

活性部位の原子レベル厳密組成制御に基づく水分解光触媒の高活性化

(東理大院総合化学)○根岸雄一, 松浦良樹, 富澤亮太, 御纏真実子, 梶野しほり,
照井琢王, 石井大樹, 高山大鑑, 岩瀬顕秀, 工藤昭彦

Activation of water-splitting photocatalysts by controlling the chemical composition of co-catalysts

(Tokyo Univ. of Science)○Yuichi Negishi, Yoshiki Matsuura, Ryota Tomizawa, Mamiko Omatoi, Shihori Kajino, Takumi Terui, Daiki Ishii, Tomoaki Takayama, Akihde Iwase,
Akihiko Kudo

【序】水素は燃やしても水になるだけであるため、エネルギー・環境問題が深刻になっている今日、クリーンなエネルギーとして注目されている。こうした中、半導体光触媒により、無尽蔵に存在する水と太陽光から水素を作り出す水分解反応が、クリーンな水素製造手段として注目を集めている。このような光触媒材料は多くの場合、半導体光触媒と、光触媒反応を促進させる役割を果たしている助触媒と呼ばれるナノスケールの微粒子から構成される。こうした助触媒粒子の粒径微小化は、光触媒活性を向上させることが報告されている¹⁾。助触媒粒子は多くの場合、光電着法や含浸法などにより担持されるが、これらの方法では光触媒上にて粒子を成長させるため、粒径を厳密に制御し、微小なナノ粒子を単分散で担持させることは困難である。一方、粒径制御されたナノ粒子を液相還元法により合成し、それらを光触媒上に吸着させたうえで配位子を除去すれば、光触媒上に粒径の制御されたナノ粒子を、単分散で担持させることが可能である¹⁾。液相還元法にて合成されるナノ粒子・クラスターの中でも、チオラート(RS)保護金クラスター($Au_n(SR)_m$)は、1 nm 程度の粒径で、原子レベルの精密さにより合成することが可能である。こうした $Au_n(SR)_m$ クラスターを前駆体に用いれば、微小なクラスターを単分散で光触媒上に担持でき、それによる光触媒活性の向上が見込まれる。また、 $Au_n(SR)_m$ クラスターについては、様々なサイズ(粒径)のクラスターを合成でき、さらに、一部の金属を異種元素にて置換することも可能である。これらのクラスターを前駆体に用いれば、助触媒粒子のサイズや化学組成が光触媒活性に与える影響を明らかにすることができ、それにより、高活性光触媒創製に対する新たな設計指針が得られると期待される。本研究では、様々なサイズのチオラート保護金クラスターや異種元素をドーブしたクラスターを前駆体に用いて、微小クラスターを水分解光触媒上に担持させるとともに、その光触媒活性への影響について調べた。

【実験】本実験で助触媒として用いた、(i)グルタチオン保護金 25 量体クラスター ($Au_{25}(SG)_{18}$)²⁾、(ii) その他のサイズのグルタチオン保護金クラスター ($Au_{10}(SG)_{10}$ – $Au_{39}(SG)_{24}$)³⁾、および(iii) 異原子ドーブクラスター ($Au_{24}Pd(SR)_{18}$)⁴⁾、 $Au_{25-n}Ag_n(SR)_{18}$ ⁵⁾、 $Au_{25-n}Cu_n(SR)_{18}$ ⁶⁾は既報の方法により合成した。次に、それぞれのクラスターと光触媒である $BaLa_4Ti_4O_{15}$ を溶液中で攪拌することで、クラスターを光触媒上に吸着させた。その後、焼成処理を行うことでクラスターから配位子を除去し、光触媒上に担持させた。最後にそれぞれの光触媒の水分解光触媒活性を測定した。

【結果と考察】

(i) Au_{25} クラスター担持水分解光触媒の光触媒活性⁷⁾

図1に、0.1 wt%の担持量で作製された光触媒の、気体発生量の時間依存性を示す。水素と酸素の総発生量は時間の経過とともに連続的に増加し、このことは水分解光触媒反応が進行していることを示している。また、発生した気体の体積比率は水素:酸素 = 2:1 であり、化学量論比と一致していた。光電着法にて金ナノ粒子を担持した場合には、担持量が0.5 wt%付近の時に最も高い光触媒活性を示す。今回調製した光触媒は、光電着法で作成した光触媒よりも 2.6 倍高い光触媒活性を示した(図1)。これは、

