

光触媒上における金属微粒子助触媒の精密制御技術の開発

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 講師 かわわき とくひさ 川脇 徳久
 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 カーボンバリュー研究拠点

東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 カーボンバリュー研究拠点 客員教授 ねぎし ゆういち 根岸 雄一

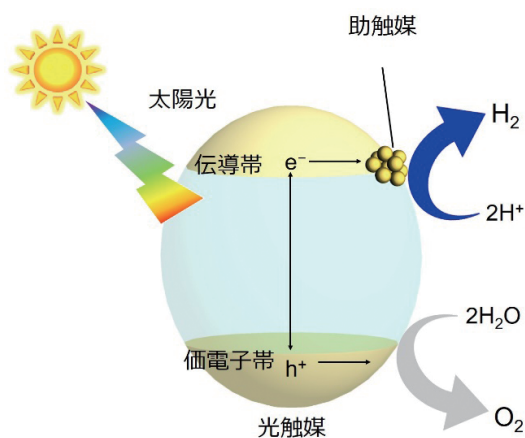
1. はじめに

我々は、液相法により合成される粒径が 1 nm 程度の金属ナノクラスター (NCs) を助触媒として活用することで、水分解や二酸化炭素還元光触媒を高活性化させることに取り組んでいます。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ます。水素 (H₂) は炭素源を含まないため、二酸化炭素の排出抑制といった観点からも、資源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ます。こうした H₂ の製造方法として、太陽光のエネルギーを利用して水から H₂ 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 H₂ を製造することが可能です【図 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の開発が長年注目を集めています。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サイズが数〜数十 nm の金属ナノ粒子 (NPs) 助触媒から構成されています【図 1】。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おり、その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ます¹⁾。特に、化

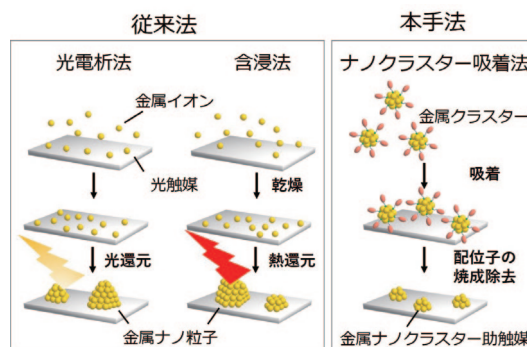
学的に液相合成された金属 NCs を前駆体に用いると、従来よりも粒径をより微細かつ精密に制御できることが見いだされています【図 2】。金ナノクラスター (Au NCs) は、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、ルテニウムなどの他の貴金属 NPs と同様に、水分解光触媒の活性向上に有効な助触媒の一つです。さらに、配位子に硫黄 (S) を含む炭化水素であるチオラート (SR) を用いると、1 nm 程度の粒径にて、原子レベルの精密さで Au NCs を合成することが可能であるといった利点があります (Au_n(SR)_m NCs ; n=Au 構成原子数, m=SR 構成分子数)。それら金属 NCs を前駆体に用いれば、助触媒の粒径制御により、水分解活性の向上を誘起できると期待されます。また、近年では、それら Au_n(SR)_m NCs について、一部の Au 原子を異元素で置換することも可能になりました²⁾。そうして得られる一連の金属 NCs 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、高活性化に対する新たな設計指針が得られると期待されます。そうした期待から、我々は、精密金属 NCs 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ます。

