

2024年10月25日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学  
東京理科大学

金属微粒子の表面構造制御で  
最大5倍近い水素製造触媒活性を実現  
水素エネルギー社会への貢献に期待

【発表のポイント】

- 粒径1 nm程度の極微細な金属微粒子（金属ナノクラスター）<sup>（注1）</sup>の表面構造を制御する合成手法を確立しました。
- 本手法により得られた新規金属ナノクラスターは、電極触媒として、従来の表面構造のものと比較して最大で5倍近い水素（ $H_2$ ）生成触媒活性を達成しました。
- 今後は、他の合成系に本手法を組み合わせることで、高活性触媒開発を促進するとともに水素エネルギー社会の実現が期待されます。

【概要】

$H_2$ は将来の「ネット・ゼロ・カーボン」社会において最も重要な燃料のひとつと考えられており、水（ $H_2O$ ）から $H_2$ を製造できる電極触媒の開発は非常に重要です。しかし、現在の電極触媒には貴金属が使用されておりコストが高く、実用化にはより少量で高活性を示す触媒の開発が必要不可欠です。

東北大学多元物質科学研究所の根岸雄一教授、東京理科大学の川脇徳久講師と Sakiat Hossain 助教（研究当時）、同大学院修士課程の瀬良美佑氏、吉川咲良氏らの研究グループは、粒径1 nm程度の極微細な金属ナノクラスターの表面構造を制御する合成手法を確立しました。具体的には粒径1 nm程度の金属微粒子の表面構造を制御できる合成手法を確立し、得られた新規ナノ物質を電極触媒に応用することで、水素（ $H_2$ ）生成触媒活性の向上に成功しました。

これにより、従来の金白金（AuPt）合金ナノクラスター触媒と比較して、最大で5倍近い $H_2$ 生成触媒活性を達成することに成功しました。本研究によって、原子レベルで制御可能な金属ナノクラスターの更なる高活性化が可能になり、次世代エネルギー社会の構築が大きく加速されると期待されます。

本研究成果は、2024年10月15日公開の Journal of the American Chemical Society 誌に掲載されました。

## 【詳細な説明】

### 研究の背景

水素 ( $H_2$ ) は質量ベースのエネルギー密度が高く、燃料電池エンジンでは燃焼副産物として水 ( $H_2O$ ) を生成するだけであることから、将来の「ネット・ゼロ・カーボン」社会に向けて最も重要な燃料のひとつと考えられています。現在、 $H_2$  の製造には天然ガスの改質／ガス化が広く用いられていますが、別の方法として、電極触媒技術を用いて地球上に豊富に存在する  $H_2O$  を分解して製造することができます。

しかし、このような水素発生反応 (HER : Hydrogen Evolution Reaction) を促進するために現在利用されている最も効率的で耐久性のある電極触媒は、白金 (Pt) のような高価な貴金属から作られた触媒です。「ネット・ゼロ・カーボン」社会に移行するためには、少ない金属使用量で高い活性を持つ、より適切な触媒を開発することが不可欠となっています。

そこで近年、触媒として注目を集めているのが硫黄 (S) を含むチオラート (SR) 配位子により保護された、粒径が 1 nm 程度で微細な金属ナノクラスター (NC) です。金属 NC は微細であることから反応に関与可能な比表面積が大きいため、触媒として利用する際の金属使用量を削減することが可能です。SR で保護された金属 NC の特性は、その幾何・電子構造と関連することが判明しており、異種金属ドーピング<sup>(注2)</sup> や配位子交換反応<sup>(注3)</sup> と呼ばれる方法でそれらを制御できます。金 (Au) 原子に Pt 原子をドーピングした AuPt 合金 NC は高い HER 活性を示すことが判明しており、本研究グループの過去の研究では、既報の金属 NC から配位子交換を行うことで保護配位子のみを変化させた新規金属 NC の合成に成功しました。その HER 活性は既報のものと類似しており、これは双方が同様の骨格構造を有していることに起因すると研究グループは考えました。

