

## 精密合金クラスターの助触媒利用による水分解活性の向上 —一原子置換効果の解明にむけて—

<sup>1</sup>東理大院理, <sup>2</sup>首都大院理工

○林瑠衣<sup>1</sup>, 藏重亘<sup>1</sup>, 若松光祐<sup>1</sup>, 岩瀬顕秀<sup>1</sup>, 山添誠司<sup>2</sup>, 工藤昭彦<sup>1</sup>, 根岸雄一<sup>1</sup>

### Improvement of water-splitting photocatalytic activity of BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> photocatalyst using precise bimetallic cluster as cocatalyst -Toward understanding the one-heteroatom doping-effect-

○Rui Hayashi<sup>1</sup>, Wataru Kurashige<sup>1</sup>, Kosuke Wakamatsu<sup>1</sup>, Akihide Iwase<sup>1</sup>, Seiji Yamazoe<sup>2</sup>,  
Akihiko Kudo<sup>1</sup>, Yuichi Negishi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Sciences, Tokyo University of Science, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan University, Japan

**【Abstract】** Water-splitting photocatalysts are expected to solve both environmental and energy problems. Loading of metal nanoparticles onto photocatalysts as cocatalyst is necessary to promote water-splitting photocatalytic reaction effectively. Thiolate-protected gold clusters (Au<sub>n</sub>(SR)<sub>m</sub>) can be synthesized with atomic precision, thus the usage of these clusters as precursor of cocatalyst enables us to understand how cocatalyst affects photocatalytic activities with atomic resolution. Furthermore, it is possible for these clusters to replace some gold atoms in cluster with different elements while maintaining the number of atoms. It is expected that the use of these alloy clusters as precursor of cocatalyst could clarify the replacement effects of cocatalyst on water-splitting photocatalytic activity with atomic resolution. In this work, we used thiolate-protected Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>, Au<sub>24</sub>Pt(SR)<sub>18</sub> and Au<sub>24</sub>Pd(SR)<sub>18</sub> in which one gold atom in Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> was substituted with heteroatom, as precursors of cocatalysts of BaLa<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>, and investigated one-atom replacement-effect of cocatalyst on water-splitting photocatalytic activity. Consequently, we revealed that use of Au<sub>24</sub>Pt cocatalyst and its chromium oxide coating by SMSI increases water-splitting photocatalytic activity.

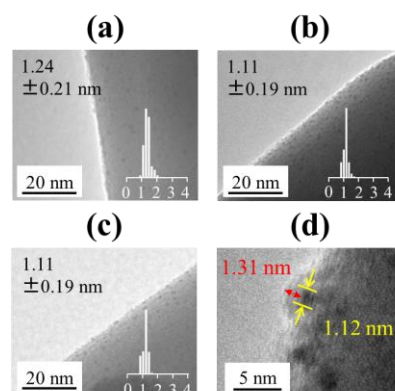
**【序】** 環境問題の解決とエネルギー安定供給の観点から、水素社会の実現が期待されている。水素は、燃料電池等でエネルギーとして使用する段階で CO<sub>2</sub> を発生しない。それゆえ、水素はクリーンエネルギーと考えられているが、現在の一般的な水素の製造方法では、製造段階で CO<sub>2</sub> を排出してしまう。この問題を解決するため、水と太陽光から水素を製造する「水分解光触媒」が注目を集めている<sup>[1]</sup>。こうした水分解光触媒を実用化するためには、光触媒母体に加え、反応サイトである助触媒を最適化する必要がある。私たちはこれまでの研究にて、助触媒の前駆体としてチオラート保護金クラスター (Au<sub>n</sub>(SR)<sub>m</sub>) 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、助触媒と活性の相関を原子精度で明らかにすることに成功した<sup>[2]</sup>。一方、Au<sub>n</sub>(SR)<sub>m</sub> については、クラスター内の金原子を、異なる元素にて、原子数を制御しながら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、精密担持することができれば、そうした置換が活性に与える影響についても、原子レベルの精度にて明らかにできると期待される。本研究では、Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>、Au<sub>24</sub>Pt(SR)<sub>18</sub> 及び Au<sub>24</sub>Pd(SR)<sub>18</sub> を助触媒の前駆体を用いて、助触媒の組成が水分解活性に与える影響を調査した。その結果、こうした一原子置換効果が明らかになるとともに、それによる活性向上を実現することに成功した。