2. 金属ナノクラスターの精密合成

金属 NCs は一般に、金属塩と有機配位子を含む溶



【図 1】 光触媒および助触媒と水分解光触媒の反応メカニズム



【図 2】 従来法と我々の助触媒担持法(本手法)の違い

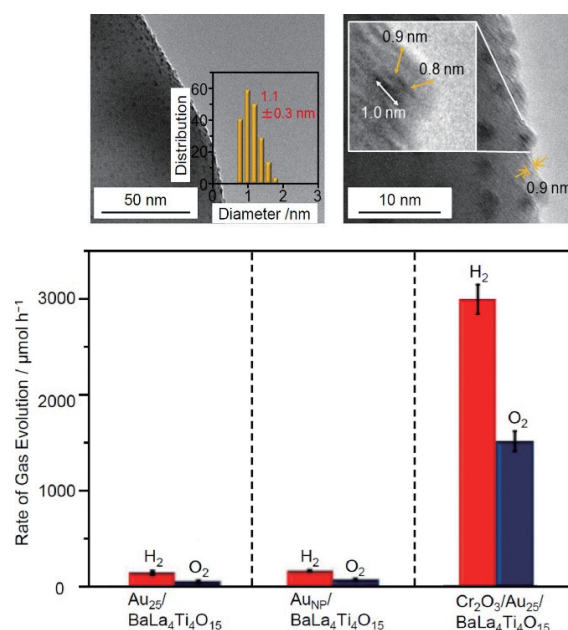
媒中にて還元反応を起こすことによって、合成することが可能です。その後、各種溶媒を用いた洗浄によって前駆体や副生成物を取り除くことによって、所望の金属 NCs を得ることができます³⁾。ここでは、本稿で用いた複数の金属 NCs の合成法について、簡便に述べます。グルタチオン (SG) によって保護された Au NCs ($Au_n(SG)_m$) や Rh NCs ($Rh_n(SG)_m$) については、溶媒中にグルタチオンと金属塩を溶解させた後に還元剤を加えることで、構成原子数に分布のある NCs を調製しました。その後、 $Au_n(SG)_m$ NCs については混合物を構成原子数毎に高分解能で分離することで、構成原子数の規定された $Au_n(SG)_m$ NCs を得ました。さらに、フェニルエタンチオラート (PET) を配位子として用いて、NCs の成長速度を制御し、適切な還元剤や実験条件を選択することで、構成原子数の規定された $Au_{24}M(PET)_{18}$ NCs ($M=Au, Pt$ or Pd) を得ました。Pt NCs については、 $Au_n(SR)_m$ NCs と同様の手法では合成が困難でした。これは、Pt と S の結合力の弱さに起因すると考えられます。そこで、Pt とより強い結合を有する一酸化炭素 (CO) を系中にて生成できるポリオール還元法と配位子交換法を組み合わせることによって、 $Pt_n(SR)_m(CO)_l$ NCs を得ました⁴⁾。

3. 水分解光触媒の高機能化

得られたこれらの金属 NCs を光触媒上に担持しました。しかし、このままでは、液相合成時に金属 NC に吸着した有機配位子が、反応基質の接近を妨げてしまったり、触媒担体との間の電子移動を妨げてしまうことで、その活性低下を誘起してしまいます⁵⁾。そこで、適切な温度にて焼成操作をすることで、余分な有機配位子を金属 NC 表面から取り除くことで、金属 NCs 担持触媒を得ました。

3.1. Au_{25} 助触媒を用いた光触媒水分解

この検討では、助触媒の前駆体には、サイズ選択的的大量合成が可能な SG 保護 Au_{25} NC ($Au_{25}(SG)_{18}$) を用いました。光触媒として、最先端光触媒の一つである $BaLa_4Ti_4O_{15}$ を用いました。一般に、水分解光触媒上では、水の分解と同時に、生じた酸素が還元される逆反応 (酸素還元反応) も起きやすいため、逆反応阻止膜として有用な酸化クロム (Cr_2O_3) シェルを Au_{25} 表面に形成させることを試みました。このシェル形成工程では、 Au_{25} を担持させる前にまず、光電着法によ



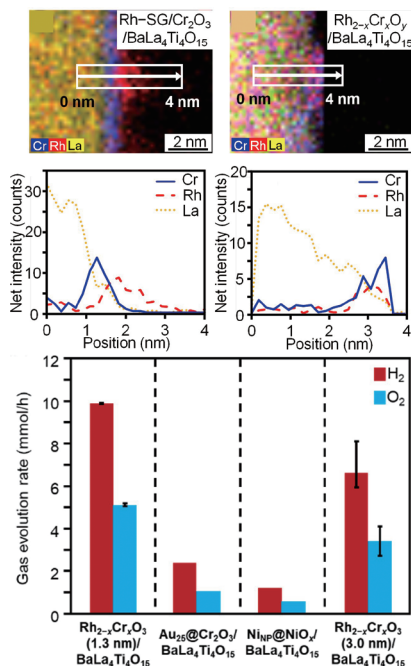
【図3】 Au_{25} NC を担持した Cr_2O_3 シェル被覆 $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 光触媒の透過型電子顕微鏡像とその高い水分解活性

