

水素社会実現を加速させる高活性水分解光触媒の創製

研究代表者 東京理科大学 理学部応用化学科 教授 根岸雄一

1. 要旨

水分解光触媒の実用化に向けた、それらの高機能化に関する研究が盛んに行われている。助触媒の制御はそのうちの一つであり、近年では、その粒径のみならず、合金化による高機能化も数多く取り組まれている。しかしながら、そうした助触媒への異原子ドーピング効果について深い理解を得て、それにより、高機能化に対する明確な設計指針を確立するためには、助触媒の化学組成が厳密に制御された光触媒を対象に研究を行うことが不可欠である。本研究では、液相合成された精密合金クラスターを前駆体を用いることで、最先端光触媒の一つである $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に、金 25 量体クラスター (Au_{25}) の一つの Au を Pd もしくは Pt に置換した、 Au_{24}Pd 及び Au_{24}Pt を精密に担持させることに成功した。そうして原子精度にて制御された助触媒の担持された光触媒について研究を行うことで、助触媒の異原子ドーピングに関して、次の 3 つを明らかにした； 1) Pd は金属クラスター表面に位置し、Pt は金属クラスターと光触媒の界面に位置する、2) Pd ドーピングは水分解活性の低下、Pt ドーピングは水分解活性の向上を誘起する、3) こうして Pd と Pt の間でドーピング効果が逆となることには、異原子のドーピング位置が大きく関係している。さらに、Pt ドーピングと Cr_2O_3 膜による助触媒表面保護を組み合わせると、Pt ドーピングだけの光触媒よりも、さらに高活性かつ高安定性を有する光触媒を創成することが可能であることも明らかにした。これらの知見は、水分解光触媒の実用化に向けた、高活性かつ高安定性を有する水分解光触媒創成に対する明確な設計指針に繋がると期待される。

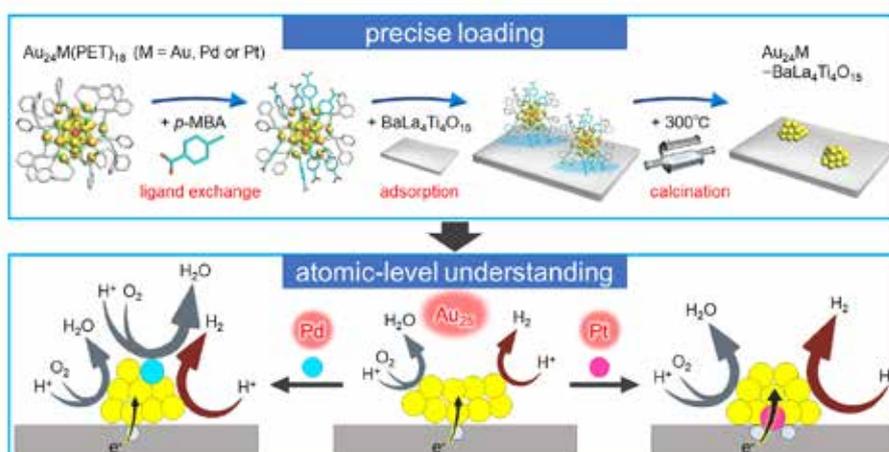


Fig. 1. Graphical abstract

2. 緒言

化石資源の枯渇と地球温暖化問題が深刻化する中、化石資源に頼る社会から、クリーンで再生可能な水素をエネルギー源とした社会への移行が期待されている。水分解光触媒 (Fig. 2)¹⁾を用いると、地球上にほぼ無限にある、太陽光と水から水素を製造することが可能である。しかしながら、それらを実用化するためには更なる改良が不可欠である。

エネルギーの安定供給と環境問題解決のために、水素社会の実現が期待されている。水素は、使用過程で CO₂ を発生しないクリーンエネルギーである。しかし現在の一般的な水素の製造方法では化石燃料を用いるため、このままでは前述の課題を真に達成出来るとは言えない。この問題を解決するべく、水と太陽光から水素を製造する水分解光触媒 (Fig. 2)¹⁾が注目を集めている。そうした水分解半導体光触媒では多くの場合、活性部位として金属ナノ粒子/クラスター (助触媒) を担持する必要がある (Fig. 2)²⁾、その粒径制御は水分解活性向上に極めて有効な手段である³⁾。私たちはこれまでの研究にて、助触媒の前駆体としてチオラート保護金クラスター (Au_n(SR)_m) を用いることで、光触媒上に微細な金クラスター助触媒を精密に担持し、それにより、助触媒原子数と活性の相関を明らかにすることに成功してきた。

一方、金属クラスターの電子構造は、異元素との混合によっても大きく変化する⁴⁾。従って、助触媒に対して適切な異原子ドーピングを行うと、更なる活性向上の誘起も可能である。こうした助触媒の異原子ドーピングに関して、これまでの研究では、助触媒の粒径及びドーピングの割合 (化学組成) に分布のある光触媒に対して実験が行なわれている。しかしながら、助触媒への異原子ドーピング効果について深い理解を得て、それにより、高活性化に対する明確な設計指針を確立するためには、助触媒の化学組成が精密に制御された光触媒を対象に研究を行うことが不可欠である。私たちが助触媒の前駆体として用いる Au_n(SR)_m については、クラスター内の金原子を、原子数を制御しながら異なる元素にて置換することも可能である。これらを助触媒の前駆体として利用し、精密に担持させることができれば、異原子ドーピングが活性に与える影響について、原子レベルの精度にて明らかにできると期待される。

そこで本研究では、最先端光触媒の1つである BaLa₄Ti₄O₁₅⁵⁾上に、金 25 量体クラスター (Au₂₅) の一つの Au を Pd もしくは Pt に置換した、Au₂₄Pd 及び Au₂₄Pt を精密に担持させ、助触媒の組成が水分解活性に与える影響を 1 原子レベルで解明することを目的とした。

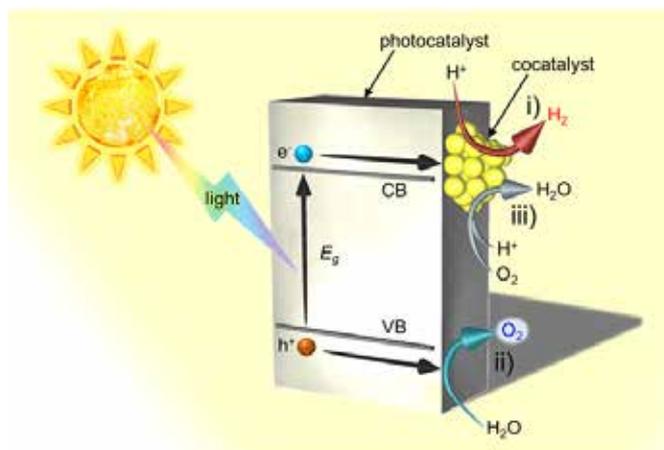


Fig. 2. Schematic of photocatalytic water splitting using a one-step photoexcitation system. CB, conduction band; VB, valence band; E_g , band gap. i) hydrogen evolution, ii) oxygen evolution, and iii) oxygen photoreduction

