

金属ナノクラスターに対する精密サイズ制御技術を駆使した 水分解光触媒の高活性化

(東理大院・総合化学)○富澤亮太, 松浦良樹, 照井琢王, 藏重亘, 高山大鑑, 岩瀬顕秀,
工藤昭彦, 根岸雄一

Activation of water-splitting photocatalysts using size-controlling techniques for the metal clusters

(Tokyo University of Science)○Ryota Tomizawa, Yoshiki Matsuura, Takumi Terui, Wataru Kurashige, Tomoaki Takayama, Akihide Iwase, Akihiko Kudo, Yuichi Negishi

【序】

水分解光触媒材料は、光照射により水から水素と酸素を生成させる。こうした材料では多くの場合、反応活性点となる助触媒と呼ばれる金属粒子を担持させる必要がある。金属粒子の担持法では含浸法や光電着法などが一般的であるが、液相還元法により調製した金属ナノ粒子を利用すると、光触媒上により小さなナノ粒子を高分散に担持させることが可能である。こうした方法を用いることにより、従来法を用いた場合よりも光触媒活性を向上させられることが、これまでの研究より明らかにされている[1]、[2]。このように、光触媒上の助触媒のサイズを制御することは、光触媒活性を向上させる上で非常に有効な手段の一つと考えられる。そのため本研究では、水分解光触媒活性に対する助触媒のサイズ依存性について厳密に調べるために、様々な組成のグルタチオン保護金クラスターを助触媒として用いた。これら光触媒の水分解活性を測定することで、助触媒のサイズだけではなく、助触媒として用いる金クラスターの安定性の違いが、水分解活性に影響を与えることが明らかになったので報告する。

【実験】

助触媒の前駆体として用いるグルタチオン保護金クラスター (Au:SG) については、既報の方法に基づいて合成を行った[3]。こうして合成したグルタチオン保護金クラスター ($\text{Au}_{10}(\text{SG})_{10}$ 、 $\text{Au}_{15}(\text{SG})_{13}$ 、 $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{14}$ 、 $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{16}$ 、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ 、 $\text{Au}_{29}(\text{SG})_{20}$ 、 $\text{Au}_{33}(\text{SG})_{22}$ 、 $\text{Au}_{39}(\text{SG})_{24}$) を、ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE) により化学組成毎に分離した。次に、それぞれの金クラスターと光触媒である $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を水溶液中で攪拌することで、金クラスターを光触媒上に吸着させた。用いた金クラスターの量は、光触媒に対して 0.1 wt% と固定した。その後、300 °C で 2 時間焼成することにより、グルタチオン保護金クラスターから配位子を除去し、金クラスターを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活性を測定した。

【結果と考察】

図 1 に分離後のクラスターの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。ここでは一例として $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ について得られた結果を示す。TEM 像とヒストグラムから、粒径が約 1 nm 程度の

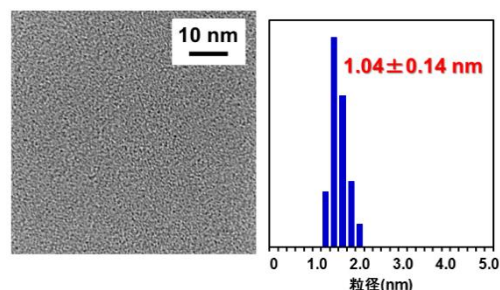


図 1. TEM 像とヒストグラム(吸着前).

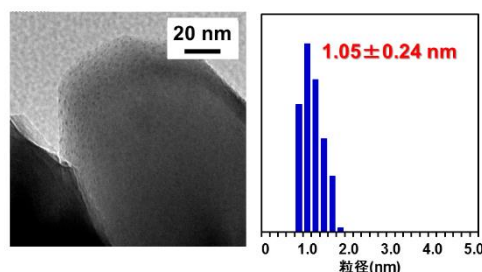


図 2. TEM 像とヒストグラム(吸着後).

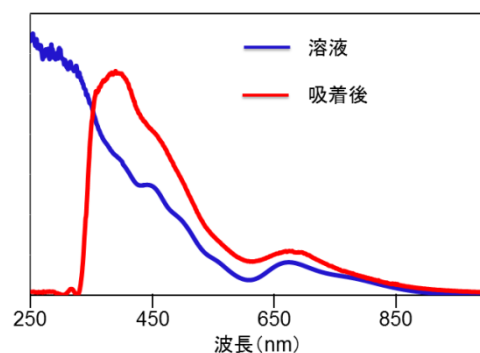


図 3. 吸着前のクラスターの吸収スペクトルと、吸着後のクラスターの拡散反射スペクトル.