り Cr_2O_3 層を $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 上に担持させました。その後、 $Au_{25}(SG)_{18}$ を吸着させて焼成しました。焼成後の光触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像には、平均粒径が 1.13 ± 0.27 nm の粒子が観測され、高分解能 (HR)-TEM 像には、1 nm 程度の電子密度の濃い粒子の周りに、厚さ 0.7–0.9 nm 程度の電子密度の薄い膜の形成が観測されました【図3】。これらの結果は、こうした焼成により、 Au_{25} が Cr_2O_3 層内へ埋め込まれたことを示しています。こうして得られた $Cr_2O_3/Au_{25}/BaLa_4Ti_4O_{15}$ は、 $Au_{25}/BaLa_4Ti_4O_{15}$ と比較して、約 19 倍も高い水分解活性を示しました【図3】。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ました^{6,7)}。我々は、先ほどと類似した手法により、 Au_{25} の 1 つの Au がパラジウム (Pd) もしくは Pt に置き換わった、 $Au_{24}Pd$ もしくは $Au_{24}Pt$ NCs を合成し、 $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 上に担持させることで、助触媒の異原子置換効果を調べています。その結果、 Au_{25} NCs への Pt 置換と Cr_2O_3 膜形成を組み合わせると、さらに高活性かつ高安定性を有する光触媒を創成できることを見出しています⁸⁾。

3.2. 微細な $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ 助触媒による高活性な水分解

Au は S との結合が非常に強いことで、配位子構造に依存して原子精度にてサイズ制御された $Au_n(SR)_m$ NCs

として得ることができるという利点があります。一方で、一般的に Au は必ずしも水素生成反応 (HER) に対して有効な金属種とはいえません。多くの水分解光触媒では, Rh や Pt などの金属や金属酸化物が助触媒として利用されることが殆どですが, それらは担持方法の原理上, 粒径分布が幅広く, 粗大な粒子が多いという欠点もあります【図 1】。そこで, 本研究では, 複数ステップに基づいた新たな方法論を確立することで, 極微細な $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ 粒子を狭いサイズ分布にて $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 上に担持させることを試みました。液相還元法により得られた $Rh_n(SG)_m$ と, $Cr_2O_3/BaLa_4Ti_4O_{15}$ を水中にて攪拌することにより, $Cr_2O_3/BaLa_4Ti_4O_{15}$ 上に $Rh_n(SG)_m$ を吸着させ, さらに加熱焼成しました。走査透過型電子顕微鏡 - エネルギー分散型 X 線分析 (STEM-EDX) により得られた, 焼成前後の光触媒の元素マッピングと, 各元素の線分析の結果を【図 4】に示します。焼成前 ($Rh-SG/Cr_2O_3/BaLa_4Ti_4O_{15}$) には, Rh は Cr_2O_3 膜上に存在していますが, 焼成後 ($Rh_{2-x}Cr_xO_3/BaLa_4Ti_4O_{15}$) には, Rh と Cr は同じ層に存在していました。また, 焼成後の光触媒の Rh K 端および Cr K 端の X 線吸収端近傍構造は, $Rh_{1.5}Cr_{0.5}O_3$ と似た形状を示しました。これらの結果は, 焼成により, 極微細な Rh (III)-(Cr (III), Cr (VI)) 混合酸化物粒子が $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 上に担持されたことを示しています。さらに, 焼成後の光触媒に紫

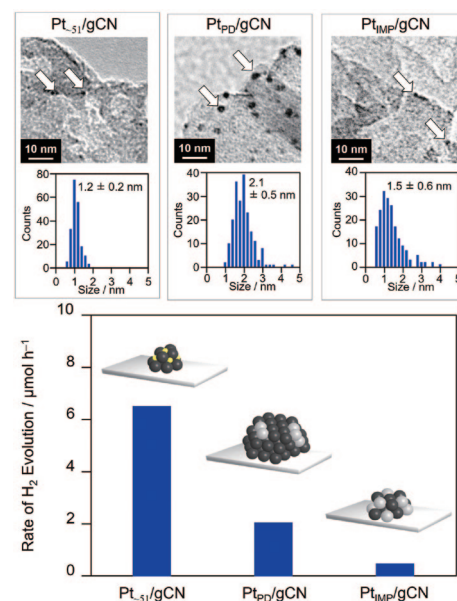


【図 4】 微細な $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ 助触媒を担持した $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 光触媒の透過型電子顕微鏡による元素マッピング像とラインプロファイルおよび従来助触媒との水分解活性の比較