3. 本研究

3. 1. Au_{24}M ($\text{M} = \text{Au}, \text{Pd}, \text{or Pt}$)クラスター助触媒の $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 光触媒への精密担持

我々の過去の $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ に関する研究では、担持 Au_{25} の前駆体には、チオラート保護金 25 量体クラスター ($\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$) を使用した^{6),7)}。近年では、そうした $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の一つの Au を Pd もしくは Pt で置き換えた $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SR})_{18}$ もしくは $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SR})_{18}$ を原子精度にて精密に合成することが可能である (Fig. 3)⁴⁾。これらのクラスターを前駆体クラスターとして用いることができれば、 Au_{24}Pd 及び Au_{24}Pt についても光触媒上に精密に担持できると期待される。

しかしながら、金属クラスターを $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に担持させるためには、まずは、前駆体クラスターを $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に吸着させる必要がある。 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ については、親水性チオラート (グルタチオネート ; SG) を配位子に用いて、クラスターを精密に合成することが可能であり、得られた $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ は、その親水性官能基 ($-\text{COOH}$ と $-\text{NH}_2$) と光触媒表面の親水性官能基 ($-\text{OH}$) の相互作用により、高い吸着率 (> 99%) で $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に吸着する^{6),7)}。一方、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SR})_{18}$ と $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SR})_{18}$ については、我々の知る限り、疎水性チオラートを用いた場合のみ、それらを単離することが可能である⁸⁾。そうした疎水性チオラートに保護された金属クラスターは、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の親水性表面と強く相互作用しないため、それらについては、クラスターを高い吸着率で $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に吸着させることは困難である。

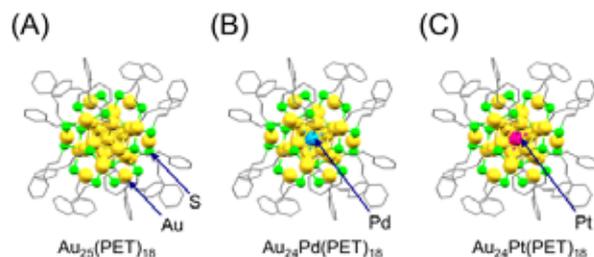


Fig. 3. Geometrical structures of (A) $[\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}]^{-1}$, (B) $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PET})_{18}]^0$ and (C) $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{PET})_{18}]^0$

こうした課題を克服するため、本研究では、疎水性チオラートで保護された $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SR})_{18}$ もしくは $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SR})_{18}$ の表面のチオラートの一部を親水性チオラートで置き換えた（配位子交換を行った）（Fig. 4(a)(b)）。実験としては、まず、疎水性チオラートであるフェニルエタンチオラート（PET）を配位子に用いて、比較目的の $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ （Fig. 3A and 5A(a)）、及び $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PET})_{18}$ （Fig. 3(B) and 5B(a)）と $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{PET})_{18}$ （Fig. 3(C) and 5C(a)）を原子精度にて精密に合成した（Fig. 4(a)）。次に、それらを溶媒中にて、親水性チオールである *para*-mercaptobenzoic acid (*p*-MBA) と反応させることにより、それらの一部の配位子を *p*-MBA で置き換えた（Fig. 4(b)）。配位子交換後のサンプルのマトリックス支援レーザー脱離イオン化（MALDI）質量スペクトルにはそれぞれ、 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$ ($y = 7-15$; 5A(b))、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$ ($y = 1-9$; 5B(b))、及び $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$ ($y = 3-10$; Fig. 3(C) and 5C(b)) に帰属されるピークのみが観測された。こうした配位子交換の前後において、クラスターの光学吸収スペクトル（Fig. 6A(a)(b), 6B(a)(b), and 6C(a)(b)）及び透過型電子顕微鏡（TEM）像（Fig. 7A(a)(b), 7B(a)(b), and 7C(a)(b)）に本質的な変化は生じなかった。これらの結果は、それぞれのクラスターでは、骨格構造を変化させることなく、一部の配位子が置き換わったことを示している。

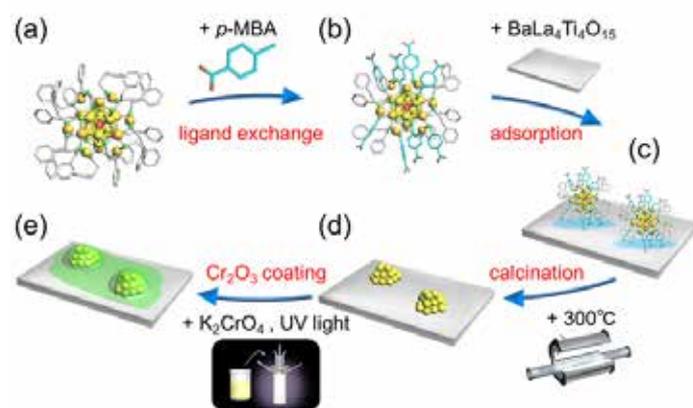


Fig. 4. Schematic of experimental procedure; (a) $\text{Au}_{24}\text{M}(\text{PET})_{18}$, (b) $\text{Au}_{24}\text{M}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$, (c) $\text{Au}_{24}\text{M}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, (d) $\text{Au}_{24}\text{M-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M} = \text{Au, Pd, or Pt}$), and (e) $(\text{Au}_{24}\text{Pt})_{1-3}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

得られたそれぞれのクラスターを、溶媒中にて $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と一緒に攪拌することで、クラスターを $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に吸着させた (Fig. 4(c))。我々の過去の研究では、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ に対して担持金属の重量比が 0.1 wt% の際に最も高い活性が得られた⁶⁾。そこで、本研究でも、類似した金属担持量となるような重量比にて、各サンプルに含まれる金属クラスターの数が同じとなるような条件で、 Au_{25} 、 Au_{24}Pd 、もしくは Au_{24}Pt と $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を混合した。混合後の上澄みに含まれている Au の量を誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) により調べた。その結果、各クラスターは高い吸着率 (> 96%) で $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に吸着されたことが分かった (Fig. 8)。吸着前後において、クラスターの拡散反射 (DR) スペクトル (Fig. 6A(b)(c), 6B(b)(c), and 6C(b)(c)) 及び透過型電子顕微鏡像 (Fig. 7A(b)(c), 7B(b)(c), and 7C(b)(c)) に、本質的な変化は生じなかった。これらの結果は、各クラスターはそのままの化学組成にて、高い吸着率で $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に吸着されたことを示している (以降、 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, and $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)。

