

1. 氏名	川脇 徳久
2. 所属機関	東京理科大学 理学部 応用化学科
3. 研究題目	ヘテロ界面を用いたプラズモニック可視光応答水分解光触媒の高効率化

4. 研究の目的:

近年注目されている人工光合成は、光を化学エネルギーに変換する人類の究極のエネルギー生産技術である。しかし、問題点として、エネルギー変換効率と耐久性が低いことが挙げられる。人工光合成は、①光触媒が光を吸収し、②電子(負の電荷)と正孔(正の電荷)が分離して、③化学物質を電子によって還元、正孔によって酸化することで完結する。「エネルギー変換効率が高い原因」は、①の光吸収が少ないことや、②で分離した電子と正孔が再結合するため、「耐久性が低い原因」は光触媒自身が、電子や正孔によって自己劣化するためである。本研究では、原子数レベルで精密にサイズ制御された金属微粒子と、半導体光触媒を組み合わせることで、高効率・高耐久性な水分解光触媒を創製する(図1)。さらに、活性向上における『触媒効果』と『LSPRによる増強効果』の寄与を明らかにし、そのメカニズムの解明に取り組んだ。

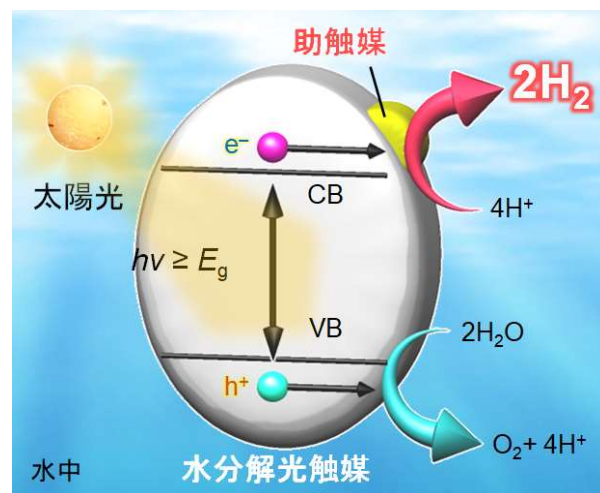


図1 水分解光触媒による水素生成のモデル

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

地球上に無尽蔵に存在する水と太陽光から水素を製造できる水分解光触媒が近年注目を集めている。この、水分解光触媒は近未来の循環型エネルギー社会である「水素社会」の実現を担うグリーン水素生産の方法として、特に重要な技術である。一般に、光触媒は、半導体光触媒母体と助触媒と呼ばれる金属・金属酸化物のナノ粒子によって構成される(図1)。光触媒母体については、太陽光のエネルギーのうち約40%を占める可視光に反応できる光触媒が、近年多数開発されてきている。一方で、実際の反応サイトとなる助触媒については、合金化や、助触媒サイズの微細化が有効な方法であることが示されているものの、いまだ十分な検討がなされたとはいえない。

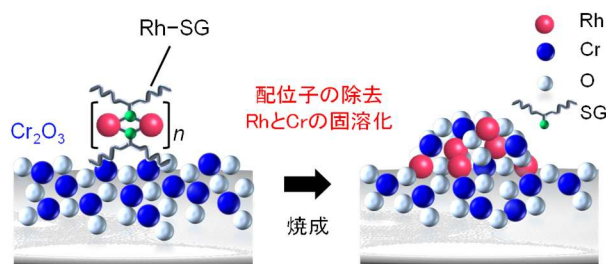
このような助触媒については、ロジウム(Rh)や白金(Pt)などの貴金属微粒子が水素生成助触媒として有用なことが知られている。これらの調製方法には、主に光電着法や含浸法といった手法が用いられる。光電着法は金属塩を水などに溶解させ、光触媒とともに攪拌しながら光照射を行うことで、助触媒を担持する手法である。また含浸法は、前駆体となる金属塩などを溶かした溶液を光触媒と混合しながら蒸発させ、その後焼成することによって助触媒を担持する方法である。これらの方法は、多くの光触媒研究で用いられる一般的な手法であるが、助触媒粒子の「粒径」や「電子状態」を精密に制御することは、その調製方法の原理上、非常に困難である。また、簡便な手法である一方で、還元雰囲気下での焼成など特殊な装置を必要とする場合があることや、還元処理によって光触媒母体の劣化が生じる可能性がある。そのため、原子数レベルで精密にサイズ制御された金属微粒子と、半導体光触媒を組み合わせることで、高効率・高耐久性な可視光応答型水分解光触媒を創製する新たな手法の確立が必要である。

