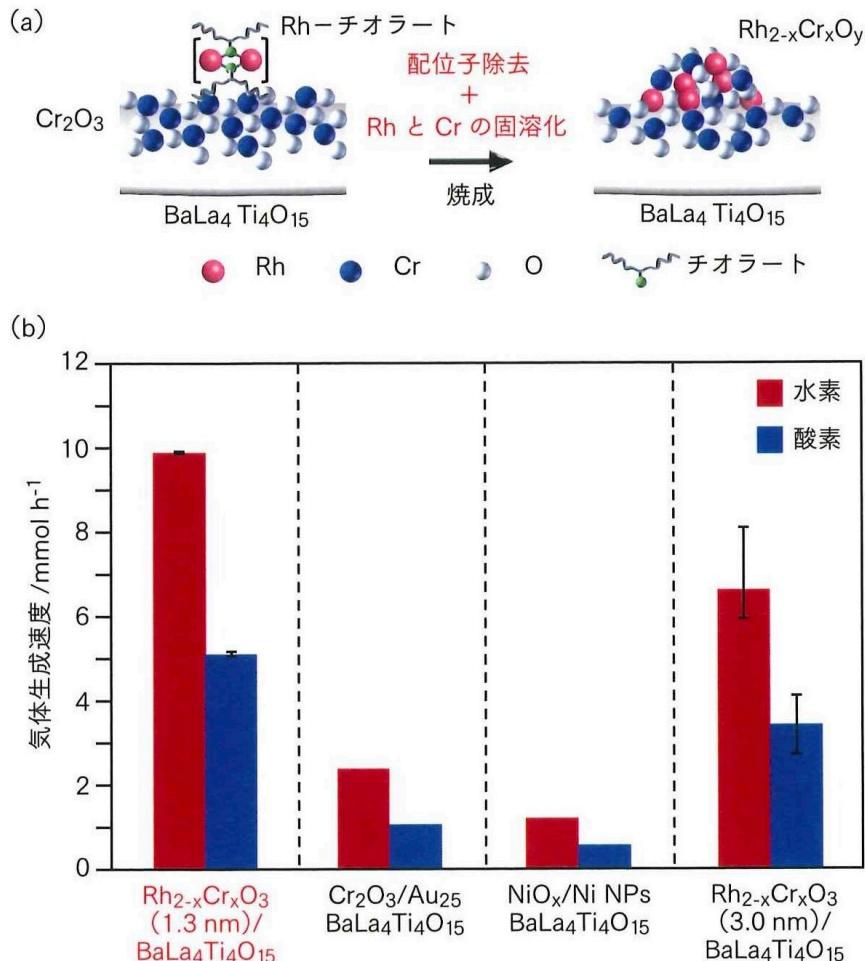


図7 (a) $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_y$ クラスターの担持。(b) 様々な助触媒を用いた $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の水分解活性の比較。 $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (1.3 nm)/ $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ が今回の研究で得られた光触媒

可視光により水分解を生じる光触媒(可視光応答水分解光触媒)を用いる必要があります。現状では、可視光を用いて一段階で水を完全分解できる半導体光触媒はほとんどありません。しかし、可視光での水の完全分解は、植物の光合成を模した、Zスキームと呼ばれる二段階反応を用いた光触媒系でも行うことができます。そこで、筆者らは現在、紫外光応答 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 水分解光触媒の研究で得られた知見をもとに、それら両方の可視光応答水分解光触媒(システム)を高機能化させることに取り組んでいます。このような研究を通して、将来の水素社会構築に少しでも貢献できたらと考えています。