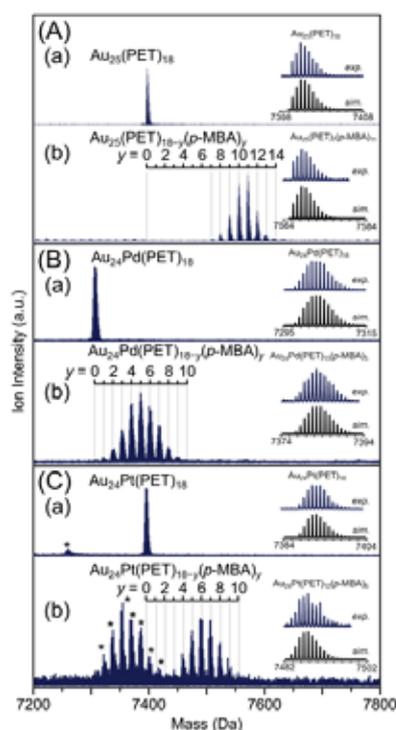


Fig. 5. Negative-ion MALDI mass spectra of (a) $\text{Au}_{24}\text{M}(\text{PET})_{18}$ and (b) $\text{Au}_{24}\text{M}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$ (M = (A) Au, (B) Pd, and (C) Pt). The insets show the comparison of isotope pattern between experiment and simulation. In these spectra, the asterisks indicate the laser fragments

こうして各クラスターの吸着した光触媒を、電気炉にて 300 °C で焼成した。焼成後の Au L_3 -edge フーリエ変換-広域吸収 X 線微細構造 (FT-EXAFS) においては、Au-S 結合に起因するピーク ($\sim 1.8 \text{ \AA}$)⁹⁾ は殆ど観測されなかった (Fig. 9)。Au L_3 -edge FT-EXAFS より見積もられた各担持クラスターの Au の配位数 (7.1-7.7) は、立方八面体構造の Au_{13} (5.5) と Au_{55} (7.9) について見積もられる配位数の間の値となっていた。焼成後の光触媒の TEM 像には、焼成前 (吸着後) のそれらと類似した粒径の粒子が観測された (Fig. 7A(c)(d), 7B(c)(d), and 7C(c)(d) ; ただし、後述の様に、 Au_{25} だけは粒径が若干増大している)。これらの結果は、焼成により、 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$ 、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$ 、及び $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$ から配位子が除去されたこと、及びそれにより生成した裸の Au_{25} 、 Au_{24}Pd 、 Au_{24}Pt は殆ど凝集せずに、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に担持されたことを示している (以降、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Au}_{24}\text{Pd-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, and $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)。

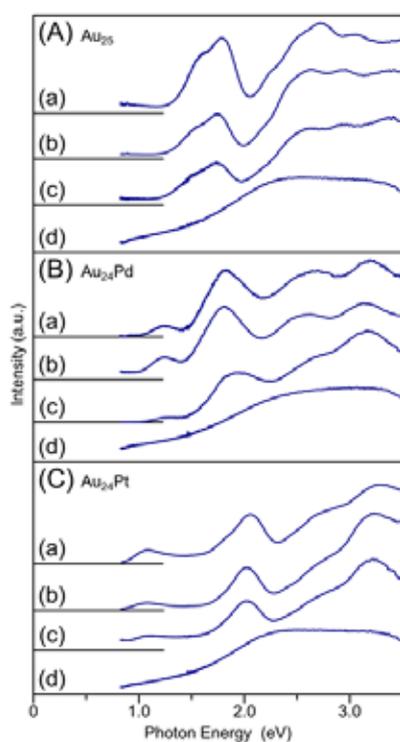


Fig. 6. DR spectra of (a) $\text{Au}_{24}\text{M}(\text{PET})_{18}$, (b) $\text{Au}_{24}\text{M}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$, (c) $\text{Au}_{24}\text{M}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, and (d) $\text{Au}_{24}\text{M-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (M = (A) Au, (B) Pd, and (C) Pt). In (c)(d), the absorbance of $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ was subtracted from the spectra

以上のように、本研究では、合金クラスターの精密合成、配位子交換を用いた表面の親水性化、及び適切な条件での焼成を組み合わせることで、 Au_{25} 及びその一つの Au が Pd もしくは Pt に置き換わった Au_{24}Pd 及び Au_{24}Pt を殆ど凝集させることなく $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に担持させることに成功した (Fig. 4(d))。こうして化学組成が原子精度にて制御された合金クラスターの担持は、従来法 (光電着法や含浸法など) では原理的に困難であり、我々の知る限り、これが初めての例である。

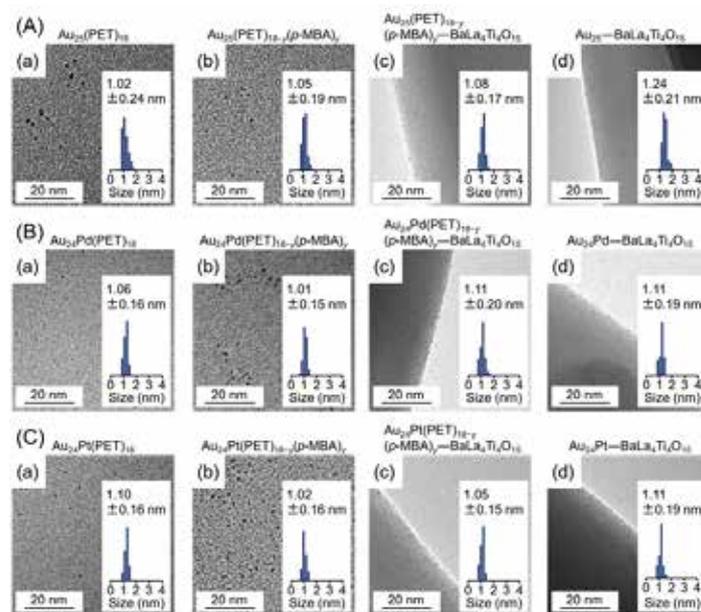


Fig. 7. TEM images and particle-size distributions of (a) $\text{Au}_{24}\text{M}(\text{PET})_{18}$, (b) $\text{Au}_{24}\text{M}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$, (c) $\text{Au}_{24}\text{M}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, and (d) $\text{Au}_{24}\text{M-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (M = (A) Au, (B) Pd, and (C) Pt)

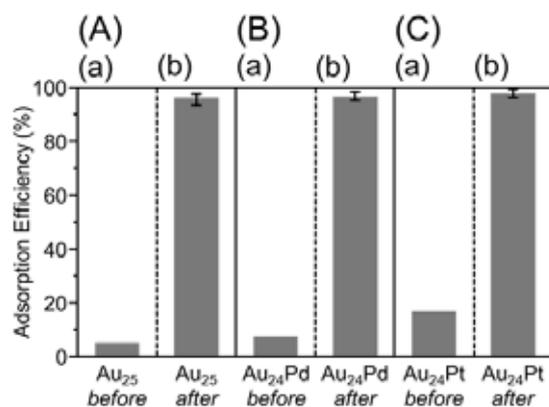


Fig. 8. Adsorption efficiency of (a) before the ligand-exchange reaction ($\text{Au}_{24}\text{M}(\text{PET})_{18}$; M = (A) Au, (B) Pd, and (C) Pt) and (b) after the ligand-exchange reaction onto $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

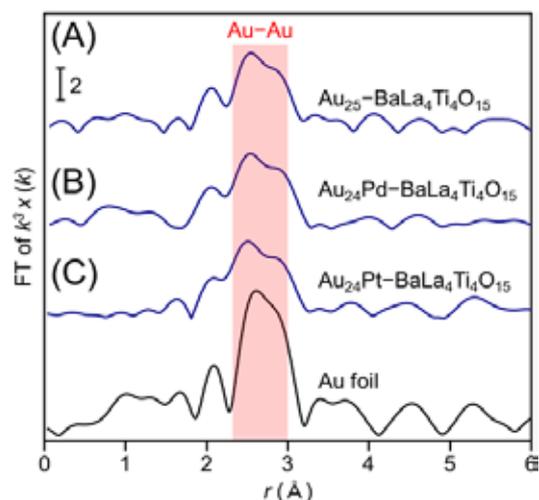


Fig. 9. Au L₃-edge FT-EXAFS of Au₂₄M-BaLa₄Ti₄O₁₅ (M = (A) Au, (B) Pd, and (C) Pt) together with that of Au foil.

