

## 機能性金属クラスターの創製とその光触媒活性部位への活用

(東理大院総合化学) 根岸雄一

Creation of Functionalized Metal Clusters and Their Application to Photocatalysts

(Tokyo University of Science) Yuichi Negishi

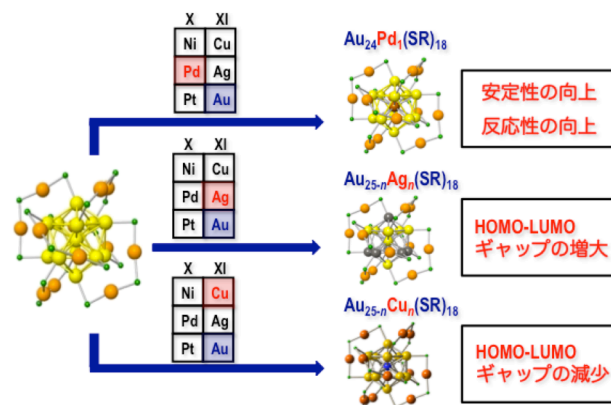
## 【序】

2nm以下のサイズの小さな金属クラスターは、対応するバルク金属では見られないサイズ特異的な物理的/化学的性質を示すことから、新規機能性ナノ物質として大きな注目を集めている。なかでも、チオラートによって保護された金クラスター( $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ )は高い安定性を有するため、材料として高い可能性を秘めている。近年では、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ を原子レベルの精度で精密に合成することが可能となった[1-8]。これら $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ については、その安定組成、電子/幾何構造、物理的/化学的性質について、多くの知見が得られてきている。

我々は現在、こうした $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターを高機能化させることで、安定かつ高機能なナノ物質を創製することを目指している。そこで、魔法数と呼ばれる特異的に安定な $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターに対する高機能化手段の探索に取り組んでいる。既に多くの気相研究から明らかにされているように、小サイズ領域の金属クラスターにおいては、異種原子のドーピングがその安定性や物理的/化学的性質に大きな影響を与える。魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターにおいても、異原子ドーピングはその基本的性質に大きな影響を与えると期待される。こうした観点から、我々は、異原子ドーピングが魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターの安定性や物理的/化学的性質に与える影響について調べている。こうした研究を通して、魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターの高機能化手段を確立するとともに、実際に安定かつ高機能なナノ物質を創製することを目指している。また、これらの研究と並行して、合成した精密金属クラスターを精密ナノ化技術が求められる材料に活用することで、材料を高機能化させることにも取り組んでいる。本講演では、こうした研究から得られた最新の研究結果について報告する。

【魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターへの異原子ドーピング】

我々は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ や $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ などの魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターにパラジウムを1個もしくは2個だけドーブしたクラスター( $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ 及び $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$ )を精密に合成することに成功した[9,10]。合成したクラスターに関する研究より、パラジウムドーブは、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターの安定性[9,10]や、配位子交換反応に対する反応性[11]、アルコール酸化反応に対する触媒活性[12]を向上させることが明らかになった(図1)。同族の銀や銅については、調製条件を変化させることで、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ へのドーブ原子数を連続的に変化させることに成功した。こうした方法により、12個までの銀原子を $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ にドーブさせることに成功した[13]。銅ドーブに関しては、ドーブにより安定性の著しい低下が観測された[14]。そこで、配位子にセレンラート[15]を用いることにより、こうした不安定化を克服し、その結果、9個までの銅を $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ にドーブすることに成功した[16]。得られた一連の $\text{Ag}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SR})_{18}$ ( $n = 1-12$ )及び $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SR})_{18}$ ( $n = 1-9$ )の電子構造に関する研究より、銀ドーブはクラスターのHOMO-LUMOギャップを連続的に増大させ、クラスターのフォトルミネッセンス波長を短波長シフトさせること[13]、一方、銅ドーブはクラスターのHOMO-LUMOギャップを連続的に減少させ、クラスターのフォトルミネッセンス波長を長波長シフトさせることが明らかになった[14,16](図1)。こうした知見は、異原子ドーピングにより魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターに新たな性質を付与する上での設計指針に繋がると期待される。

図1. 魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターへの異原子ドーピング.