6. 研究の成果と結論、今後の課題：

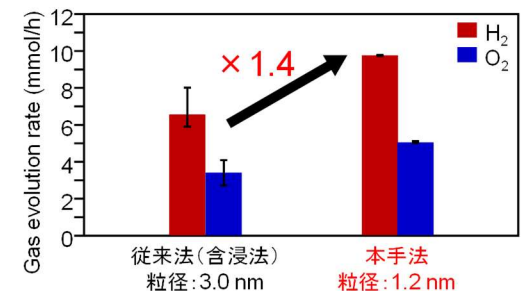
ここで近年これらの手法とは異なり、あらかじめ金属ナノ粒子(NP)や金属ナノクラスター(NC)を精密に制御して合成し、それを担持する手法が注目されている。この手法を用いることで、原子レベルで精密に制御された金属 NC を、構成原子数を揃えて、光触媒上に担持することが可能となる。特に、粒径が~1 nm 程度の金属 NC は、金属 NP(粒径:> ~2 nm)とは異なる幾何・電子構造を有する。そのため、熱触媒や電極触媒においては、このような金属 NC を用いることで、その活性や選択性を大幅に向上できることが知られている。しかし、光触媒についてはその詳細はいまだ明らかになっていない。そこで本研究では、この金属 NC 助触媒に焦点を当てて材料開発を行い、超微細な金属 NC を用いた高活性水分解光触媒の創製に取り組んだ。これによって、活性向上における『触媒効果』と『LSPR による増強効果』における、特に『触媒効果』の寄与を明らかにできると考えた。具体的には、 $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ NC を紫外光応答光触媒($BaLa_4Ti_4O_{15}$)上に担持する手法の確立と、それに伴う水分解光触媒の高活性化について取り組んだ(図 2)

まず、金属種には水素生成助触媒として有用な Rh を、配位子には親水性官能基を有するグルタチオン(GSH)を選択し、液相還元法によりロジウムグルタチオレート錯体(Rh-SG)を合成した。その後、光触媒である $BaLa_4Ti_4O_{15}$ を酸化クロム膜で被覆し、親水性相互作用により Rh-SG を吸着させた。さらに、焼成により配位子を除去し、Rh と Cr を固溶させることで光触媒を調製した。以上のように調製した本手法と、従来法で調製した光触媒の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す(図 2d)。本手法を用いると、従来法に比べてより小さな粒径の助触媒を、より単分散に光触媒上へ担持できることが明らかとなった。この担持粒子を、走査型透過電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析(STEM/EDX)および X 線吸収微細構造(XAFS)解析により評価したところ、光触媒上の粒子は Rh と Cr の複合酸化物であることが明らかとなった(図 2ac)。図 2b に各光触媒の水分解活性を示す。 $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ の微細化により、従来法(7.3 mmol/h)に比べ、本手法では高い水素生成量を示した(9.9 mmol/h)。本手法を用いることで、波長 270 nm の励起にて 16%の外部量子収率を達成し、BLTO を用いた水分解光触媒において既報と比較して最も高い活性を示した。これらの結果より、本手法を用い、超微細な $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ 粒子を担持させることで水分解活性の向上に成功した。今後、多くの光触媒についても、本手法を用いることで活性の向上が期待できる。

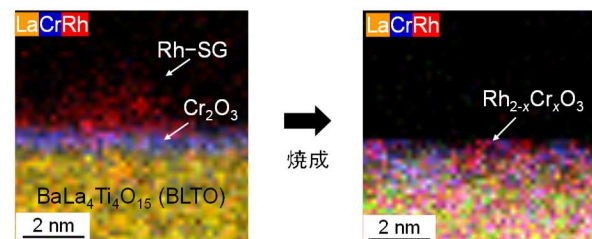
(a) 本手法の極微細な担持粒子のモデル図



(b) 従来法と本手法の水分解水素生成活性



(c) 高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡 元素マッピング像



(d) $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ /BLTOの透過電子顕微鏡像

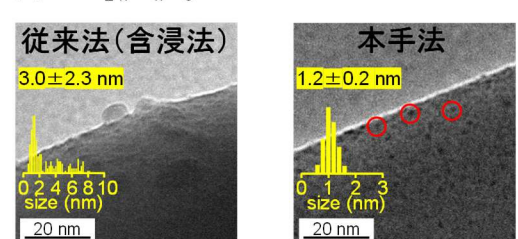


図 2 (a) 本手法の極微細な担持粒子のモデル図、(b) 従来法と本手法で調製した光触媒による水分解活性の比較、(c) 高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡 元素マッピング像、及び (d) 透過電子顕微鏡像と粒径のヒストグラム (従来法及び本手法)

