

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年6月15日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K21402

研究課題名(和文) 助触媒金属クラスターの厳密組成制御とその効果の解明による高活性水分解光触媒の創製

研究課題名(英文) Precise composition control of metal-cluster cocatalyst, elucidation of their effects and creation of high activity water-splitting photocatalyst

研究代表者

藏重 亘 (Kurashige, Wataru)

東京理科大学・理学部第一部応用化学学科・講師

研究者番号：50734589

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではまず、Au₂₅クラスター担持光触媒(Au₂₅-BaLa₄Ti₄₀15)を対象に、助触媒の微細化が水分解の各素反応に与える影響の解明に取り組んだところ、助触媒の微細化は、水素生成反応を加速させる一方で、逆反応も加速させてしまうことが明らかになった。そこで次に、Au₂₅クラスター助触媒の凝集を抑制しつつ、その上にCr₂₀₃シェルを形成させ、逆反応を抑制することに取り組んだ。その結果、SMSIを利用することで、Au₂₅クラスター助触媒をCr₂₀₃膜に埋め込むことに成功し、Cr₂₀₃シェルのないAu₂₅-BaLa₄Ti₄₀15よりも19倍程度高い活性を有する光触媒を創製することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Water-splitting photocatalysts are generally composed of a semiconductor photocatalyst and metal nanoparticle cocatalyst that acts as the reaction site. Effective strategies to achieve highly active photocatalysts include improving the semiconductor photocatalyst and the cocatalyst. Herein, we report a study on a gold (Au) cluster-supported BaLa₄Ti₄₀15 photocatalyst. In this study, first, the influence of refining Au cluster cocatalyst particles on the water-splitting reaction was clarified at an elementary reaction level. As a result, we found that suppressing the back reaction is an important factor to achieve high activity by refining the cocatalyst. Then, we formed a Cr₂₀₃ shell on the Au cluster cocatalyst particles (Au₂₅) to prevent the back reaction. The resulting water-splitting photocatalyst was highly active and stable, exhibiting activity about 19 times higher than that of Au₂₅-BaLa₄Ti₄₀15 without a Cr₂₀₃ shell.

研究分野：クラスター化学、ナノ物質化学、物理化学

キーワード：金属クラスター 光触媒 助触媒 精密担持 SMSI

1. 研究開始当初の背景

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。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いだされている(図1(b))。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。そうした期待から、我々は、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。

2. 研究の目的

本研究では、Au₂₅クラスター担持BaLa₄Ti₄O₁₅光触媒(Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅)を対象に、まず、助触媒の微細化が水分解の各素反応に与える影響の解明に取り組んだ。さらに、Au₂₅クラスター助触媒の凝集を抑制しつつ、その上にCr₂O₃シェルを形成させる方法を確立することで、助触媒の微細化による効果を活かした、高活性な水分解光触媒を創製することを目指した。

3. 研究の方法

本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。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クラスター(Au₂₅(SG)₁₈)を用いた。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℃で2時間焼成し、配位子を除去することで作製した(図1(b))。こうして得られたAu₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅(0.1 wt% Au)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。次に、金属-

担体間の強い相互作用(strong metal-support interaction; 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。具体的には、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、その後、Au₂₅(SG)₁₈を吸着し、低真空下(> 1.0 x 10⁻¹ Pa)にて300℃で2時間焼成した。

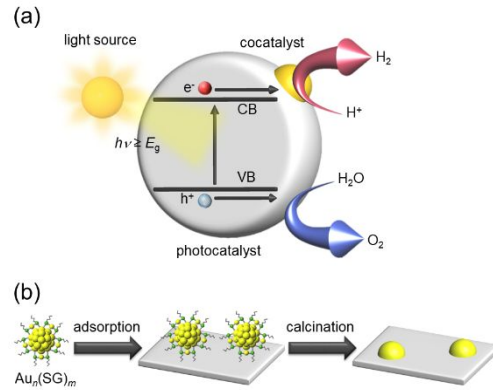


図1. (a)水分解半導体光触媒の模式図, (b)助触媒の精密制御方法。

4. 研究成果

本手法によって得られた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。また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5.4±2.8 nmの金ナノ粒子(AuNP)が担持された光触媒(AuNP-BaLa₄Ti₄O₁₅; 0.1 wt% Au)から発生した気体量と同程度であった。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。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2)。そこで我々は次に、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