3. 2. Au₂₄M-BaLa₄Ti₄O₁₅ (M = Au, Pd, or Pt)の幾何構造

3. 2. 1. 異原子のドーブ位置

こうして得られた Au₂₄Pd-BaLa₄Ti₄O₁₅ と Au₂₄Pt-BaLa₄Ti₄O₁₅ における異原子のドーブ位置を Pd K-edge EXAFS (Fig. 10) 及び Pt L₃-edge EXAFS (Fig. 11) により調べた (Fig. 12)。

Fig. 10 に、Au₂₄Pd-BaLa₄Ti₄O₁₅ の Pd K-edge FT-EXAFS を示す。FT-EXAFS 中には、Pd-Au 及び Pd-S 結合に帰属されるピークが観測された。Pd と光触媒表面原子との結合 (Pd-O 結合など) に帰属され得るピークは殆ど観測されなかった。これらの結果は、Au₂₄Pd-BaLa₄Ti₄O₁₅ において、Pd は担持金属クラスターの表面に位置し、S と結合していることを示している。前駆体の Au₂₄Pd(PET)_{18-y}(p-MBA)_y においては、Pd は金属コアの中心に位置しており、S とは結合してはいない (Fig. 3B)¹⁰。焼成時の構造変化 (Fig. 6 and 7) の際、Pd が表面に移動し、さらに Au より切り離された S と結合したため、こうした幾何構造が形成されたと推測される (Fig. 12B)。

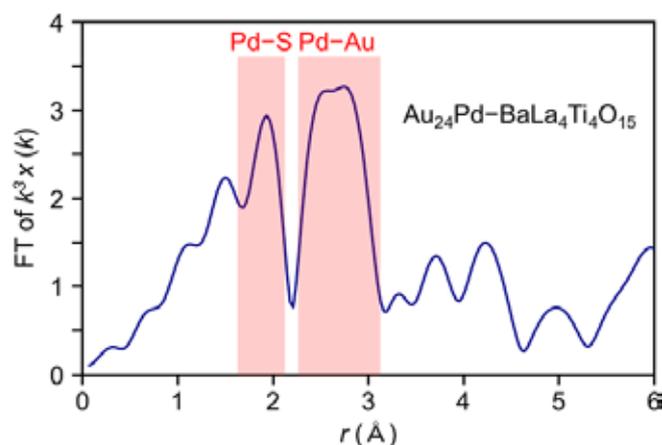


Fig. 10. Pd K-edge FT-EXAFS of $\text{Au}_{24}\text{Pd-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. The red areas indicate the peak position assigned to Pd-S or Pd-Au bond

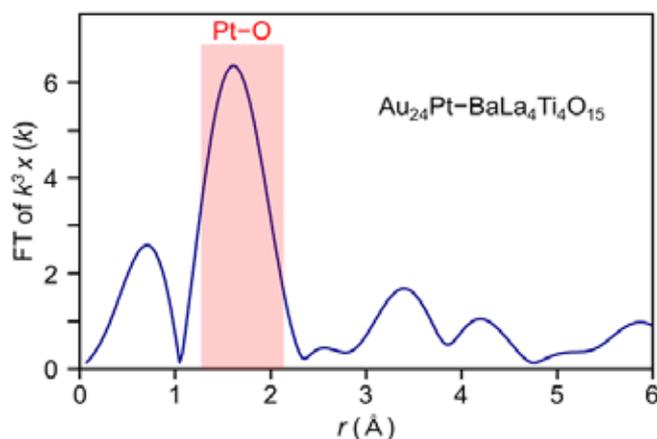


Fig. 11. Pt L_3 -edge FT-EXAFS of $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. The red areas indicate the peak position assigned to Pt-O bond

Fig. 11 には、 $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の Pt L_3 -edge FT-EXAFS を示す。Pt L_3 の吸収の少し後に Au L_3 の吸収 ($> \sim 11900$ eV; Fig. 13) が存在するため、Pt L_3 の EXAFS については、残念ながら、 $k = 8.3$ までしか測定できていない。このため、FT-EXAFS 中において、Pt-金属結合は十分な強度では現れてはいない。一方、FT-EXAFS 中において、Pt-O 結合に帰属されるピークが強い強度で観測された。このことは、Pt は O と結合していることを示している。実際、 $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の Pt L_3 -edge X 線吸収端近傍スペクトル (XANES) は、 PtO_2 のそれとよく似ている。解析の結果、 $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ において、Pt は ~ 5 個の O と結合していることが明らかになった。AuPt 合金ナノ粒子担持 TiO_2 においては、Pt は、 TiO_2 中の表面酸素欠陥にトラップされ、合金ナノ粒子と TiO_2 の界面に位置することが他グループによる実験¹¹⁾及び理論計算¹²⁾より報告されている。 $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ においても同様に、Pt は Au_{24}Pt と $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の界面に位置し、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の複数の O と結合していると解釈される (Fig. 12C)。

このように、Pd と Pt は同族 (X) の元素でありながら、担持合金クラスター中において、異なる位置にて存在する。Pt は Au と比べ、O との結合が強く (318.4 ± 6.7 kJ/mol for Pt-O vs 223 ± 21.1 kJ/mol for Au-O)¹³⁾、またより多くの数の O と結合することが可能である。このため、Au₂₄Pt-BaLa₄Ti₄O₁₅ において、Pt は、Au₂₄Pt クラスターと BaLa₄Ti₄O₁₅ の界面に位置したと解釈される (Fig. 12C)。一方、Pd は Au と比べ、酸素との結合が弱い (145 ± 11.1 kJ/mol for Pt-O vs 223 ± 21.1 kJ/mol for Au-O)¹³⁾。従って、Pd が界面に位置することは熱力学的に好ましくない。Pd は、Au と比べて、表面エネルギーが大きい (2.003 Jm⁻² for Pd (111) surface vs 1.506 Jm⁻² for Au (111) surface)¹⁴⁾ため、Pd が表面に位置することも熱力学的には好ましくないが、焼成時に Au から解離した S 原子と結合することで、そうした不安定化を抑制していると推測される (Fig. 12B)。

