

液相法により合成した金属ナノ粒子の光触媒担体への吸着と高分散担持

(東理大院総合化学) ○水野雅大、新井梨央、佐藤博茂、平山道世、根岸雄一

【序】

BaLa₄Ti₄O₁₅ や SrTiO₃:Rh などの光触媒は水を分解して水素・酸素を発生することが知られている。これらの光触媒には反応サイトとして作用する助触媒が必要であり、光触媒上にこの助触媒を担持させる方法としては含浸法などが一般的に用いられる。しかし、これらの方法により担持される金属助触媒ナノ粒子は比較的粒径が大きく、また粒径分布も広くなることが知られている。一方で液相還元法においては、液相中に有機分子の存在下で金属イオンを化学的に還元することで、粒径が小さくかつ粒径分布のせまいものとなる。この液相還元法により合成される金属ナノ粒子を助触媒として光触媒上に担持させることが可能となれば、表面積の増大による光触媒能の高活性化が見込まれ、また実際に液相還元法により合成した粒子を光触媒に担持させることで光触媒能が向上した報告例もある[1]。液相還元法ではサイズごとに金属ナノ粒子を合成することが可能であり、様々なサイズの助触媒ナノ粒子を担持させることで最も高活性を示す粒子サイズを明らかにすることも可能となる。本研究ではルテニウム酸化物助触媒に注目し、親水性配位子を用いて液相還元法によりルテニウムナノ粒子を合成し、光触媒上に化学吸着させた後に焼成処理により配位子を除去してさらに金属コアを酸化させ、光触媒上に高分散に金属ナノ粒子を担持させることに取り組んだ。また金ナノ粒子についても同様に合成・吸着・担持に取り組んだので報告する。

【実験】

酸化物ナノ粒子を液相還元法により合成することは困難であるため、ルテニウムについては 0 価のナノ粒子を合成した後、焼成することによりコアを酸化させることで酸化物ナノ粒子を合成した。まずヘキサクロルルテニウム酸カリウム水溶液に親水性ポリマーであるポリビニルピロリドン(PVP)を加えて 0°C で NaBH₄ を加えて、化学的に還元することにより PVP 保護ルテニウムナノ粒子 (Ru:PVP) を得た。合成した Ru:PVP の水溶液中に、光触媒である BaLa₄Ti₄O₁₅ 粉末を加えて攪拌し光触媒上にルテニウムナノ粒子を吸着させた。Ru:PVP を吸着させた光触媒を電気炉により真空中で焼成することにより配位子を除去し金属コアを酸化させてルテニウム酸化物ナノ粒子を光触媒上に担持させた。

金については、塩化金酸水溶液にテトラオクチルアンモニウムブロミドのトルエン溶液を加えて金イオンを有機相に移動させた。この有機相にトリフェニルホスフィンを加えて反応させた後、NaBH₄ を加えて還元することで、トリフェニルホスフィン保護金 11 量体クラスターを合成した。この金 11 量体のクロロホルム溶液に親水性のチオールであるグルタチオンの水溶液を加えて 55°C で攪拌して配位子交換を行うことによりグルタチオン保護金クラスター (Au₂₅(SG)₁₈) を合成した。この水溶液に同様に BaLa₄Ti₄O₁₅ 粉末を加えて攪拌し光触媒上に金ナノ粒子を吸着させた。

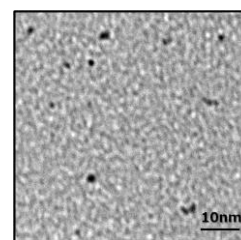


図 1. Ru:PVP の TEM 画像

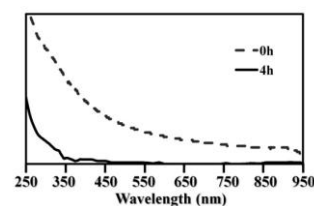


図 2. Ru:PVP 水溶液の UV-vis スペクトル

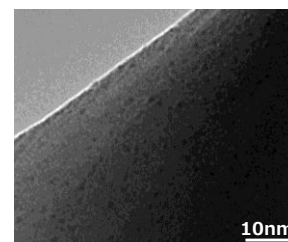


図 3. 焼成後の光触媒の TEM 画像

【結果と考察】

合成した Ru:PVP の透過型電子顕微鏡画像を図 1 に示す。粒径 1.5 ± 0.6 nm の Ru:PVP が観測された。合成した Ru:PVP の水溶液に光触媒を加えて 4 時間攪拌後の水溶液の UV-vis スペクトルを図 2 に示す。攪拌後に吸光度が減少していることから、水溶液中に溶媒和して存在していた Ru:PVP が光触媒上に吸着したことが確認できた。これは PVP 分子のもつカルボニル基の酸素原子が金属酸化物光触媒表面の水酸基の水素原子と水素結合を形成することにより化学吸着していると考えられる。