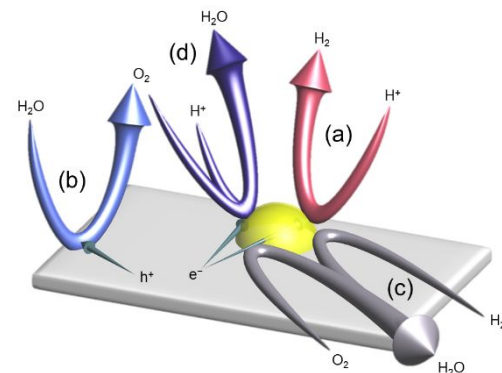


図2. 水分解光触媒表面で生じる素反応; (a)水素生成反応, (b)酸素生成反応, (c)逆反応, (d)光酸素還元により誘起された逆反応。

2(a)について検討を行った。その結果、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効果があることが分かった。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。そこで我々は次に、金クラスター助触媒の微細化が、逆反応に与える影響についても調べた。その結果、金クラスター助触媒の微細化は、光酸素還元で誘起された逆反応(図2(d))についても加速させる効果があることが明らかになった。こうした二つの相殺効果により(図3)、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、水分解活性が向上しなかったと解釈される。

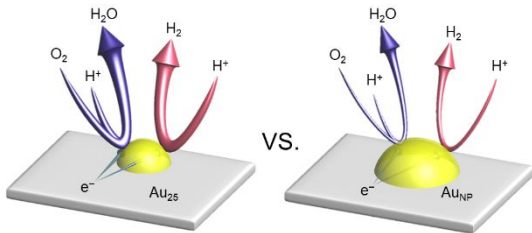


図 3. 金クラスター助触媒担持 BaLa₄Ti₄O₁₅ における助触媒微細化の効果。

こうして得られた知見に基づくと、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、水素生成能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。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4(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、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。そこで我々は、そうした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(図4(b))。図5(a)(b)に、0.5 wt%のCr(0.5 wt% Cr)によりCr₂O₃層を形成させた光触媒(Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅)のTEM像と高分解能(HR)-TEM像をそれぞれ示す。これらの写真より、0.7-1.3 nm程度の膜厚のCr₂O₃層がBaLa₄Ti₄O₁₅上に担持された様子が見て取れる。得られたCr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅にAu₂₅(SG)₁₈を吸着させ(図5(c)(d))(Au₂₅(SG)₁₈-Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅)、焼成処理を行った後の光触媒(Au₂₅-Cr_xO_y-BaLa₄Ti₄O₁₅)のTEM像(図5(e))に