粒子が分離されていることが分かった。次にこうして得られたクラスターをグルタチオンと光触媒の水酸基の相互作用により光触媒上に吸着させた。図 2 に吸着後の光触媒の TEM 像とヒストグラムを示す。光触媒上には、吸着前のクラスターと同程度の粒径の粒子が観測された。このことは、クラスターはほぼ凝集することなく光触媒上に吸着したことを示している。また吸着過程において、クラスターは特徴的な電子構造を維持したまま光触媒上に吸着されていることも分かった。図 3 にクラスター溶液の紫外可視吸収スペクトルと吸着後のクラスターの拡散反射スペクトルを示す。二つのスペクトルの形状は非常によく一致していた。以上の結果より、クラスターは吸着前のサイズおよび電子構造を維持したまま、光触媒上に吸着していることが確認された。

図 4 に焼成担持後の光触媒の TEM 像とヒストグラムを示す。吸着時と比較して若干の粒径の増大が観測されたものの、クラスターがほぼ単分散に光触媒上に担持されていることが分かった。その他の組成のクラスターについても光触媒上に担持させたところ、Au₁₀、Au₁₅、Au₁₈ および Au₃₉ については担持前のクラスターの粒径をほぼ維持したまま光触媒上に担持されていた。一方、Au₂₂、Au₂₉ および Au₃₃ については、粒径の増大が観測された。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、こうした粒径の増大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 5 に焼成担持後のそれぞれ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 を助触媒に用いた際には、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が分かった。

図 6 にこのようにして作製した光触媒の水分解活性を示す。焼成担持の過程で粒径の増大が観測された Au₂₂、Au₂₉ および Au₃₃ については、活性の著しい減少が観測された。このことは、前駆体を用いる金クラスターの安定性が、光触媒活性において重要なファクターであることを示しており、安定な金クラスターを用いることが、光触媒活性を向上させる上で有効な手段の一つであることが明らかになった。また、今回の実験で安定種のクラスターについては、Au₁₀ で最も高い活性を示し、金クラスターのサイズが大きくなるにつれて、活性が減少してゆくことも明らかになった(図 6)。私たちはこの結果について様々な解析を行ったところ、担持された金クラスターの幾何構造の違いが、光触媒活性に影響を与える可能性が示唆された。

[1] T. Teranishi and K. Domen *et al.*, *Nanoscale*, 2009, 1, 106-109.

[2] Y. Negishi and A. Kudo *et al.*, *Nanoscale*, 2013, 5, 7188-7192.

[3] Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 5261-5270.

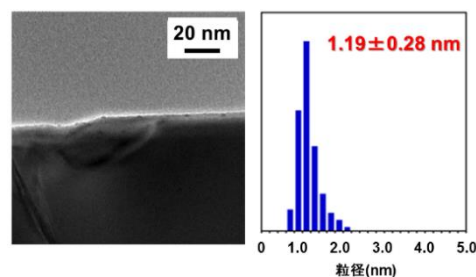


図 4. TEM 像とヒストグラム(焼成担持後).

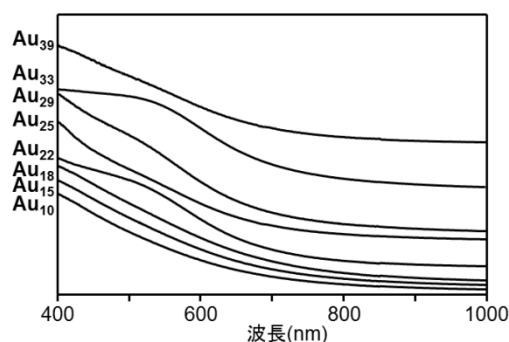


図 5. 焼成担持後の各クラスターの拡散反射スペクトル.

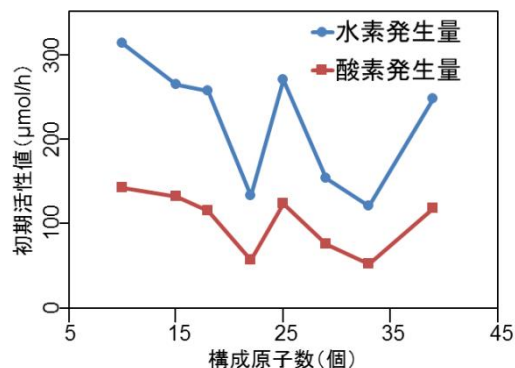


図 6. 光触媒活性における助触媒のサイズ依存性.