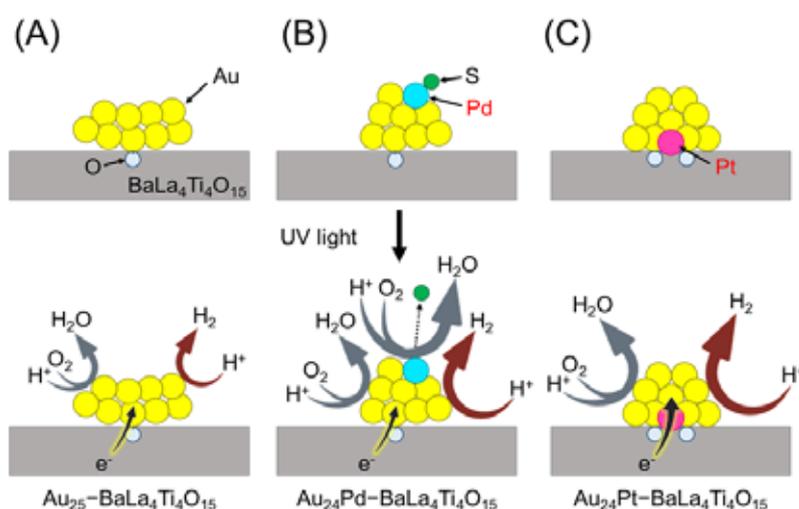


Fig. 12. Proposed structures of Au₂₄M-BaLa₄Ti₄O₁₅ (M = (A) Au, (B) Pd, and (C) Pt) (upper side) before and (lower side) during the water-splitting reaction

3. 2. 2. Au₂₄M (M = Au, Pd, or Pt)の骨格構造

こうした異原子ドーピングにより、担持金属クラスターの骨格構造も若干異なっていると推測される。Au L₃-edge FT-EXAFS より、担持金属クラスターにおける Au の配位数は、Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅ < Au₂₄Pd-BaLa₄Ti₄O₁₅ < Au₂₄Pt-BaLa₄Ti₄O₁₅ の順に大きくなると見積もられる。一方、担持金属クラスターの平均粒径は、Au₂₄Pd-BaLa₄Ti₄O₁₅ = Au₂₄Pt-BaLa₄Ti₄O₁₅ < Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅ の順に大きくなっている (Fig. 7A(d), 7B(d), and 7C(d))。一番粒径の大きな、Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅ の粒径 (~1.2 nm) に関しては、Au₂₅(SG)₁₈ を前駆体に用いた、我々の過去の研究結果とも一致している。また、高分解能 (HR) TEM 像の測定においても同様な結果が得られた。これらの結果は、合金クラスター (とりわけ Au₂₄Pt) では、より立体的な骨格構造の割合が増えていることを示唆している (Fig. 12)。

他グループの実験及び理論計算によると、微細な Au_n クラスタは、二次元方向に広がった幾何構造を取りやすい^{15,16}。 Au_{10} - $Mg(OH)_2$ についても、密度汎関数 (DFT) 計算より、 Au_{10} が $Mg(OH)_2$ 上にて二次元構造を有した構造が最も安定であると予測されている¹⁷。これらの結果に基づくと、 Au_{25} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ においても、 Au_{25} は、 $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 上にて比較的広がりのある幾何構造を有していると推測される (Fig. 12A)。

一方、 Au_n クラスタに Pd もしくは Pt をドーピングすると、 Au_n クラスタよりも、小さなサイズ領域にて、立体的な構造を取り始めることが裸の合金クラスタに関する研究より明らかにされている¹⁸。 $Au_{24}Pd$ - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 及び $Au_{24}Pt$ - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ においても、同様な効果が生じるため、こうした骨格構造の変化が誘起されたと解釈される (Fig. 12B and C)。

3. 2. 3. $Au_{24}M$ - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ (M = Au, Pd, or Pt)の界面での結合

前述の通り、 Au_{25} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ と $Au_{24}Pd$ - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ では、界面にて Au が位置している。Au と O の結合エネルギーはあまり大きくはない。このことも関係して、前述の Au_7 - TiO_2 の DFT に関する論文では、平面上の Au_{10} は、 $Mg(OH)_2$ 表面と、2 点にて Au-O 結合を形成していることを予測している¹⁷。実際、 Au_{25} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ と $Au_{24}Pd$ - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ の Au L_3 -edge FT-EXAFS (Fig. 9A and B) において、Au-O に帰属される位置には強いピークは観測されてはいない。これらの結果に基づくと、 Au_{25} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ と $Au_{24}Pd$ - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ では、僅かな数の Au-O 結合しか存在せず、それにより、金属クラスタは、 $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 上に弱く固定化されていると推測される (Fig. 12A and B)。 Au_{25} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ と $Au_{24}Pd$ - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ は、水分解反応中に、光触媒表面にて容易に凝集するが、このことにも、こうした界面での結合の弱さが関係していると解釈される。

一方、 $Au_{24}Pt$ - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ においては、前述の通り、界面にて Pt が位置し、また Pt は $BaLa_4Ti_4O_{15}$ と複数の Pt-O 結合を形成している (Fig. 12C)。Pt は、Au と比べると、O との結合が強い。これらの要因により、 $Au_{24}Pt$ は、 Au_{25} 及び $Au_{24}Pd$ よりも、 $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 上にて強く固定化されていると考察される^{11,12}。実際、 $Au_{24}Pt$ は、水分解反応中に、他の二つの金属クラスタ程は、光触媒表面にて凝集しない。このことも、こうした解釈を支持している。

3. 3. Electronic Structures of $Au_{24}M$ (M = Au, Pd, or Pt) Loaded on $BaLa_4Ti_4O_{15}$

担持金属クラスタの電子構造を見積もるため、 Au_{25} - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 、 $Au_{24}Pd$ - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 、及び $Au_{24}Pt$ - $BaLa_4Ti_4O_{15}$ の光学吸収スペクトルを測定し、そこから $BaLa_4Ti_4O_{15}$ の吸収を差し引いた。そうして見積もられた Au_{25} 、 $Au_{24}Pd$ 、及び $Au_{24}Pt$ の光学吸収スペクトルをそれぞれ、Fig. 6A(d), 6B(d), and 6C(d)に示す。いずれの光学吸収スペクトルも、配位子を含むクラスタのそれら (Fig. 6A(a)-(c), 6B(a)-(c), and

6C(a)–(c) とは大きく異なっている。前述のように、担持金属クラスターの幾何構造 (Fig. 12) は、前駆体金属クラスター (Fig. 3) のそれらとは大きく異なっている。Fig. 6 は、こうした幾何構造の変化に伴い、電子構造も大きく変化することを示している。

Fig. 13 には、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Au}_{24}\text{Pd-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、及び $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の Au L₃-edge XANES を示す。いずれの吸収端直後のピークも、Au foil のそれと比べて、吸収強度が減少している。このことは、担持金属クラスターにおいては、Au foil と比べて、5d 軌道の電子密度が増加 (d ホール数が減少) していることを示している。吸収端直後のピークを 3 つの光触媒の間で比較すると、 $\text{Au}_{24}\text{Pd-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ では、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と比べて、吸収強度が若干低下 (5d 軌道の電子密度が増加) している。 Au_{24}Pd 及び Au_{24}Pt では、電気陰性度の差に起因して、Pd (electronic negativity = 2.20) 及び Pt (*id.* = 2.28) から Au (*id.* = 2.54) への電荷移動が生じるため、これらでは、 Au_{25} と比べて、Au の電子密度が増加したと解釈される。