**【実験方法】** まず、疎水性チオラートで保護されたクラスターを既報により合成した後、それらを効率よく光触媒 ( $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ) 上に吸着させるために、配位子交換反応を用いて、一部の配位子を親水性配位子に置き換えた。得られたクラスターを  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  と水溶液中にて 1 時間攪拌することで、クラスターを  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  上に吸着させた後、焼成処理によりクラスターを覆う有機配位子を除去し、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  上にクラスターを担持させた ( $\text{Au}_{24}\text{M}-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ))。これら光触媒の水分解活性を、内部照射型反応管を用いて測定した。また、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  上に酸化クロム膜を光電着させた光触媒<sup>[3-5]</sup>を用いて、同様の方法で光触媒を作製し ( $\text{Au}_{24}\text{M}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ))、その水分解活性についても評価した。

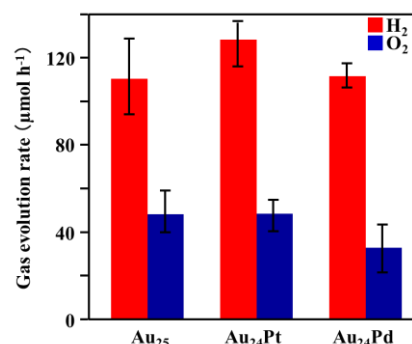
**【結果・考察】** Fig. 1(a)–(c)には、 $\text{Au}_{24}\text{M}-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。光触媒上には、前駆体を用いたクラスターと同程度の粒径の粒子が、狭い分布で観測された。このことは前駆体を用いたいずれのクラスターも、殆ど凝集することなく、光触媒上に焼成担持されたことを示している。このようにして作製した光触媒の水分解活性を評価したところ、 $\text{Au}_{24}\text{Pt}$  助触媒が担持された光触媒において、活性の向上が観測された (Fig. 2)。このことは Pt 置換は水分解活性を向上させる効果があり、僅か一原子の置換でもその効果は顕著に現れることを示している。我々のこれまでの研究より、SMSI により Au クラスター助触媒上に酸化クロム膜を形成させると、光酸素還元反応が抑制され、水分解活性は大きく向上することが明らかになっている<sup>[3-5]</sup>。そこで SMSI を用いて、 $\text{Au}_{24}\text{Pt}$  助触媒上に、酸化クロム膜の形成を試みた。Fig. 1(d)には、得られた光触媒の高分解能 (HR)-TEM 写真を示す。Fig. 1(d)において、電子密度の濃い約 1 nm 程度の粒子の周りに、約 1 nm 程度の厚さの電子密度の薄い膜の形成が見取れる。このことは、 $\text{Au}_{24}\text{Pt}$  助触媒がアモルファスの酸化クロムによって被覆されていることを示している。このようにして作製した光触媒の活性は、酸化クロムで被覆されていないそれに比べて 20 倍程度向上し、他の光触媒と比較しても、特に高い活性を示すことが分かった (Fig. 3)。これらの結果は Pt による一原子置換と酸化クロム膜形成を組み合わせると、高活性な水分解光触媒の創製できることを示している。我々はさらに、光触媒の水素生成能力や副反応、助触媒中の異原子の位置についても明らかにしたので、発表ではこれらと活性向上の相関についても議論する。

## 【参考文献】

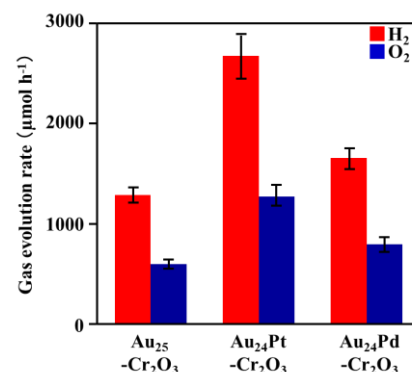
[1] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253 (2009). [2] Y. Negishi, A. Kudo, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11214 (2015). [3] **R. Havashi**, Y. Negishi, *et al.*, *The Bulletin of the Nano Science and Technology*, **16**, 25 (2017). [4] **R. Havashi**, Y. Negishi, *et al.*, *C & I Communication*, in press. [5] W. Kurashige, **R. Havashi**, Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 13669 (2018).



**Fig. 1.** TEM images of  $\text{Au}_{24}\text{M}-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $\text{M} = \text{Au}$  (a),  $\text{Pt}$  (b),  $\text{Pd}$  (c)). (d) HR-TEM image of  $\text{Au}_{24}\text{Pt}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .



**Fig. 2.** Comparison of water-splitting photocatalytic activities of  $\text{Au}_{24}\text{M}-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ).



**Fig. 3.** Comparison of water-splitting photocatalytic activities of  $\text{Au}_{24}\text{M}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ).