

4P-074

液相還元法を用いた金属ナノ粒子助触媒の高分散担持による 水分解光触媒の高活性化

(東理大院総合化学) 水野雅大, 平山道世, 御纏真実子, 和藤大鑑, 工藤昭彦, 根岸雄一

Activation of the photocatalytic water splitting by high dispersion of metal nanoparticles using a liquid phase reduction method

(Tokyo Univ. of Science) Masahiro Mizuno, Michiyo Hirayama, Mamiko Omatoi,
Tomoaki Wato, Akihiko Kudo, Yuichi Negishi

【序】

光触媒上に助触媒を担持させる方法としては光電着法や含浸法などが一般的に用いられる。しかしながら、こ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、粒径が小さくかつ単分散な粒子の合成が可能である。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になれば、表面積の増大による光触媒能の高活性化が見込まれ、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活性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、親水性配位子を用いて液相還元法により合成した金 25 量体クラスターを光触媒上に高分散に担持させることで水分解光触媒活性を向上させることに取り組んだ。また銀クラスターを助触媒とした二酸化炭素還元光触媒についても合成と担持に取り組んだので報告する。

【実験】

液相還元法により合成したホスフィン保護金 11 量体クラスターのクロロホルム溶液にグルタチオン水溶液を加えて 55°C で 5 時間反応させることによりグルタチオン保護金 25 量体クラスターを得た。得られたクラスター水溶液に光触媒である $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を加えて 1 時間攪拌することで光触媒上にクラスターを吸着させた。クラスター吸着後の光触媒を電気炉を用いて 300°C で 2 時間、真空下で焼成することによりクラスターの配位子を除去して光触媒上に担持させた。

銀クラスターについては硝酸銀水溶液にグルタチオン水溶液とギ酸水溶液を加えて 70°C で 3 時間反応させることでグルタチオン保護銀 75 量体クラスターを得た。吸着、担持についても $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を用いて金の場合と同様に行うことで光触媒上に担持させた。

【結果と考察】

金クラスター助触媒について、クラスター吸着後の光触媒の透過型電子顕微鏡写真を図 1 に示す。粒径 1.2nm 程度の粒子が光触媒上に観測された。本来の金 25 量体クラスターの粒径よりも若干大きなものが観測されたが、これは配位子中のカルボキシル基やアミノ基同士の相互作用により凝集した

ためだと考えられる。図 2 に示す焼成後の透過型電子顕微鏡からも高分散に担持された 1.8nm 程度の粒子が光触媒上に観測された。焼成によりサイズが若干大きくなった理由としては吸着時と同様に親水性の配位子同士の相互作用が加熱凝集を促したと考えられる。この光触媒の水分解活性を測定したところ、従来法(光電着法)により助触媒を担持させたものと比較して活性が最大で 2 倍向上した結果が得られた(表 1)。担持量別に活性を測定したところ、担持量の増加に伴い気体発生量も増加した結果が得られた。しかし 0.50wt% で気体発生量が最大となり、これよりも担持量を大きくすると気体発生量が減少したことから最適担持量は 0.50wt% であることが分かった。以上のことから、水分解光触媒活性の向上に対して液相還元法により合成された金属粒子の助触媒としての担持が有用であることが確認できた。

銀クラスター助触媒について、クラスター吸着後の光触媒の透過型電子顕微鏡写真を図 3 に示す。平均粒径 2nm 程度の粒子が単分散に吸着していることが観測された。この光触媒を金の場合と同様に焼成して光触媒上に担持させたものの透過型電子顕微鏡写真を図 4 に示す。焼成後も 2nm 程度の粒子が光触媒上に担持されていることが観測できた。金の場合と異なり、金属にはチオールだけでなくアミンも配位していると考えられるため、配位子同士の相互作用効果が金よりも小さく、加熱凝集の促進があまり見られないと考えられる。この系については、今後は銀クラスターを担持させた光触媒の二酸化炭素還元光触媒活性を測定するとともに、金同様にクラスター助触媒の最適担持量について明らかにしていく予定である。さらには銀クラスターのサイズを変えたものを光触媒に担持させて、それぞれについて最適担持量を明らかにすることで最高活性を示す光触媒の創製に取り組んでいく予定である。

表 1. 担持量別の金クラスター担持光触媒の水分解活性

助触媒量 / wt%	初期活性 / $\mu\text{mol h}^{-1}$		(光電着法)
	H ₂	O ₂	
0.50	110	51	
1.0	147	64	
0.50	204	85	
0.40	136	57	
0.30	131	57	
0.20	111	51	
0.10	88	40	
0.05	70	32	

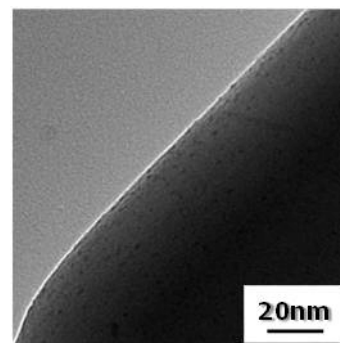


図 1. 金クラスター吸着後の光触媒の TEM 画像

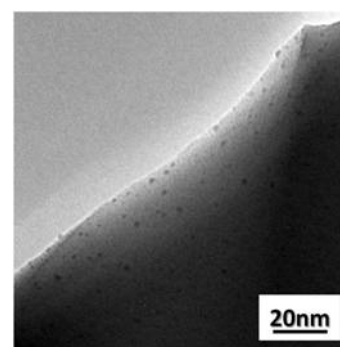


図 2. 焼成後の光触媒の TEM 画像

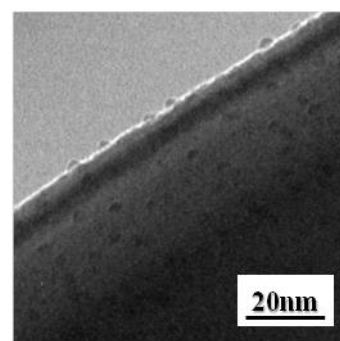


図 3. 銀クラスター吸着後の光触媒の TEM 画像

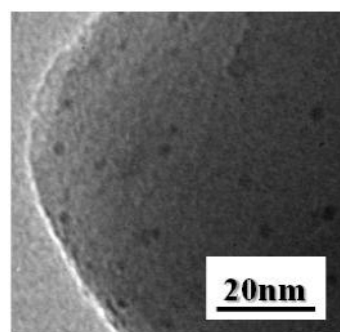


図 4. 焼成後の光触媒の TEM 画像