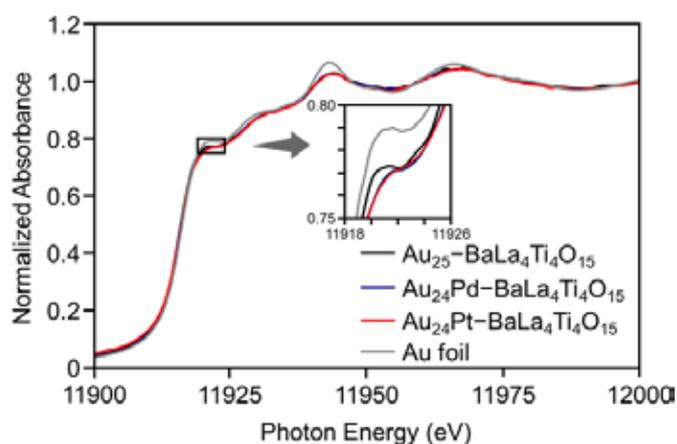


Fig. 13. Au L₃-edge XANES spectra of $\text{Au}_{24}\text{M-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (M = Au, Pd, and Pt) together with that of Au foil

3. 4. Effect of Heteroatom Doping on Water-Splitting Activity of $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

こうした助触媒の異原子ドーピングにより、光触媒の水分解活性がどのように変化するのかについて調べた。この実験では、500 mg の光触媒を 350 mL の水に分散させ、高圧水銀ランプ (400 W) にて内部より紫外光を照射することで、水分解反応を進行させた。発生した気体の量をガスクロマトグラフィーにより定量した。

Fig. 14 に、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Au}_{24}\text{Pd-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、もしくは $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ より発生した気体 (H_2 and O_2) の量を示す。発生した気体量は、 $\text{Au}_{24}\text{Pd-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15} < \text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15} < \text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の順に多くなった。このことは、Pd ドーピングは水分解活性を減少させ、一方、Pt ドーピングは水分解活性を向上させる効果があることを示している。Pt ドーピングによる水分解活性の向上については、より大きな Au-Pt 合金ナノ粒子を助触媒に用いた研究でも報告されている¹⁹⁾。Fig. 14 は、微細な助触媒を

担持した光触媒では、そうした効果は、Au 助触媒の僅か一原子を Pt にて置換しただけでも同様に生じることを示している。

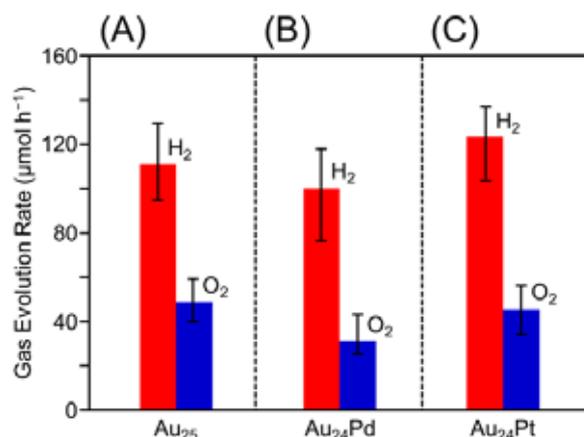


Fig. 14. Rates of photocatalytic generation of H₂ and O₂ by water splitting with Au₂₄M-BaLa₄Ti₄O₁₅ (M = (A) Au, (B) Pd, and (C) Pt). Averages of the values obtained from several experiments are used in these figures

こうして異原子ドーピングにより水分解活性が変化した理由について調べるため、我々はさらに、異原子ドーピングが光触媒上で生じる各反応 (Fig. 2) に与える影響についても調べた。今回の光触媒においては、水分解活性は、水素の生成速度に主として依存している。水素の生成速度は、次の二つと大きく関係している；1) 助触媒固有の水素生成能、及び2) 励起電子の消費に繋がる、光酸素還元反応 (Fig. 2(iii))。そこで我々は、助触媒の異原子ドーピングが、これらに与える影響について調べた。

助触媒固有の水素生成能は、犠牲試薬 (メタノール) の存在により、生成したホールが効率良く消費される条件にて発生した水素量を測定することで見積もった。その結果、どちらの異原子ドーピングを行った場合にも、水素生成量の増加が観測された (Fig. 15)。このことは、どちらの異原子ドーピングも、助触媒の水素生成能を高める効果があることを示している (lower part in Fig. 12)。

光酸素還元反応の進行し易さについては、反応系にさらに酸素を混入 (Ar:air = 7:3) し、それにより、水素生成量がどの程度まで減少するかを測定することで見積もった。その結果、Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅ では、水素生成量が 59.1%までの減少に留まったのに対して、Au₂₄Pd-BaLa₄Ti₄O₁₅ 及び Au₂₄Pt-BaLa₄Ti₄O₁₅ ではそれぞれ、水素生成量が 33.0%及び46.8%まで減少した (Fig. 15)。これらの結果は、どちらの異原子ドーピングも、光酸素還元反応を進行させ易くする効果があること、とりわけ、Pd ドーピングはそうした効果が顕著であることを示している (lower part in Fig. 12)。

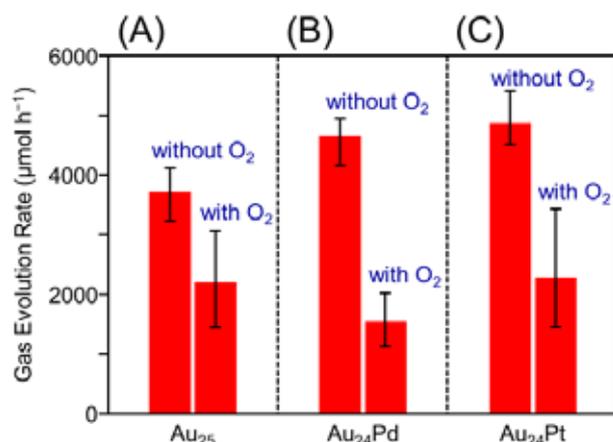


Fig. 15. Rates of photocatalytic generation of H₂ using methanol as a sacrificial reagent under a flow of Ar gas (labeled “without O₂”) or 7:3 mixture of Ar to air (labeled “with O₂”) by Au₂₄M–BaLa₄Ti₄O₁₅ (M = (A) Au, (B) Pd, and (C) Pt). Averages of the values obtained from several experiments are used in these figures

以上の結果より、Pd ドーピングにおいては、光酸素還元反応の促進効果が、水素生成能向上の効果を上回ったため、Pd ドーピングは水分解活性を減少させたと解釈される。一方、Pt ドーピングにおいては、水素生成能向上の効果が、光酸素還元反応の促進効果を上回るため、Pt ドーピングは水分解活性を増加させたと解釈される。

