



多様な姿の Pt 系助触媒

京都大学 猿山 雅亮

Pt は単一元素の中で水素生成触媒としてとびぬけて良いので、あまり考えずに使っても良い活性が出がちですが、これをさらに改善しようという研究が盛んに行われています。その戦略として、他の金属を混ぜたり、サイズや形を変えることが検討されています。

私たちは無機ナノ粒子の合成技術を活かして、助触媒となるナノ粒子を合成し、光触媒に担持して活性を向上させることを試みてきました[1,2]。Pt 系助触媒については、Ru を混ぜた PtRu 合金のナノ粒子を合成しました (図 a) [3]。一般的に、合金化によって Pt の状態密度や格子定数が変化することで、反応中間体との結合エネルギーが変わり、各反応ステップでの活性化エネルギーが小さくなると考えられています。

実際、PtRu 合金ナノ粒子は水素生成電極触媒として Pt ナノ粒子を超える性能を示しました。また、PtRu 合金ナノ粒子は SrTiO₃:Al 光触媒の助触媒としても Pt ナノ粒子の場合よりも約 2 倍の水全分解光触媒活性を示しました。過渡吸収測定で光触媒から助触媒への電子移動効率を比べると、PtRu 合金の方が効率が良いことが分かりました。これは、Ru の仕事関数が Pt よりも小さいので、PtRu/光触媒界面での Schottky 障壁が Pt のときよりも低くなるためと思われる。合金化で水素生成活性だけでなくキャリア移動効率まで上がることは予想外でしたが、いくつかの要素が関係しあって複数のポジティブ要素が生まれる面白さを実感しました。

助触媒の微細化は有効な手段であり、ナノ粒子を使うことは理にかなっていますが、究極の微細化は原子一つ一つを助触媒として使うことです。近年、担体表面に触媒原子をバラバラになるように担持した「単原子触媒」がトレンドになっています。単原

子触媒は錯体触媒の高い活性と不均一触媒の高い耐久性を兼ね備えた特徴をもち、光触媒上にもそのように固定できれば助触媒として有効にはたらくと期待できます。

私たちは CdSe ナノプレートモデル光触媒として、Pt を単原子状態で担持する方法を開発しました (図 b)。原料の Pt 錯体や溶媒の種類によって、Pt 原子をナノプレートの外側または内側に配置する場所を制御できることもわかりました[4]。これらは配位子交換することで水に均一に分散し、ホール犠牲材は必要ですが水分解光触媒として機能しました。Pt 原子は外側にあるほうが活性と耐久性が高く、単原子触媒の担持位置制御が重要であることを示しました。

今回紹介した例では、精密な条件調整によって Pt 助触媒の合金化や単原子化が可能であることを示しており、このような合成技術を駆使して、ゆくゆくは高活性な貴金属フリーの助触媒や電解触媒への展開を実現したいと考えています。

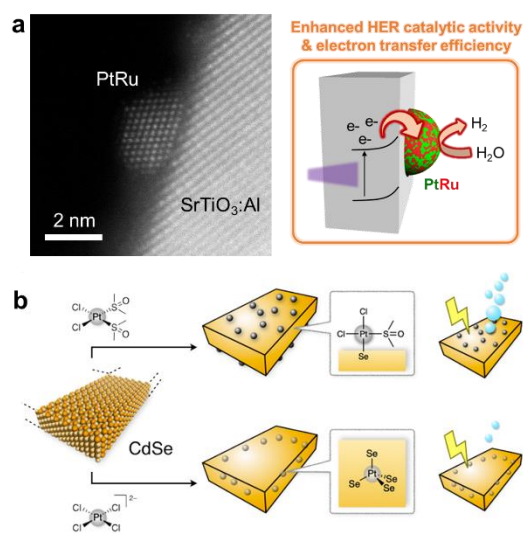


図 (a) PtRu ナノ粒子担持 SrTiO₃:Al、(b) CdSe ナノプレートへの Pt 単原子担持位置制御

- [1] 猿山、CanApple ニュース 第 209 号
- [2] Saruyama et al. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 2824.
- [3] Pelicano et al. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 220987.
- [4] Endo et al. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 4241.