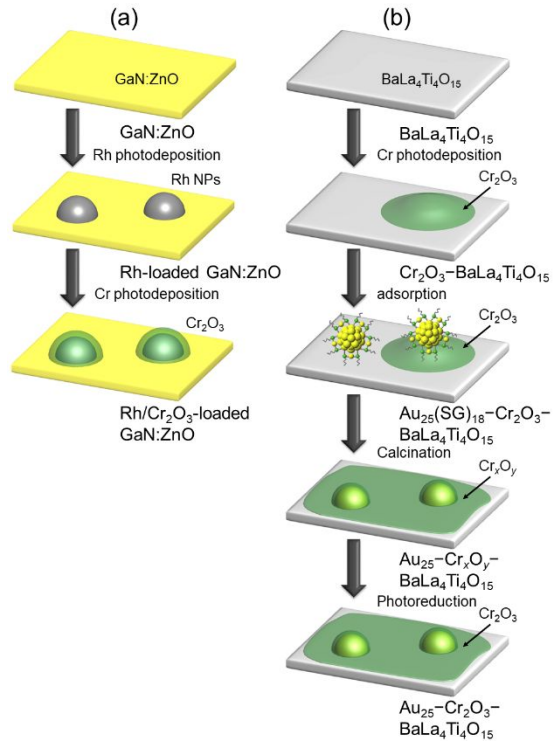


図 4. Cr₂O₃ シェルの形成方法; (a)過去の報告, (b)本研究。

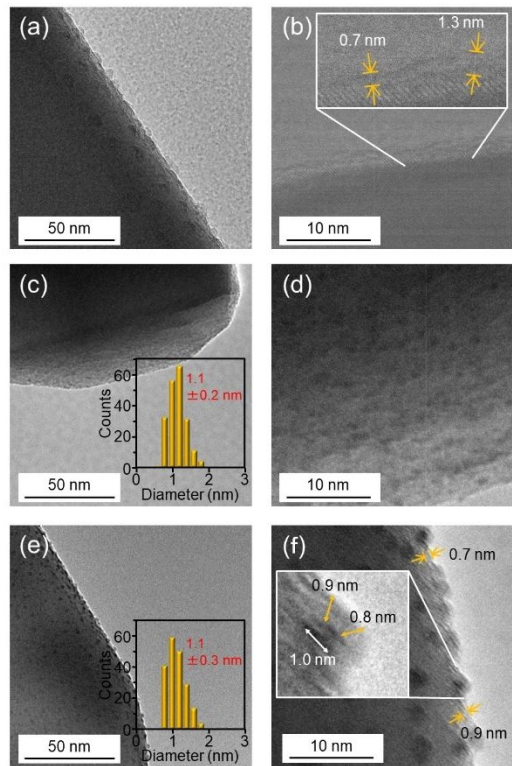


図 5. 光触媒のTEM((a)(c)(e))及びHR-TEM((b)(d)(f))写真; (a)(b)Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅, (c)(d)Au₂₅(SG)₁₈-Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅, (e)(f)Au₂₅-Cr_xO_y-BaLa₄Ti₄O₁₅.

は、平均粒径が1.1±0.3 nmの粒子が観測され、HR-TEM像(図5(f))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た。これらの結果は、こうした焼成により、Au₂₅が酸化クロム層内へ埋め込まれたことを示している(図4(b))。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Cr₂O₃へと還元することで、最終的に目的のAu₂₅-Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅を得た。こうして得られたAu₂₅-Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅は、Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅と比較して、実際に高い水分分解活性を示した。図6にAu₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅とAu₂₅-Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅の水分分解活性を比較した図を示す。Cr₂O₃シエル形成前のAu₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅からは、160.5 μmol/hのH₂が発生した。一方、Cr₂O₃シエル形成後のAu₂₅-Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅からは、3032 μmol/hのH₂が発生した。このことは、Cr₂O₃シエル形成により、光触媒の水分分解活性が約19倍向上したことを示している。Cr₂O₃自体は水分分解活性を殆ど向上させない。また、こうしたCr₂O₃シエル形成により、Au₂₅の電子状態には殆ど変化が観測されなかった。従って、Cr₂O₃シエ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、Au₂₅-Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅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、Cr₂O₃シエルの形成により、極微細なAu₂₅の特性を活かした、高活性な水分分解光触媒を創製することに成功した。

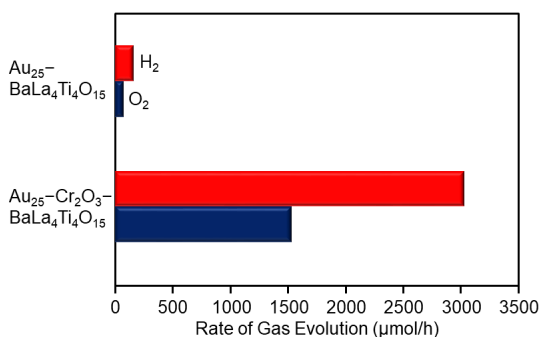


図 6. Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅ と Au₂₅-Cr₂O₃-BaLa₄Ti₄O₁₅ の水分分解活性の比較。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 18 件)