7. 成果の価値

7.1_学術的価値: 表面や界面は、様々な触媒や電子デバイス・磁性材料などにおいて、その性能を制御する上で極めて重要な役割を果たすことは広く知られている。しかしながら、バルク物質よりも表面エネルギーが非常に強くなる微細なナノ材料においては、界面の制御が困難になるため、いまだナノ材料同士のヘテロ界面における理解は乏しい。ここで、金属-半導体ヘテロ接合ナノ粒子合成の反応経路の開発や集積化された状態での特性が解明されれば、ナノ材料の実用化だけでなく、その界面理解にとって重要な知見となる。また、ナノ粒子集合体は、それらの特殊な界面状態に伴う相互作用によってこれまでとは異なる新たな機能が発現する可能性があり、電子・磁気・光学・触媒材料など様々な分野への波及が期待できる。以上の点より、本研究が、人工光合成を実現し得る光触媒創製という側面だけでなく、ナノ界面・表面分野において学術的にも大きな意義がある成果であるといえる。

7.2_社会的価値: 人工光合成反応は、空気中の窒素や二酸化炭素固定、不斉触媒の利用による種々の化合物の高選択な合成などへ応用できる。高効率化が達成されれば、エネルギー問題の解決だけでなく、環境問題や経済的な側面からも産業全体に革新的な影響を与える。これまでの研究では、助触媒のサイズや電子状態を精密に制御して担持することができなかった。そのため、その触媒効果についても曖昧な理解が多くあった。本研究は、半導体と原子レベルでサイズ制御された金属微粒子がハイブリッドした、全く新しい光触媒系の開発であり、これにより、触媒効果の理解がさらに深まった。今後、これらの研究成果を基に、さらに高効率で高耐久な人工光合成系の開発が期待できる。

7.3_研究成果:

・「研究論文(原著)」

- [1] "Creation of High-Performance Heterogeneous Photocatalysts by Controlling Ligand Desorption and Particle Size of Gold Nanocluster",
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). (査読有) [Selected as "Inside Cover"] (IF: 15.3)
- [2] "Simple and High-Yield Preparation of Carbon-Black-Supported ~1-nm Platinum Nanoclusters and Their Oxygen Reduction Reactivity",
T. Kawawaki, N. Shimizu, K. Funai, Y. Mitomi, S. Hossain, S. Kikkawa, D. J. Osborn, S. Yamazoe, G. F. Metha, Y. Negishi,
Nanoscale, 13, 14679-14687 (2021). (査読有) [Selected as "Back Cover"] (IF: 7.8)
- [3] "[Ag₂₃Pd₂(PPh₃)₁₀Cl₇]₀: A New Family of Synthesizable Bi-icosahedral Superatomic Molecules",
S. Hossain, S. Miyajima, T. Iwasa, R. Kaneko, T. Sekine, A. Ikeda, **T. Kawawaki**, T. Taketsugu, Y. Negishi,
J. Chem. Phys., 155, 024302 (2021). (査読有) (IF: 3.5)

・「国際会議発表」

- [1] **T. Kawawaki**, M. Kawachi, D. Yazaki, S. Hossain, S. Yamazoe, A. Kudo, Y. Negishi, Improvement of Water-Splitting Photocatalytic Activity by Loading with Ultrafine Rh-Cr Mixed-Oxide Cocatalyst Nanoparticles, Chemical Science Symposium 2021: Biohybrid Approaches to Sustainable Energy Conversion
- [2] **T. Kawawaki**, M. Kawachi, D. Yazaki, S. Yamazoe, A. Kudo, Y. Negishi, Ultrafine Rhodium-Chromium Oxide Cocatalysts for Highly Active Water-Splitting Photocatalyst, Materials Research Meeting 2021

・「受賞」

- [1] **川脇 徳久**, 花王科学奨励賞, 公益財団法人花王芸術・科学財団, 2021 年度
- [2] **Tokuhiisa Kawawaki**, Silver Award, Material Research Meeting 2021 2021 年