焼成処理後の光触媒の透過型電子顕微鏡画像を図 3 に示す。粒径 1.4 ± 0.1 nm のルテニウム粒子が観測された。このことから、光触媒上に化学吸着させた Ru:PVP 粒子が凝集を起さずに加熱により配位子のみを除去して担持されたことが確認できた。このルテニウム粒子を担持させた光触媒の X 線光電子分光スペクトルを図 4 に示す。ルテニウムの 0 価に帰属されるピークよりも酸化側にシフトしたピークが観測された。したがって、焼成することで配位子を除去し、0 価であったコアが酸化されて光触媒上に担持されたことが確認できた。

Au₂₅(SG)₁₈ を化学吸着させた後の光触媒の透過型電子顕微鏡画像を図 5 に示す。粒径 1.5nm の粒子が光触媒上に高分散に吸着されていることが確認できた。この光触媒を焼成して配位子除去後の光触媒の透過型電子顕微鏡画像を図 6 に示す。観測された粒子は粒径が 1.8nm であり、吸着時と同様に高分散に光触媒上に担持されていることが確認できた。

この金 25 量体クラスターを担持させた光触媒について、光触媒活性を測定した結果を表 1 に示す。担持量を従来の方法により担持された金粒子(*)と同じく光触媒に対して 0.5wt% の金 25 量体クラスターを担持させたところ、従来の方法よりも液相還元法により合成した金 25 量体クラスターのほうが水素発生、酸素発生については活性が増大したことが確認できた。

今後はこれらの助触媒ナノ粒子をサイズごとに合成し、さらにそれぞれ担持量を振り分けて担持させたものの光触媒活性を測定することで、最も高活性となるサイズと担持量を明らかにしていく予定である。

本研究を進めるにあたり、光触媒活性の測定については東京理科大学理学部応用化学科工藤研究室に測定をしていただきました。この場をお借りして、心より感謝申し上げます。

[1] N.Sakamoto, H.Ohtsuka, T.Ikeda, K.Maeda, D.Lu, M.Kanehara, K.Teramura, T.Teranishi, K.Domen,

Nanoscale, 2009, 1, 106-109

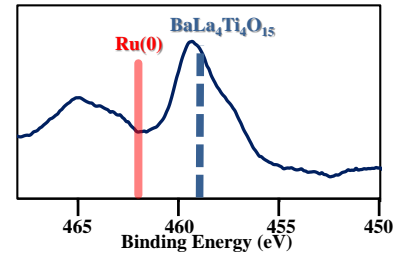


図 4. 焼成後の光触媒の XPS

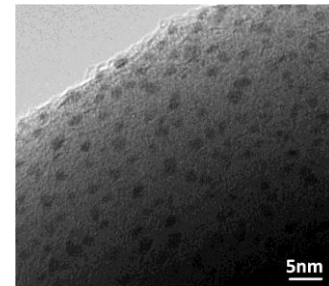


図 5. 吸着後の光触媒の TEM 画像

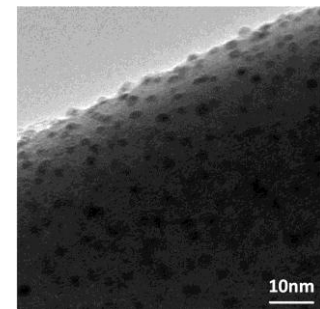


図 6. 焼成後の光触媒の TEM 画像

Auを担持したBaLa ₄ Ti ₄ O ₁₅		
助触媒	活性 / $\mu\text{mol h}^{-1}$	
	H ₂	O ₂
未担持	5.1	2.5
Au(0.5 wt%)*	115	53
Au(25)	148	69

表 1. 金の光触媒活性