外光を 1 時間照射することで, サンプルに含まれる高酸化状態の Cr を Cr (III) へと還元しました ($Rh_{2-x}Cr_xO_3/BaLa_4Ti_4O_{15}$)。光照射後のサンプルの TEM 像には, 粒径 1.3 ± 0.3 nm の $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ 粒子が観測されました。こうして得られた $Rh_{2-x}Cr_xO_3/BaLa_4Ti_4O_{15}$ の水分解活性を調べました。異なる助触媒担持量の中でも, 我々の手法にて作製した 0.09 wt% の Rh および 0.10 wt% の Cr を含む $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ (1.3 nm) / $BaLa_4Ti_4O_{15}$ が最も高い活性を示し【図 4】, 光を 10 時間照射し続けても, 粒径の増大は殆どなく, また活性の低下も殆ど生じませんでした。270 nm の励起における量子収率の測定から, $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ (1.3 nm) / $BaLa_4Ti_4O_{15}$ は, 最大で 16% の量子収率を有していることが明らかになり, これらは, 従来法である含浸法および光電析法にて $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ 粒子を $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 上に担持させた場合に比べて高い活性でした。このことは, 微細な $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ 粒子の担持には本手法が極めて有効であることを示しています⁹⁾。

3. 3. 微細な Pt NC 助触媒による高活性な水分解水素生成

Rh と同様に有用な助触媒金属種として知られる Pt を微細な粒径に保って, 光触媒上に担持する手法の確立を目指しました。光触媒には, 安価で無害な可視光応答光触媒として有望視されているグラファイト状窒化炭素 ($g-C_3N_4$) を用いました。次に, PET と CO で



【図 5】 本手法および従来法にて担持した Pt 助触媒担持 $g-C_3N_4$ 光触媒の透過型電子顕微鏡像とその水分解水素生成活性の比較

保護された Pt_{~51}(PET)_m(CO)_l NCs を合成しました。得られた Pt_{~51}(PET)_m(CO)_l NCs を、g-C₃N₄ と共にトルエン中で攪拌することによって、g-C₃N₄ 上に吸着させ、焼成することによって光触媒を調製しました (Pt_{~51}/gCN)。Pt_{~51}/gCN の TEM 像から、微細な粒径 (1.2±0.2 nm) の Pt 助触媒が g-C₃N₄ 上に得られたことが確認されました。つまり、一連の操作において、Pt_{~51} NC は g-C₃N₄ 上に凝集していないことを示しています【図 5】。さらに、従来法である光電析 (PD) 法 (Pt PD/gCN) と含浸 (IMP) 法 (Pt IMP/gCN) で Pt 助触媒を担持した g-C₃N₄ と比較して、Pt_{~51} 助触媒は微細な粒径を有していました【図 5】。また、Pt_{~51}/gCN の Pt L₃ 端 X 線吸収端近傍構造スペクトルから Pt_{~51} 助触媒は、その金属的な電子状態をほぼ維持していることが示唆されました。続いて、得られた光触媒の H₂ 生成活性を調べました。本研究では、水素生成反応 (HER) 側の助触媒となる Pt NC の効果をより正確に見積もるために、酸化反応側の犠牲剤 (メタノール) を用いた半反応にて評価しました。測定では、Pt 助触媒担持 g-C₃N₄ をメタノールを含む水中に分散させ、可視光 (>410 nm) を照射して、一定時間ごとの H₂ 生成量をガスクロマトグラフによって定量しました。Pt_{~51}/gCN、Pt PD/gCN および Pt IMP/gCN において、H₂ 生成速度を比較した結果を【図 5】に示します。Pt_{~51}/gCN は、Pt PD/gCN および Pt IMP/gCN と比較して、それぞれ約 3.5 倍と約 13 倍高い H₂ 生成速度を示しました。さらに、Pt 担持量当たりの活性は、PD 法で調製された Pt PD/gCN と比較して、約 53 倍となりました。これは高価な貴金属である Pt の使用量を大幅に削減しつつ、H₂ 生成活性を大きく向上できることを示しています¹⁰⁾。