一般に、SR などの配位子は金属 NC を安定化させますが、HER の活性サイトとなる金属コアへプロトン ( $H^+$ ) が接近する際の妨げとなります。SR で保護された金属 NC の HER 活性を向上させるためには、その表面構造を制御することで、コアへの  $H^+$  のアクセスを容易にさせる必要があると考えられます。このような背景から、研究グループは金属 NC 特有の微細さを維持しながらその表面構造を制御する手法の確立を試みました。

### 今回の取り組み

本研究では、新規な幾何・電子構造を有する 2 つの AuPt NC の創製とその HER 触媒としての応用に成功しました。

具体的には、前駆体として  $[Au_{24}Pt(PET)_{18}]^0$  (PET = 2-phenylethanethiolate) を選択し、以下の 3 通りの配位子交換反応にて NC の合成を行いました。

- 1) 純度 98% の TBBTH (TBBTH = 4-*tert*-butylbenzenethiol) を用いて配位子交換を行い、既報の  $[Au_{24}Pt(TBBT)_{18}]^0$  を合成しました (図 1a)。
- 2) 純度 97% の TBBTH を用いて配位子交換を行い、新規の

[Au<sub>24</sub>Pt(TBBT)<sub>12</sub>(TDT)<sub>3</sub>]<sup>0</sup> (TDT = SCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>S) を合成しました (図 1b)。  
 3) 純度 98% の TBBTH および PDTH<sub>2</sub> (PDTH<sub>2</sub> = 1,3-propanedithiol) を用いて  
 配位子交換を行い、新規の[Au<sub>24</sub>Pt(TBBT)<sub>12</sub>(PDT)<sub>3</sub>]<sup>0</sup> を合成しました (図 1c)。

結晶構造を解析した結果、これら 3 つの金属 NC は同様のコア構造を有している一方で、そのステープル構造 (表面構造) が異なっていました (図 2)。

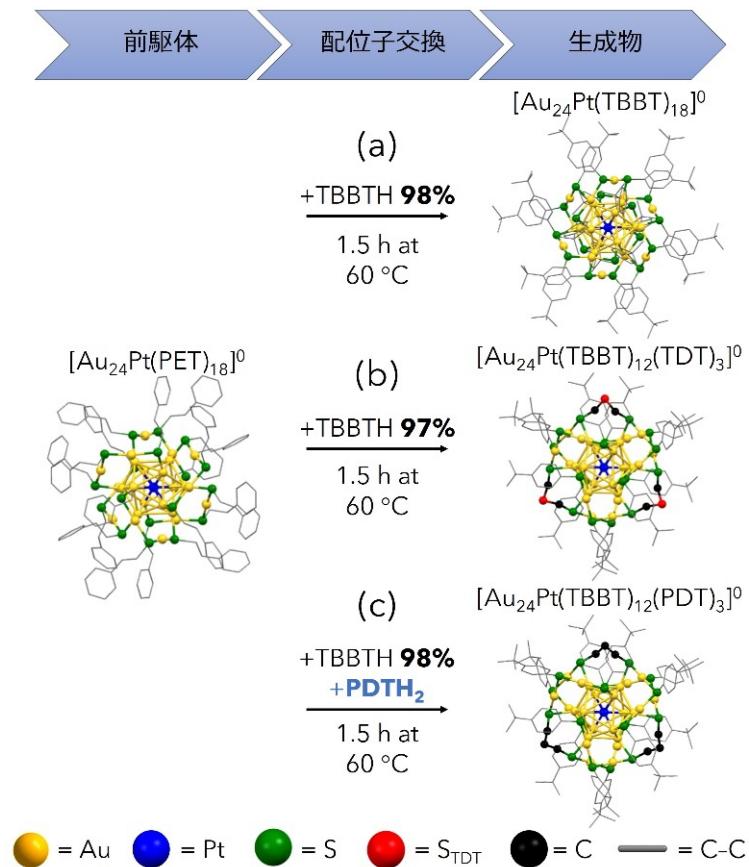


図 1. (a) [Au<sub>24</sub>Pt(TBBT)<sub>18</sub>]<sup>0</sup>、(b) [Au<sub>24</sub>Pt(TBBT)<sub>12</sub>(TDT)<sub>3</sub>]<sup>0</sup> および(c) [Au<sub>24</sub>Pt(TBBT)<sub>12</sub>(PDT)<sub>3</sub>]<sup>0</sup> の合成条件と幾何構造