3. 5. 異原子の種類によって異なるドーピング効果の起源

このように、各異原子は、光触媒上で生じる各反応に対して異なる影響を与える。このことには、両者のドーピング位置の違いが大きく関係していると考察される。前述の通り、Pd 及び Pt ドーピングはどちらも、Au の電子密度を向上させる (Fig. 13)。水素生成と光酸素還元では、どちらも電子の受け取りが必要であり (Fig. 2)、Pd 及び Pt ドーピングによるこれら両方の反応速度の増加には、基本的にはこうした Au の電子密度の増加が関与していると思われる (Fig. 12B and C)。しかしながら、Au₂₄Pd–BaLa₄Ti₄O₁₅ においては、Au より光酸素還元反応を進行させ易い Pd が合金クラスター表面に位置している (upper part in Fig. 12B)。合成直後には、そうした Pd は S と結合しているものの、光照射時には、S は SO_x へと酸化されたのち離脱し、Pd は合金クラスター表面にてむき出しとなっていると推測される (lower side in Fig. 12B)。こうしたむき出しの Pd が存在するため、Au₂₄Pd–BaLa₄Ti₄O₁₅ では、光酸素還元反応がとりわけ大きく加速されたと解釈される。一方、Au₂₄Pt–BaLa₄Ti₄O₁₅ では、Pt 原子は合金クラスターと BaLa₄Ti₄O₁₅ の界面に位置している (Fig. 12C)。Pt は Au よりも電子リレーを生じ易いため、こうした界面構造では、Au のみが界面に存在する界面構造よりも、光励起電子を効率良く、BaLa₄Ti₄O₁₅ から金属クラスターへ移動させると推測される (Fig. 12)。こうした効果に

より、 $\text{Au}_{24}\text{Pt}-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ では、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ より、Au 表面での水素生成と光酸素還元が加速したと考察される (Fig. 15)。

3. 6. 高活性水分解光触媒の創製に向けて

以上のように、 $\text{Au}_{25}-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ については、助触媒に対して僅か一原子の Pt ドーピングを行うだけでも、水素生成能が向上し、それに起因して、水分解活性が向上することが明らかになった。また、こうした Pt ドーピングは、助触媒の凝集に対する安定性を向上させることも明らかになった。これらの結果は、Pt ドーピングは、 $\text{Au}_{25}-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の活性及び安定性の両方の向上に有効な手段であることを示している。

一方、光酸素還元反応を抑制できれば、さらに高い水分解活性を得られるはずである。これまでの研究より、酸化クロム膜による助触媒の表面保護はそのための有力な手段であることが明らかにされている^{3),7)}。また、そうした保護膜は、光触媒表面での金属クラスターの凝集についても、抑制効果があることが明らかにされている⁷⁾。我々は、高活性かつ高安定性を有する光触媒創成に対する設計指針を得ることを目的に、 Au_{24}Pt 表面に酸化クロム膜を形成させることを試みた。

酸化クロム膜は、我々が過去に報告した方法を改良することで形成させた⁷⁾。簡単に述べると、まずクロム塩 (K_2CrO_4) を溶解した水溶液に $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を加えた。この実験では、Cr の重量が $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ に対して、0.3 wt% となるような濃度比で混合した。得られた溶液に対して、紫外光を内部から照射することで、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に Cr_2O_3 膜を形成させた ($\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)。得られた $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$ ($y = 3-10$) と水中で混合し、 $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$ を $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に吸着させた ($\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)。得られた光触媒を焼成することで、 $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$ から配位子を除去した。さらに、得られた光触媒に紫外光を 1 時間照射することで、担持金属クラスターを Cr_2O_3 膜に潜り込ませた。

Upper side in Fig. 16 に、そうして得られた光触媒の TEM 像と HR-TEM 像を示す。TEM 像には、 $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の粒径 (1.03 ± 0.18 nm) より若干大きな、 1.33 ± 0.31 nm の粒子が観測された。このことは、こうした Cr_2O_3 膜保護の際に、助触媒の凝集が若干生じたことを示している。生成した粒子の粒径分布 (Upper side in Fig. 16) より、~77% 程度の Au_{24}Pt が凝集し、1-3 個の Au_{24}Pt よりなる $(\text{Au}_{24}\text{Pt})_{1-3}$ が主生成物となっていると見積もられた ($\text{Au}_{24}\text{Pt}:(\text{Au}_{24}\text{Pt})_2:(\text{Au}_{24}\text{Pt})_3 = 39.0:55.8:5.2$)。HR-TEM 像より、これら合金クラスターの周りには Cr_2O_3 膜が形成されていることが確認された (Upper side in Fig. 16)。

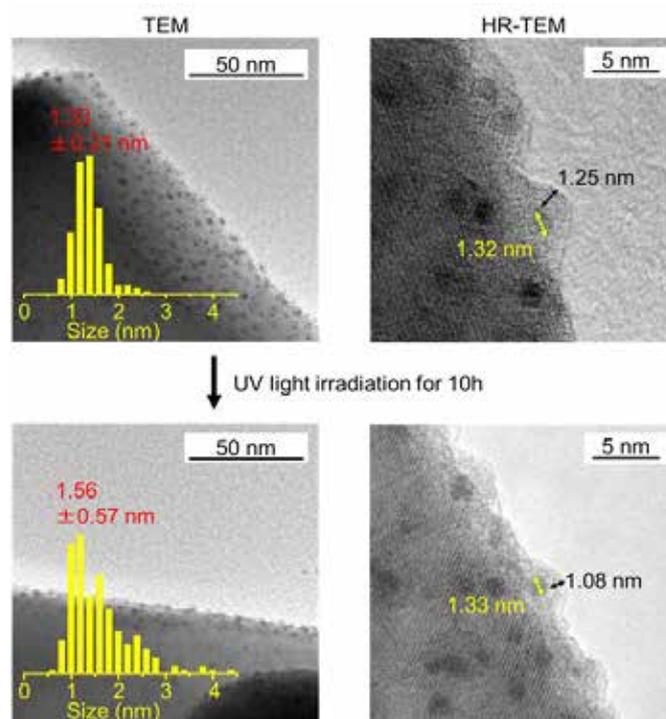


Fig. 16. TEM images, particle-size distributions, and HR-TEM images of $(\text{Au}_{24}\text{Pt})_{1-3}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (0.3 wt% Cr, see section 4.3); (upper side) before and (lower side) after the UV light irradiation of 10 h. The thicknesses of the Cr_2O_3 shell and the particle size are indicated by black and dark blue double-headed arrows, respectively

Fig. 17 に $(\text{Au}_{24}\text{Pt})_{1-3}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ より発生した気体量を示す。この光触媒は、 $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ よりも、約 20 倍の気体を発生した (Fig. 17)。気体総量は、時間とともに比例的に増加した。10 時間の光照射後には、光照射前より、平均粒径が僅かに増大した (lower side in Fig. 16) が観測された。しかしながら、その粒径の増加幅 ($1.33 \pm 0.31 \text{ nm} \rightarrow 1.56 \pm 0.57 \text{ nm}$) は、 Cr_2O_3 膜のない $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の場合 ($1.11 \pm 0.19 \text{ nm} \rightarrow 2.84 \pm 0.93 \text{ nm}$; Fig. 7C(d)) と比べると、遙かに抑制されていた。これらの結果は、Pt ドーピングと Cr_2O_3 膜形成を組み合わせると、高活性かつ高安定性を有する光触媒を創成し得ることを示唆している。