- S. Hossain, T. Ono, M. Yoshioka, G. Hu, M. Hosoi, Z. Chen, L. V. Nair, Y. Niihori, W. Kurashige, D.-e. Jiang, Y. Negishi, Thiolate-Protected Trimetallic Au₂₀Ag₄Pd and Au₂₀Ag₄Pt Alloy Clusters with Controlled Chemical Composition and Metal Positions, *J. Phys. Chem. Lett.*, in press, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b00910 査読有。
- 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, Au₂₅-Loaded BaLa₄Ti₄O₁₅ Water-Splitting Photocatalyst with Enhanced Activity and Durability Produced Using New Chromium Oxide Shell Formation Method, *J. Phys. Chem. C*, in press, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00151 査読有。
- W. Kurashige, R. Kumazawa, Y. Mori, Y. Negishi, Au₂₅ Cluster-Loaded SrTiO₃ Water-Splitting Photocatalyst; Preparation and Elucidation of The Effect of Cocatalyst Refinement on Photocatalytic Activity, *J. Mater. Appl.*, in press, <http://www.xpublication.com/index.php/jma/article/view/107> 査読有。
- Y. Niihori, D. Shima, K. Yoshida, K. Hamada, L. V. Nair, S. Hossain, W. Kurashige, Y. Negishi, High-performance Liquid Chromatography Mass Spectrometry of Gold and Alloy Clusters Protected by Hydrophilic Thiolates, *Nanoscale*, 10, 2018, 1641-1649, DOI: 10.1039/C7NR07840D 査読有。
- K. Ishimoto, T. Tajima, H. Miyake, M. Yamagami, W. Kurashige, Y. Negishi, Y. Takaguchi, Photo-induced H₂ Evolution from Water via the Dissociation of Excitons in Water-Dispersible Single-Walled Carbon Nanotube Sensitizers, *Chem. Commun.*, 54, 2018, 393-396, DOI: 10.1039/C7CC07194 査読有。
- K. Kurniawan, T. Tajima, Y. Kubo, H. Miyake, W. Kurashige, Y. Negishi and Y. Takaguchi, Incorporating a TiO_x Shell in Single-Walled Carbon Nanotube/Fullerodendron Coaxial Nanowires: Increasing the Photocatalytic Evolution of H₂ from Water under Irradiation with Visible Light, *RSC Adv.*, 7, 2017, 31617-31770, DOI: 10.1039/C7RA05412B 査読有。
- Y. Niihori, S. Hossain, S. Sharma, B. Kumar, W. Kurashige, Y. Negishi, Understanding and Practical Use of Ligand and Metal Exchange Reactions in Thiolate-Protected Metal Clusters to Synthesize Controlled Metal Clusters, *Chem. Rec.*, 17, 2017, 473-484, DOI: 10.1002/tcr.201700002 査読有。
- H. Yamamoto, P. Maity, R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, W. Kurashige, Y. Negishi, T. Tsukuda, Monodisperse Iridium Clusters Protected by Phenylacetylene: Implication for Size-Dependent Evolution of Binding Sites, *J. Phys. Chem. C*, 121, 2017, 10936-10941, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12121 査読有。
- L. V. Nair, S. Hossain, S. Wakayama, S. Takagi, M. Yoshioka, J. Maekawa, A. Harasawa, B. Kumar, Y. Niihori, W. Kurashige, Y. Negishi, [P₁₁(CO)₁₂(PPh₃)₈]ⁿ⁺ (n = 1, 2): Synthesis and Geometric/Electronic Structures, *J. Phys.*