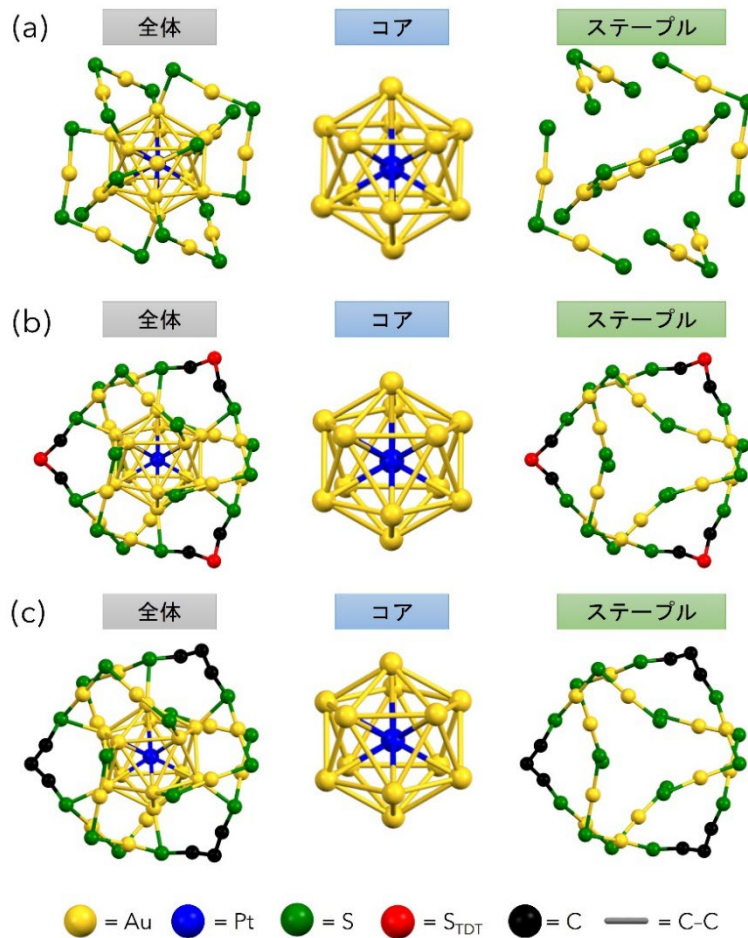


図 2. (a)  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{18}]^0$ 、(b)  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{12}(\text{TDT})_3]^0$  および(c)  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{12}(\text{PDT})_3]^0$  の詳細な幾何構造 (SR 配位子は省略)

従来の  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{18}]^0$  とは対照的に、本研究で新規に合成した  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{12}(\text{TDT})_3]^0$  と  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{12}(\text{PDT})_3]^0$  は TBBT 配位子を 12 個のみ有し、残りの 6 個の TBBT 配位子は、3 個の TDT または PDT 配位子に置き換えられています。嵩高い配位子の数を減少させることで、HER において活性部位への反応基質のアクセスが容易になり、触媒活性が向上すると期待されます。

そこで、それぞれの金属 NC をカーボンブラック (CB) 上に担持させ、リニアスイープボルタメトリー (LSV) <sup>(注4)</sup> を用いて HER 活性を評価しました (図 3a)。その結果、2 つの新規金属 NC はオンセット電位 <sup>(注5)</sup> および電流密度を低下させ、HER を促進したことを示しました。また、 $-0.35\text{V vs. RHE}$  の固定電位において、 $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{12}(\text{TDT})_3]^0$  および  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{12}(\text{PDT})_3]^0$  の質量活性は、 $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{18}]^0$  と比較し、それぞれ 3.5 倍および 4.9 倍向上したことが明らかとなりました (図 3b)。