## 【Au<sub>25</sub>(SG)<sub>18</sub>の光触媒活性部位への活用】

化石燃料の枯渇が懸念される今日においては、環境負荷の低い次世代エネルギーへの転換が求められている。水素は燃やしても水になるだけのクリーンなエネルギーであり、その製造手段として、太陽光と半導体光触媒を用いた水の完全分解反応が注目されている。こうした光触媒材料は多くの場合、半導体光触媒と助触媒ナノ粒子から構成されている。助触媒ナノ粒子を光触媒上に担持させる方法としては光電着法や含浸法などが一般的に用いられるが、こうした方法では助触媒ナノ粒子の粒径を厳密に制御することは一般に困難である。一方、液相還元法を用いると液相中にて粒径の小さなナノ粒子を単分散で合成することが可能である。そして合成されたナノ粒子を光触媒上に吸着させ、その配位子を除去すれば、光触媒上に粒径の制御されたナノ粒子を単分散で担持させることが可能である。Au<sub>n</sub>(SR)<sub>m</sub> クラスタは、1 nm 程度の粒径でクラスタを合成することが可能であり、さらにそれらは原子レベルの精密さで合成することが可能である。こうした Au<sub>n</sub>(SR)<sub>m</sub> を前駆体に用いれば、微小なクラスタを単分散で光触媒上に担持でき、それによる、光触媒活性の向上が期待される。また、Au<sub>n</sub>(SR)<sub>m</sub> については、様々なサイズ(粒径)のクラスタを合成でき、さらに、原子精度で一部の金属を異種原子にて置換することも可能である。これらのクラスタを前駆体に用いれば、助触媒のサイズや化学組成が光触媒活性に与える影響を原子レベルの分解能で明らかにし、それにより、高活性光触媒創製に対す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、グルタチオン保護 Au<sub>25</sub> クラスタ (Au<sub>25</sub>(SG)<sub>18</sub>) を前駆体として、微小金クラスタの水分解光触媒上への担持を行うとともに、その光触媒活性への影響について調べた。

実験では、Au<sub>25</sub>(SG)<sub>18</sub> を BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 光触媒上に吸着させ、得られた光触媒を電気炉にて焼成することで Au<sub>25</sub>(SG)<sub>18</sub> の配位子を除去した(図2)。こうした方法により、微小な金クラスタが光触媒上に単分散で担持された[17]。水分解光触媒活性の測定より、こうして得られた光触媒 (Au<sub>25</sub>-BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>) は、従来法(光電着法)にて金ナノ粒子(10~30nm)を担持させた光触媒 (Au<sub>NP</sub>-BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>; 0.5 wt% Au) よりも、2.6 倍高

い光触媒活性を示すことが明らかになった[17]。こうして微小金クラスタが担持されると光触媒活性が向上する理由には、助触媒表面の割合の増加が関係していると予想される。助触媒担持は光触媒本体の光吸収を減少させるが、微小化により、活性サイトと光子吸収面の確保が同時に達成されたため、光触媒活性が向上したと予想される。一方、金は 2 nm 以下まで微小化すると、バルクとは異なるサイズ特異的な電子構造を発現させる。本研究にて使用した Au<sub>25</sub>-BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> についても、その光学吸収スペクトルには吸収の立ち上がりが観測されたことから、担持された微小金クラスタはバンドギャップをもち、バルクとは異なるサイズ特異的な電子構造を発現させていると考えられる。こうした特異的な電子構造の発現が、表面での反応を促進する、逆反応を抑制する、もしくは光触媒の電荷分離能を向上させるため、高い光触媒活性が発現しているとも考察される。

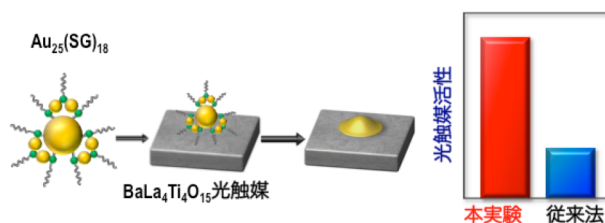


図 2. Au<sub>25</sub>(SG)<sub>18</sub> の光触媒活性部位への活用.

- [1] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 4046 (2003). [2] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 6518 (2004). [3] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 5261 (2005). [4] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 13464 (2005). [5] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 12034 (2006). [6] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 7230 (2007). [7] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 11322 (2007). [8] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 130 (2008). [9] Y. Negishi, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 6219 (2010). [10] Y. Negishi, *et al.*, *Chem. Commun.*, 48, 660 (2012). [11] Y. Negishi, *et al.*, *Nanoscale*, 5, 508 (2013). [12] T. Tsukuda, *et al.*, *ACS catalysis*, 2, 1624 (2012). [13] Y. Negishi, *et al.*, *Chem. Commun.*, 46, 4713 (2010). [14] Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 2209 (2012). [15] Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 2649 (2012). [16] Y. Negishi, *et al.*, *Chem. Commun.*, 49, 5447 (2013). [17] Y. Negishi, *et al.*, *Nanoscale*, 5, 7188 (2013).