- Chem. C*, 2017, 121, 11002-11009, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00978 査読有.
10. Y. Niihori, S. Hossain, B. Kumar, L. V. Nair, W. Kurashige, Y. Negishi, Perspective: Exchange Reactions in Thiolate-Protected Metal Clusters, *APL Mater.*, 5, 2017, 053201, DOI: 10.1063/1.4978373 査読有.
 11. N. Murakami, Y. Tango, H. Miyake, T. Tajima, Y. Nishina, W. Kurashige, Y. Negishi, Y. Takaguchi, SWCNT Photocatalyst: Hydrogen Evolution from Water upon Photoexcitation of (8,3)SWCNT at 680-nm Light, *Sci. Rep.*, 7, 2017, 43445 (7 pages), DOI: 10.1038/srep43445 査読有.
 12. Y. Niihori, Y. Kikuchi, D. Shima, C. Uchida, S. Sharma, S. Hossain, W. Kurashige, Y. Negishi, Separation of Glutathionate-Protected Gold Clusters by Reversed-Phase Ion Pair High-Performance Liquid Chromatography, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56, 2017, 1029-1035, DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03814 査読有.
 13. S. Hossain, W. Kurashige, S. Wakayama, B. Kumar, L. V. Nair, Y. Niihori, Y. Negishi, Ligand Exchange Reactions in Thiolate-Protected Au₂₅ Nanoclusters with Selenolates or Tellurolates: Preferential Exchange Sites and Effects on Electronic Structure, *J. Phys. Chem. C*, 120, 2016, 25861-25869, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08636 査読有.
 14. S. Sharma, S. Yamazoe, T. Ono, W. Kurashige, Y. Niihori, K. Nobusada, T. Tsukuda, Y. Negishi, Tuning the Electronic Structure of Thiolate-Protected 25-Atom Clusters by Co-Substitution with Metals Having Different Preferential Sites, *Dalton Trans.*, 45, 2016, 18064-18068, DOI: 10.1039/C6DT03214A 査読有.
 15. R. Ishida, S. Arai, W. Kurashige, S. Yamazoe, K. Koyasu, Y. Negishi, T. Tsukuda, Halogen Adsorbates on Polymer-Stabilized Gold Clusters: Mass Spectrometric Detection and Effects on Catalysis, *Chin. J. Catal.*, 37, 2016, 1656-1661, DOI: 10.1016/S1872-2067(16)62501-9 査読有.
 16. Y. Niihori, M. Eguro, A. Kato, S. Sharma, B. Kumar, W. Kurashige, K. Nobusada, Y. Negishi, Improvements in the Ligand-Exchange Reactivity of Phenylethanethiolate-Protected Au₂₅ Nanocluster by Ag or Cu Incorporation, *J. Phys. Chem. C*, 120, 2016, 14301-14309, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b03812 査読有.
 17. W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, Y. Negishi, Precise Synthesis, Functionalization and Application of Thiolate-Protected Gold Clusters, *Coord. Chem. Rev.*, 320-321, 2016, 238-250, DOI: 10.1016/j.ccr.2016.02.013 査読有.
 18. Y. Niihori, C. Uchida, W. Kurashige, Y. Negishi, High-Resolution Separation of Thiolate-Protected Gold Clusters by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 2016, 4251-4265, DOI: 10.1039/C5CP04660B 査読有.
- (学会発表) (計 10 件)
1. Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, Creation of High Activity Water-Splitting Photocatalyst using Au₂₅ Cluster Cocatalyst, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC), 2018 年 3 月
 2. Wataru Kurashige, Rina Kumazawa, Rui Hayashi, Tomoaki Takayama, Akihide Iwase, Akihiko Kudo, Yuichi Negishi, Creation of High Activity Water-Splitting Photocatalyst using Au₂₅ Cluster Cocatalyst, Photocatalysis 2 & SIEMME'23, 2018 年 12 月
 3. 藏重 亘, 根岸 雄一, 新規有機配位子保護金属クラスターの精密合成と水分解光触媒の活性部位としての活用, 北海道大学マテリアルセミナー, 2017 年 9 月
 4. 藏重 亘, 若山 彰太, 高木 隼次郎, Sakiat Hossain, Lakshmi V. Nair, 小野 祐, 吉岡 真宏, 細井 麻衣, 今井 裕佳理, 陳 兆恒, 根岸 雄一, 単結晶 X 線構造解析による金属クラスターの構造解析, 2017 年 9 月
 5. 藏重 亘, Sakiat Hossain, Lakshmi V. Nair, 若山 彰太, 小野 祐, 高木 隼次郎, 吉岡 真宏, 細井 麻衣, 今井 裕佳理, 陳 兆恒, 根岸 雄一, 有機配位子保護金属クラスターの合成・幾何構造・電子構造, 錯体化学会第 67 回討論会, 2017 年 9 月
 6. 藏重 亘, Sakiat Hossain, Lakshmi V. Nair, 若山 彰太, 小野 祐, 高木 隼次郎, 吉岡 真宏, 細井 麻衣, 今井 裕佳理, 陳 兆恒, 根岸 雄一, 有機配位子保護金属クラスターの合成・幾何構造・電子構造, 第 68 回コロイドおよび界面化学討論会, 2017 年 9 月
 7. Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, Creation of High Activity Water-Splitting Photocatalyst using Au₂₅ Cluster Co-catalyst, International Symposium on Monolayer Protected Clusters 2017 (ISMPC17), 2017 年 8 月
 8. Wataru Kurashige, Takumi Terui, Daiki Ishii, Shun Yoshino, Rina Kumazawa, Rui Hayashi, Shunsuke Nozawa, Yuichi Negishi, Elucidation of Size Dependence of Au Cluster Co-Catalyst on Water-Splitting Photocatalytic Activity, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2017 年 3 月
 9. 藏重 亘, Hossain Sakiat, 若山 彰太, 根岸 雄一, カルコゲナート配位子が金 25 量体クラスターの電子・幾何構造に与える影響の解明, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016 年 9 月

10. 藏重 亘, 石井 大樹, 照井 琢王, 熊澤 里菜, 吉野 駿, 高山 大鑑, 岩瀬 顕秀, 工藤 昭彦, 根岸 雄一, 精密担持金クラスター助触媒が水分解光触媒活性に与える影響の解明, ナノ学会第 14 回大会, 2016 年 6 月

[その他]

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/negishi/kurasigekojin.html> (ホームページ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藏重 亘 (Kurashige Wataru)

東京理科大学・理学部第一部応用化学科・講師

研究者番号: 50734589

(2) 研究協力者

根岸 雄一 (Negishi Yuichi)

東京理科大学・理学部第一部応用化学科・教授

研究者番号: 20332182