Au₂₅(SG)₁₈ を前駆体に用いると、光電着法の場合よりも 2.6 倍高い活性を示す光触媒を創製できることを示している。

(ii) 前駆体として用いる金クラスターの安定性が光触媒活性に与える効果の解明

様々なサイズの金クラスターを助触媒の前駆体に用いて光触媒を作製し、その水分解光触媒活性を測定したところ、用いる金クラスターの違いが、光触媒活性に影響を与えることが明らかになった。図 2(a) にそれぞれの光触媒活性のプロット図を示す。Au₂₂、Au₂₉ および Au₃₃ を前駆体に用いた際に、活性の著しい減少が観測された。過去の研究より、これらのクラスターは溶液中で容易に劣化を起こしてしまう、不安定種であることが明らかにされている³⁾。そのため、こうした活性の減少はクラスターの安定性が影響していると考えられる。実際、拡散反射スペクトルからもそのことを強く示唆する結果が得られた。図 2(b) に、焼成担持後のクラスターの拡散反射スペクトルを示す。不安定種である Au₂₂、Au₂₉ および Au₃₃ を前駆体を用いた場合には、520 nm 付近に金のプラズモン吸収が観測されたのに対し、その他のクラスター(安定種)については、プラズモン吸収は観測されなかった。このことは、焼成担持の段階で、不安定種については凝集が容易に進行してしまうことを示している。以上の結果より、光触媒活性には前駆体として用いるクラスターの安定性が影響することが明らかになった。

(iii) 助触媒への異原子ドーピングが光触媒活性に与える効果の解明

Au₂₄Pd(SR)₁₈、Au_{25-n}Ag_n(SR)₁₈、Au_{25-n}Cu_n(SR)₁₈ を前駆体に用いて調製した光触媒の光触媒活性を測定したところ、ドーピングする元素の違いにより活性値が変化することが明らかになった。図 3 に活性値の一覧を示す。Pd をドーピングした場合に最も高い光触媒活性を示したのに対し、Ag や Cu をドーピングした場合については、従来法よりも活性が低いことが分かった。今回助触媒に用いたクラスターは、ドーピングする元素の違いにより電子構造が大きく変化する⁴⁻⁶⁾。こうしたクラスターの電子構造の違いが、光触媒活性に影響を与えた一つの要因と考えられる。

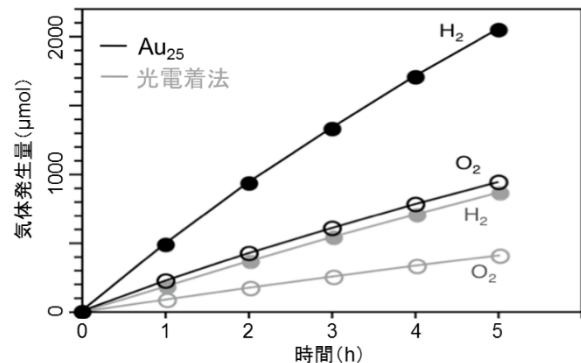


図 1. 活性値の比較.

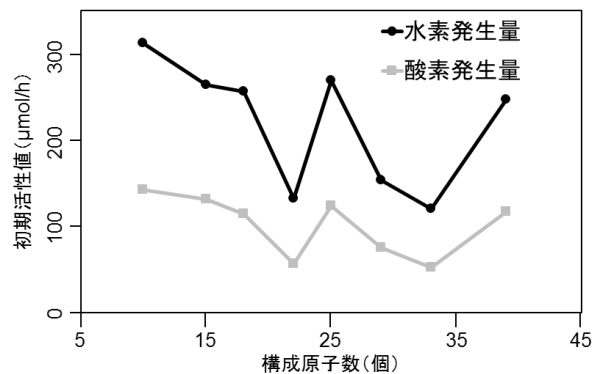


図 2. 助触媒のサイズ依存性.

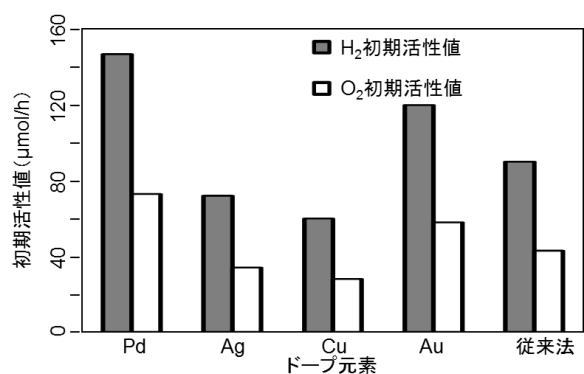


図 3. 助触媒の異原子ドーピング効果.

- [1] T. Teranishi and K. Domen et al., *Nanoscale*, 2009, 1, 106. [2] Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 5261. [3] Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Tsukuda et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 13464. [4] Y. Negishi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 6219. [5] Y. Negishi et al., *Chem. Commun.*, 2010, 46, 4713. [6] Y. Negishi, K. Nobusada et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 2209. [7] Y. Negishi, A. Kudo et al., *Nanoscale*, 2013, 5, 7188.