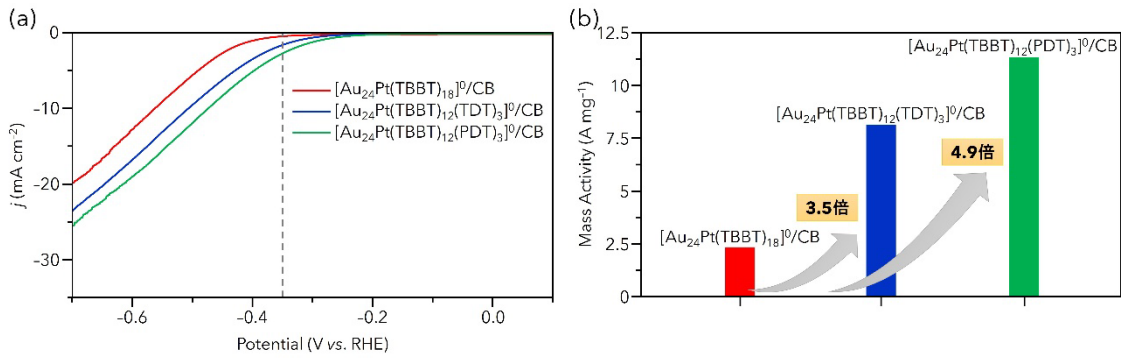


図 3.  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{18}]^0$ 、 $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{12}(\text{TDT})_3]^0$  および  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{12}(\text{PDT})_3]^0$  の(a) LSV 曲線および(b)  $-0.35\text{V vs. RHE}$  における質量活性比較

本研究グループの過去の研究において、保護配位子のアルキル鎖の長さが HER 活性に大きな影響を与えることがわかっています。本研究ではいずれも共通の TBBT 基を有しているにも関わらず、新規金属 NC が高い活性を示したことは注目すべき点です。この要因について、HER の活性サイトである金属コアへ  $\text{H}^+$  が拡散する過程が重要であると研究グループは考察しました。プロトンジャンプ理論<sup>(注6)</sup>によると、 $\text{H}^+$  は水素結合ネットワークを介して隣接するヒドロニウムイオン ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) 間で結合の形成と解離を繰り返すことによって水中を拡散します。したがって、水分子 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) は、SR 配位子の疎水性 R 基を避け  $\text{H}^+$  の吸着が起こるコア表面に到達する必要があります。各金属 NC の溶媒露出表面 (溶媒分子に接することができる表面) を比較すると、 $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{12}(\text{TDT})_3]^0$  と  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{12}(\text{PDT})_3]^0$  では 3 つの TDT あるいは PDT の存在により、金属コアの Au 原子が  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{18}]^0$  の場合よりも大きく露出していました (図 4)。水和構造と金属コア表面との距離が著しく縮まり、金属コア表面へのプロトン移動が促進されたと考えられます。このように、 $\text{H}^+$  の拡散速度を上げることで  $\text{H}^+$  の吸着が促進され、HER が加速されたと考えられます。

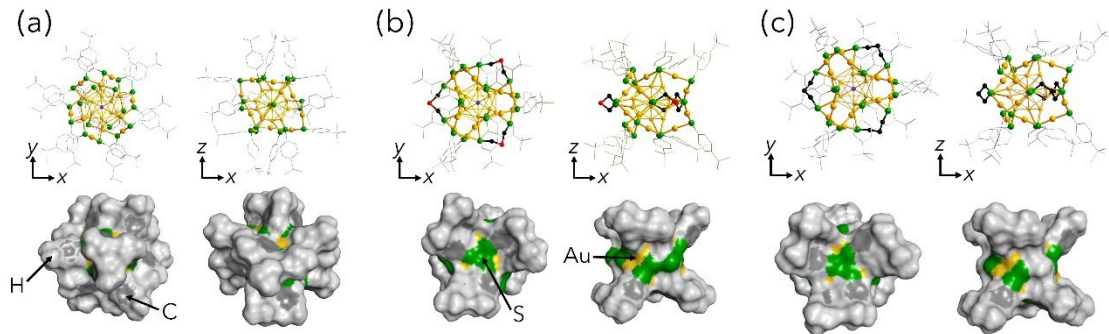


図 4. (a)  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{18}]^0$ 、(b)  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{12}(\text{TDT})_3]^0$  および(c)  $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{TBBT})_{12}(\text{PDT})_3]^0$  の溶媒露出表面