4. おわりに

我々は、液相法により合成される精密金属 NCs を助触媒として活用することで、水分解光触媒を高機能化させることに取り組んでいます。本稿では、そうした研究において、Au NCs 助触媒担持 BaLa₄Ti₄O₁₅ に関して得られた結果を紹介しました。これらの研究により、極微細な Au NCs の特性を活かして、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りました。そこで、新たな Cr₂O₃ シェル形成手段を確立し、それにより、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ました。また、Au₂₅ の 1

つの Au を Pd もしくは Pt に置換すると、水分解活性をさらに向上させられることも明らかになりました。また、粒径が 1 nm 程度の微細な Rh_{2-x}Cr_xO₃ 粒子や Pt 粒子を光触媒上に担持する手法を確立し、これらが従来法にてそれぞれの助触媒を担持した場合と比べて高い水分解水素生成活性を示すことを明らかにしました (Pt 粒子については半反応にて評価)。さらに、筆者らは、このような HER 活性向上効果のサイズや金属種依存性の調査にも取り組んでいます。その結果、1) 金属 NC よりもさらに小さな金属単原子 (SA) が HER の助触媒として機能すること、2) SA では Pt ではなく Pd が最も HER に高い活性を示す金属元素であることを明らかにしています¹¹⁾。現在、報告が増加し続けている様々な精密金属 NCs を助触媒として活用すれば、今後、さらに高機能な水分解光触媒が創出し得ると期待されます。

参考文献

- 1) T. Kawawaki, Y. Mori, K. Wakamatsu, S. Ozaki, M. Kawachi, S. Hossain, Y. Negishi, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 16081–16113 (2020).
- 2) Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 6219–6225 (2010).
- 3) W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, Y. Negishi, *Coord. Chem. Rev.*, **320–321**, 238–250 (2016).
- 4) L. V. Nair, S. Hossain, S. Wakayama, S. Takagi, M. Yoshioka, J. Maekawa, A. Harasawa, B. Kumar, Y. Niihori, W. Kurashige, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 11002–11009 (2017).
- 5) T. Kawawaki, Y. Kataoka, M. Hirata, Y. Akinaga, R. Takahata, K. Wakamatsu, Y. Fujiki, M. Kataoka, S. Kikkawa, A. S. Alotabi, S. Hossain, D. J. Osborn, T. Teranishi, G. G. Andersson, G. F. Metha, S. Yamazoe, Y. Negishi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **60**, 21340–21350 (2021).
- 6) Y. Negishi, M. Mizuno, M. Hirayama, M. Omatoi, T. Takayama, A. Iwase, A. Kudo, *Nanoscale*, **5**, 7188 (2013).
- 7) 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, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 13669 (2018).
- 8) W. Kurashige, R. Hayashi, K. Wakamatsu, Y. Kataoka, S. Hossain, A. Iwase, A. Kudo, S. Yamazoe, Y. Negishi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 4175 (2019).
- 9) W. Kurashige, Y. Mori, S. Ozaki, M. Kawachi, S. Hossain, T. Kawawaki, C. J. Shearer, A. Iwase, G. F. Metha, S. Yamazoe, A. Kudo, Y. Negishi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **59**, 7076–7082 (2020).
- 10) D. Yazaki, T. Kawawaki, D. Hirayama, M. Kawachi, K. Kato, S. Oguchi, Y. Yamaguchi, S. Kikkawa, Y. Ueki, S. Hossain, D. J. Osborn, F. Ozaki, S. Tanaka, J. Yoshinobu, G. F. Metha, S. Yamazoe, A. Kudo, A. Yamakata, Y. Negishi, *Small*, **19**, 2208287 (2023).
- 11) Y. Akinaga, T. Kawawaki, H. Kameko, Y. Yamazaki, K. Yamazaki, Y. Nakayasu, K. Kato, Y. Tanaka, A. T. Hanindriyo, M. Takagi, T. Shimazaki, M. Tachikawa, A. Yamakata, Y. Negishi, *Adv. Funct. Mater.*, **33**, 2303321 (2023).