こうした Cr_2O_3 膜の形成において、今回の実験では残念ながら、~77%程度の Au_{24}Pt が凝集してしまった。*p*-MBA は、SG と比べて、少ない数の親水性官能基を有している。また、 $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$ ($y = 3-10$) においては、全ての配位子が親水性官能基を有しているわけではない。従って、 $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{PET})_{18-y}(\text{p-MBA})_y$ ($y = 3-10$) は、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ よりも、 Cr_2O_3 表面に弱く吸着しているはずである。恐らく、このことが要因となり、今回の実験では、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ を前駆体に用いた過去の実験とは異なり、焼成時に、クラスターの僅かな凝集が生じてしまったと推測される。また、 Cr_2O_3 膜形成後の光触媒について

も、10 時間の反応後には、僅かながらも、粒子粒径の増大が観測された (Fig. 16)。こうした増大は、必ずしも全ての合金クラスターを Cr_2O_3 膜で覆えてはいないことに起因していると推測される。今後、これらの課題を克服できれば、粒径の微細化と Cr_2O_3 膜による完全保護に基づく、更なる高活性かつ高安定性を有する光触媒を創成し得ると期待される。

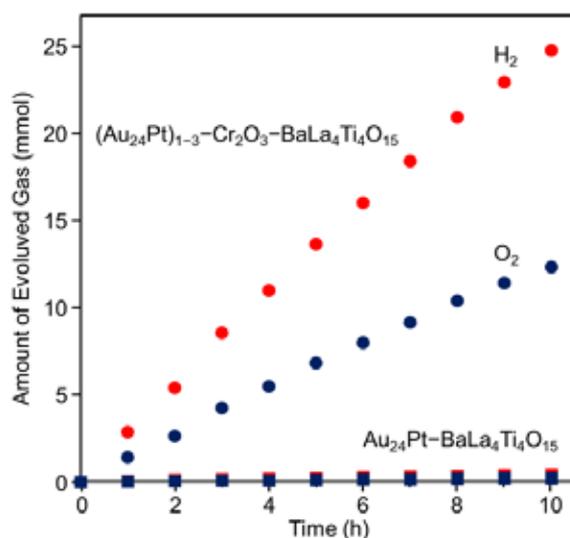


Fig. 17. Time course of water splitting over $(\text{Au}_{24}\text{Pt})_{1-3}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. In this figure, time course of water splitting over $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ is also described for comparison purpose

4. 結言

本研究では、疎水性チオラートに保護された精密金属クラスターを助触媒の前駆体を用いる方法を確立し、それにより、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に、 Au_{24}Pd 及び Au_{24}Pt を精密に担持させることに成功した。そうして原子精度で制御された助触媒の担持された光触媒について研究を行うことで、助触媒の異原子ドーピングに関して、以下の 5 つを明らかにした。

- 1) Pd は金属クラスター表面に位置し、Pt は金属クラスターと光触媒の界面に位置する。
- 2) Pd 及び Pt ドーピングにより、金属クラスター中の Au は電子密度を向上させる。
- 3) Pt ドーピングは水分解活性の向上を誘起するが、Pd ドーピングは逆に水分解活性の低下を誘起する。
- 4) こうした異元素の種類に依存したドーピング効果には、異原子のドーピング位置が大きく関与している。
- 5) Pt ドーピングと Cr_2O_3 膜による助触媒表面保護を組み合わせると、さらに高活性かつ高安定性を有する光触媒を創成することが可能である。

これらの知見は、高活性かつ高安定性を有する水分解光触媒創成に対する明確な設計指

針に繋がると期待される。

また、疎水性チオラートを配位子に用いると、Au₂₅のみならず、他の構成原子数の金及び合金クラスターについても精密に合成することが可能である。従って、本手法を用いると、本論文で用いた金及び合金クラスターだけでなく、様々な化学組成の金属クラスターをBaLa₄Ti₄O₁₅上に担持できるはずである。また、本手法は、原理的には、他の親水性表面をもつ水分解光触媒に対しても適用可能である。今後、本研究で確立した方法を用いることで、水分解光触媒における助触媒の化学組成と水分解活性の相関について、より広範な知見が得られることが期待される。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を受けて行われたものである。ここに謝意を表す。

6. 参考文献

- (1) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37.
- (2) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253.
- (3) Sakamoto, N.; Ohtsuka, H.; Ikeda, T.; Maeda, K.; Lu, D.; Kanehara, M.; Teramura, K.; Teranishi, T.; Domen, K. *Nanoscale* **2009**, *1*, 106.
- (4) Hossain, S.; Niihori, Y.; Nair, L. V.; Kumar, B.; Kurashige, W.; Negishi, Y. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3114.
- (5) Miseki, Y.; Kato, H.; Kudo, A. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 306.
- (6) Negishi, Y.; Mizuno, M.; Hirayama, M.; Omatoi, M.; Takayama, T.; Iwase, A.; Kudo, A. *Nanoscale* **2013**, *5*, 7188.
- (7) Kurashige, W.; Kumazawa, R.; Ishii, D.; Hayashi, R.; Niihori, Y.; Hossain, S.; Nair, L. V.; Takayama, T.; Iwase, A.; Yamazoe, S.; Tsukuda, T.; Kudo, A.; Negishi, Y. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 13669.
- (8) Niihori, Y.; Shima, D.; Yoshida, K.; Hamada, K.; Nair, L. V.; Hossain, S.; Kurashige, W.; Negishi, Y. *Nanoscale* **2018**, *10*, 1641.
- (9) Yamazoe, S.; Takano, S.; Kurashige, W.; Yokoyama, T.; Nitta, K.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10414.
- (10) Tofanelli, M. A.; Ni, T. W.; Phillips, B. D.; Ackerson, C. J. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 999.
- (11) Park, J. B.; Conner, S. F.; Chen, D. A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5490.
- (12) Çakır, D.; Gülseren, O. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5735.
- (13) Luo, Y., *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* 2007. CRC Press: Boca Raton, FL.

- (14) Vitos, L.; Ruban, A. V.; Skriver, H. L.; Kollár, J. *Surf. Sci.* **1998**, *411*, 186.
- (15) Johansson, M. P.; Lechtken, A.; Schooss, D.; Kappes, M. M.; Furche, F. *Physical Review A* **2008**, *77*, 053202.
- (16) Häkkinen, H.; Yoon, B.; Landman, U.; Li, X.; Zhai, H.-J.; Wang, L.-S. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6168.
- (17) Jiang, D.-e.; Overbury, S. H.; Dai, S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1211.
- (18) Yuan, H. K.; Kuang, A. L.; Tian, C. L.; Chen, H. *AIP Adv* **2014**, *4*, 037107.
- (19) Melvin, A. A.; Illath, K.; Das, T.; Raja, T.; Bhattacharyya, S.; Gopinath, C. S. *Nanoscale* **2015**, *7*, 13477.