

新奇な金属ナノ粒子・クラスターの創製と光/電気化学的応用

(東理大院理) ○川脇 徳久

Synthesis of Novel Metal Nanoparticles and Clusters, and their Photo/Electrochemical Applications

(Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Tokuhiisa Kawawaki

Nanosized metal particles have two major singularities as their size decreases. Metal nanoparticles with a size of about 100 nm generate a confinement effect beyond the diffraction limit of light due to localized surface plasmon resonance (near-field light). I have clarified that the near-field light of metal nanoparticles can be used to improve the efficiency of photochemical reactions and the influence of their structural factors (size, shape, distance, etc.) on the activity enhancement. Furthermore, metal clusters with a size of approximately 1 nm will have an electronic structure like a molecule based on quantum size effects and will have a crystal structure that cannot be obtained with bulk metals. I have created novel metal clusters, clarified their physicochemical properties, and established a method to apply them as highly active photo- and electrocatalysts. I will present that the understanding of the science of metal nanomaterials and its applied research of both metal nanoparticles and clusters.

Keywords : Metal nanoclusters; Metal clusters; Metal nanoparticles; Electrochemistry; Photocatalysis

金属のサイズを小さくしていくと、そのサイズに応じた特異的な物性を示すようになる。粒径が数 nm—数百 nm のものと 1 nm 前後のものは、それぞれ金属ナノ粒子および金属クラスターと呼ばれ、物性も大きく異なる (Fig. 1)。

金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) によって、粒子の周囲に近接場光を生じるが、近年、その近接場光によって色素や半導体の光励起効率を増強し、太陽電池や光触媒の特性を向上する研究が盛んにおこなわれている。これまでの研究から、色素増感太陽電池における光吸収の増強効果において、ナノ粒子と色素との間に最適距離があることを初めて実験的に確認した¹⁾ほか、ナノ粒子の形状や、増強される側 (量子ドット) のサイズ依存性などを系統的に調べ、明らかにした。そうした基礎的な知見だけでなく、もともと高い効率を持つ量子ドット増感太陽電池をさらに高効率化するための、より実用的な手法についても報告した²⁾。また、このような LSPR を利用した光励起効率の向上について、光電気化学反応である光触媒水素生成の活性向上にも利用した。設計および合成した銀-硫化銀-硫化カドミウム (Ag-Ag₂S-CdS) ヘテロナノ粒子は、Ag 部が LSPR によって可視光を強く吸収し、光アンテナとして CdS 部を励起する。両者の間に位置する Ag₂S 層は CdS から Ag への逆電子移動を阻止するブロッキング層として働くとともに、犠牲剤である SO₃²⁻の酸化反応の助触媒としても機能する。これにより CdS 上で水から水素への還元反応が効率的に起こることを示した³⁾。

一方の金属クラスターは、高い比表面積および量子サイズ効果に基づく分子的な電子構造を持ち、バルク金属より高い触媒活性を持つことが多い。そのため、光触媒な

どにおける増感剤や助触媒として利用できる。しかし、サイズや形状が精密に制御された金属クラスターは有機配位子により覆われており、それが金属表面での反応を妨げてきた。しかし、配位子を除去するためにただ焼成したのではクラスターの凝集が起こり、サイズ等を制御した意味も失われる。そこで、最も一般的な金属クラスターの一つであるフェニルエタンチオラート保護 Au_{25} 量体クラスターを $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 光触媒上に助触媒として担持し、配位子の脱離過程を詳しく解析した。そこで得られた知見を踏まえ、 Au-S の切断が起こり始める温度で焼成することにより、クラスターの凝集がかなり少ない状態のまま配位子を除去可能であり、一般的な光還元析出法で金ナノ粒子を担持した場合よりも高い光触媒活性が得られることを示した⁴⁾。また、従来は毒ガスである一酸化炭素雰囲気下で合成されていた Pt クラスターを大気下で合成することを可能にした。そのクラスターを電極に担持した後、やはり配位子を除去することで高い酸素還元触媒活性を達成しており、光触媒の助触媒としての応用も試みている⁵⁾。 $\text{Au}_{24}\text{Pd}_1$ などのクラスター合成も行い、1 原子の Pd ドープが水素生成活性を高めることも示した⁶⁾。以上のような金属ナノ粒子・クラスターの合成および光電気化学的な応用について発表する。

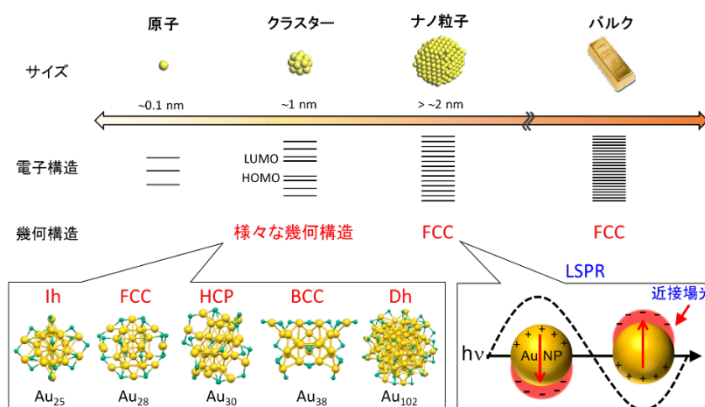


Fig. 1 各サイズの金 (Au) の電子/幾何構造と特性の模式図

- 1) T. Kawawaki, Y. Takahashi, T. Tatsuma, *Nanoscale*, **2011**, 3, 2865–2867.
- 2) T. Kawawaki, H. Wang, T. Kubo, K. Saito, J. Nakazaki, H. Segawa, T. Tatsuma, *ACS Nano*, **2015**, 9, 4165–4172.
- 3) T. Kawawaki, T. Nakagawa, M. Sakamoto, T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 8402–8406.
- 4) 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.*, **2021**, 60, 21340–21350.
- 5) T. Kawawaki, N. Shimizu, K. Funai, Y. Mitomi, S. Hossain, S. Kikkawa, D. J. Osborn, S. Yamazoe, G. F. Metha, Y. Negishi, *Nanoscale*, **2021**, 13, 14679–14687.
- 6) B. Kumar[†], T. Kawawaki[†], N. Shimizu, Y. Imai, D. Suzuki, S. Hossain, L. V. Nair, Y. Negishi, *Nanoscale*, **2020**, 12, 9969–9979. [†]Equally contributed.

謝辞 本研究は、東京理科大学 根岸雄一 研究室、京都大学 寺西利治 研究室、東京大学 立間徹 研究室にて行われました。御指導頂いた先生方にこの場を借りて深く御礼申し上げます。