以上のように、本研究グループは金属 NC の表面構造を制御する合成手法を確立し、この方法を用いて得られた新規金属 NC は電極触媒として従来の表面構造のものと比較しそれぞれ 3.5 倍および 4.9 倍高い HER 活性を達成しました。金属コア表面への H<sup>+</sup>の吸着を促進するような幾何構造を創出することで、触媒の高活性化を実現できると考えられます。

## 今後の展開

金属 NC は、HER だけではなく、酸素還元反応や二酸化炭素還元反応をはじめとする多くの触媒反応に適用が可能です。パラジウムや銅など様々な異種金属ドーピングと本手法を組み合わせることにより、幅広い新規機能性材料が創出可能になり、次世代エネルギー社会の構築に貢献できると期待されます。

## 【謝辞】

本研究は、日本学術振興会科研費（JP24K01459、JP23H00289、JP22K19012）からの助成を受けて実施しました。

## 【用語説明】

- 注1. 金属ナノクラスター (NC) : 数個から数百個の金属原子で構成される微粒子。
- 注2. 異種金属ドーピング : 単一金属化合物に異種金属原子を微量添加する、もしくは一部の金属原子を異種金属原子に置き換えること。
- 注3. 配位子交換反応 : NC の表面を保護する配位子に対し別種の配位子を過剰量添加することで、構成配位子を置き換える反応。
- 注4. リニアスイープボルタンメトリー (LSV) : 電気化学測定において、電極電位を連続的に変化させ、流れる電流値を測定する手法。
- 注5. オンセット電位 : 反応に理想的なバンド曲が形成され始める電位、または電流が流れ始める電位。
- 注6. プロトンジャンプ理論 : 水素結合を介して水素イオン (プロトン) が隣接する水分子に素早く移動する伝導機構のこと。

## 【論文情報】

タイトル : Atomically Precise Au<sub>24</sub>Pt(thiolate)<sub>12</sub>(dithiolate)<sub>3</sub> Nanoclusters with Excellent Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactivity

著者 : 瀬良美佑<sup>1</sup>、Sakiat Hossain<sup>2,\*</sup>、吉川咲良<sup>1</sup>、竹前花南<sup>1</sup>、池田彩華<sup>1</sup>、田中智也<sup>1</sup>、幸坂大河<sup>1</sup>、新堀佳紀<sup>2</sup>、川脇徳久<sup>2,3</sup>、根岸雄一<sup>2,4,\*</sup> (1. 東京理科大学理学研究科、2. 東京理科大学研究推進機構総合研究院、3. 東京理科大学理学部第一部、4. 東北大学多元物質科学研究所)

\*責任著者 : 東北大学多元物質科学研究所 教授 根岸雄一

東京理科大学研究推進機構総合研究院 助教 Sakiat Hossain (研究当時)

掲載誌 : Journal of the American Chemical Society

DOI : 10.1021/jacs.4c10868

**【問い合わせ先】**

（研究に関すること）

東北大学多元物質科学研究所

教授 根岸雄一

TEL: 090-4200-9467

Email: [yuichi.negishi.a8@tohoku.ac.jp](mailto:yuichi.negishi.a8@tohoku.ac.jp)

（報道に関すること）

東北大学多元物質科学研究所 広報情報室

TEL: 022-217-5198

Email: [press.tagen@grp.tohoku.ac.jp](mailto:press.tagen@grp.tohoku.ac.jp)

東京理科大学 広報課

TEL: 03-5228-8107

Email: [koho@admin.tus.ac.jp](mailto:koho@admin.tus.ac.jp)