

3P031

精密金属クラスターの助触媒利用による水分解光触媒の高活性化
(東理大院総合化学)○平山道世, 御纏真実子, 松浦良樹, 富澤亮太, 高山大鑑, 岩瀬顕秀,
工藤昭彦, 根岸雄一

Enhancement of catalytic activity of water splitting photocatalysts by loading metal clusters precisely synthesized ad co-catalysts

(Tokyo Univ. of Science)○Michiyo Hirayama, Mamiko Omatoi, Yoshiki Matsuura,
Ryota Tomizawa, Tomoaki Takayama, Akihide Iwase,
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が、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。

本研究では親水性の配位子で保護された金属ナノ粒子を液相還元法により合成し、光触媒上に化学吸着させた後、焼成処理を行うことで配位子を除去し高分散に光触媒上に金属ナノ粒子助触媒を担持させた。また、金属ナノ粒子助触媒の担持量、及び原子レベルで精密にサイズ分離された金属ナノ粒子助触媒の活性への影響を検討したので報告する。

【実験】

担持量依存性についてはホスフィン保護金 11 量体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金助触媒を担持することで水分解活性を示すことが知られている BaLa₄Ti₄O₁₅ 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。

サイズ依存性については塩化金酸水溶液にグルタチオンを加え、その後水素化ホウ素ナトリウム水溶液を加えて 0°C で 3 時間反応させることでグルタチオン保護金クラスターを得た。その後ポリアクリルアミドゲル電気泳動法を用いてサイズ毎にクラスターを分離した。吸着、担持についても BaLa₄Ti₄O₁₅ を用いて上記と同様に行うことで光触媒上に担持させた。

【結果と考察】

担持量依存性について、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 1.1nm 程度の粒子が光触媒上に観測され、金 25 量体クラスター本来の粒径とほぼ同一の粒径であった。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 1.2nm 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、焼成による熱凝集と配位子が除去されクラスター特有の構造が変化したためと考えられる。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 2.6 倍に向上した(図 3)[2]。担持量別に活性を測定したところ、担持量が 0.1wt% の最大の気体発生量を示し、それ以上の担持量では気体発生量が減少していくという結果が得られた。この原因は担持量が多くなると隣接する助触媒粒子間の距離が近くなり、熱による凝集が起こりやすくなるためと考えられる。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。

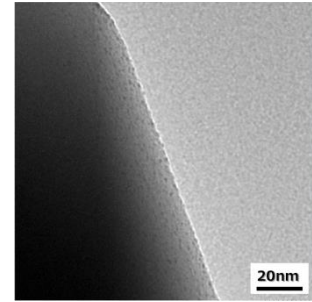


図 1. 金 25 量体吸着後
TEM 画像

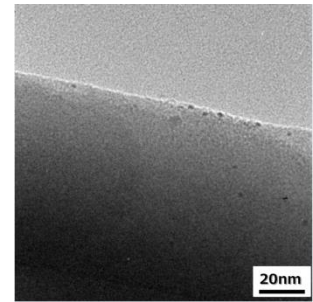


図 2. 金 25 量体焼成後
TEM 画像

サイズ依存性について、クラスターの吸着と焼成による担持は担持量依存性の時と同様に観測された。各サイズにおける水素と酸素の初期発生量を図 4 に示す。金 10 量体で最高活性を示し、不安定種である 22,29,33 量体については低い活性となった。これは、クラスターの安定性が高いと焼成後の活性に影響を及ぼすと考えられ、特に 10 量体に関しては他のクラスターよりもサイズが小さいため、より単分散に吸着、担持が行えると考えられる。

今後はこのサイズ依存性について、各サイズにおける最適担持量を決定し、サイズ毎の最高活性の比較することで真に最高活性を示すサイズを追求していく予定である。さらに金以外の元素においても同様の方針で研究を進め、従来以上の触媒活性を示す光触媒の創成を目指していこうと考えている。

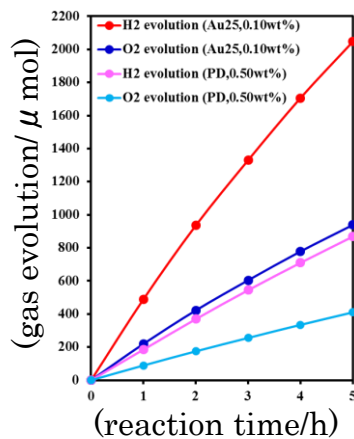


図 3. 従来法との光触媒活性比較

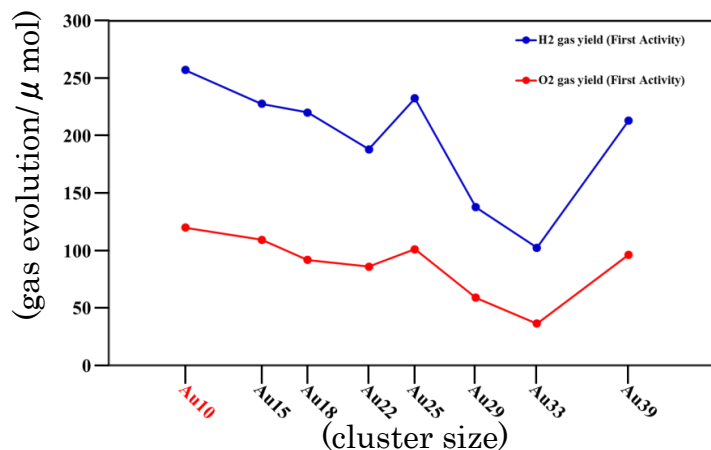


図 4. サイズ毎における初期活性比較

[1] N.Sakamoto, H.Ohtsuka, T.Ikeda, K.Maeda, D.Lu, M.Kanehara, K.Teramura, T.Teranishi, K.Domen, *Nanoscale*, 2009, 1, 106-109

[2] Y.Negishi, M.Mizuno, M.Hirayama, M.Omatoi, T.Takayama, A.Iwase, A.Kudo, *Nanoscale*, 2013, 5, 7188-7192