

合金クラスターの助触媒利用とその水分解光触媒活性の評価

(東理大院・総合化学)○梶野しほり, 御纏真実子, 石井大樹, 藏重亘, 高山大鑑,
岩瀬顕秀, 工藤昭彦, 根岸雄一

Use of bimetallic clusters as co-catalysts and evaluation of the water-splitting photocatalytic activity

(Tokyo Univ. of Science)○Shihori Kajino, Mamiko Omatoi, Daiki Ishii, Wataru Kurashige, Tomoaki Takayama, Akihide Iwase, Akihiko Kudo, Yuichi Negishi

【序】 水素は燃焼させても副生成物が水のみであるため、クリーンなエネルギーとして注目を集めている。水分解光触媒は、無尽蔵に存在する水から水素と酸素を取り出すことができるため、環境、エネルギーなどの多くの問題を解決すると期待されている。この光触媒は多くの場合、半導体光触媒と助触媒と呼ばれる金属ナノ粒子から構成される。当研究室ではこれまで、助触媒にチオラート保護金 25 量体クラスター ($\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$) を用いることで、従来法 (光電着法) と比較して水分解活性を約 2.6 倍向上させることに成功した¹⁾。このことは、こうしたサイズの金属クラスターを助触媒として用いることが、水分解光触媒活性を向上させる上で非常に有効な手段であることを示している。一方、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ については、様々な異種元素をドーピングしたクラスターの合成も可能であり、Pd²⁾ や Pt³⁾ をドーピングすることでクラスターの安定性や触媒活性が向上すること、また、Ag⁴⁾ や Cu⁵⁾ をドーピングすることで、クラスターの電子構造が変化することが報告されている。このことは、こうしたクラスターを光触媒の助触媒として用いると、光触媒活性が変化することを期待させる。本研究では、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に様々な異種元素をドーピングしたクラスターを助触媒として用い、その水分解光触媒活性を調べることで、異種元素のドーピングが光触媒活性にどのような影響を与えるのかを調べたので報告する。

【実験】 本実験で助触媒として用いた $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SR})_{18}$ ²⁾、 $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SR})_{18}$ ⁴⁾、 $\text{Au}_{25-n}\text{Cu}_n(\text{SR})_{18}$ ⁵⁾、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ ⁶⁾ は既報の方法により合成した。次に、これらのクラスターと 4-メルカプト安息香酸 (*p*-MBA) を溶液中にて攪拌することで、クラスターに親水性配位子を数個導入した (配位子交換反応)。こうして得られたクラスター溶液に光触媒である $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を加え、1 時間攪拌することでクラスターを光触媒上へ吸着させた。その後、光触媒を電気炉にて減圧下、350°C で 2 時間焼成することにより有機配位子を除去し、クラスターを光触媒上に担持させた。最後に、流通系内部照射型反応管を用いて、それぞれの光触媒の水分解光触媒活性について調べた。

【結果と考察】 図 1 に配位子交換反応前後のクラスターの負イオンモードの MALDI 質量スペクトルを示す。ここでは一例として Pd をドーピングしたクラスターについて得ら

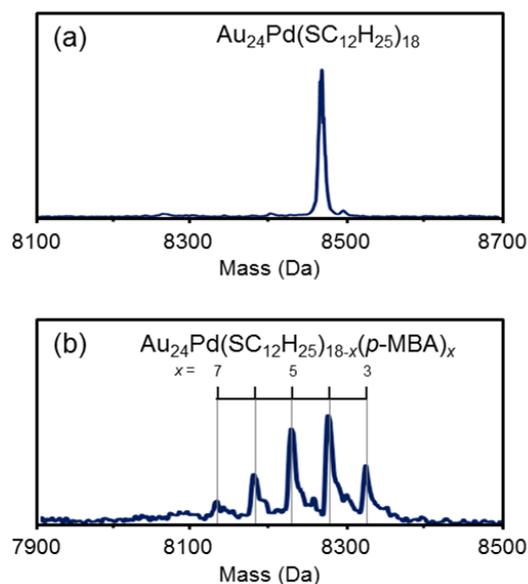


図 1. MALDI 質量スペクトル.

(a) 配位子交換前, (b) 配位子交換後.

れた結果を示す。配位子交換反応前の MALDI 質量スペクトル中には、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ に帰属されるピークのみが観測された(図 1 (a))。一方で、配位子交換反応後のスペクトル中には、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-x}(\text{p-MBA})_x$ に帰属される複数のピークが観測された(図 1 (b))。このことは配位子交換反応によって、複数の 4-メルカプト安息香酸がクラスター中に導入されたことを示している。

図 2 に配位子交換反応前後のクラスターの紫外可視吸収スペクトルを示す。配位子交換反応の前後で、吸収スペクトルの形状はほとんど変化しなかった。このことは、配位子交換前のクラスターの電子構造をほぼ維持したまま配位子交換反応が進行し、親水性配位子が導入されたことを示している。

こうして表面修飾したクラスターの親水性官能基と光触媒上の水酸基による相互作用を利用して、クラスターを光触媒上に吸着させた。図 3 (a) に、吸着後の光触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。光触媒上には、1 nm 程度の粒子が観測された。次に焼成処理を行うことで配位子を除去し、クラスターを光触媒上に担持させた。図 3 (b) に、焼成担持後の光触媒の TEM 写真を示す。光触媒上には、粒径が約 2 nm 程度の粒子が観測された。これらの結果は、焼成の前後で多少の粒径の増大が観測されるものの、本実験手法により、クラスターがほぼ単分散に光触媒上に担持されたことを示している。同様の操作を $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{25-n}\text{Cu}_n(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に対しても行ったところ、全ての光触媒において、同程度の粒子が光触媒上に担持されていることが分かった。

このようにし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の違いが観測された。図 4 に活性値の一覧を示すが、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明らかになった。今回光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ことが明らかにされている^{2, 4, 5}。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。

- [1] Y. Negishi, A. Kudo *et al.*, *Nanoscale*, 2013, 5, 7188.
- [2] Y. Negishi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 6219.
- [3] R. Jin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 16159.
- [4] Y. Negishi *et al.*, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 4713.
- [5] Y. Negishi, K. Nobusada *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 2209.
- [6] A. Dass *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 13604.

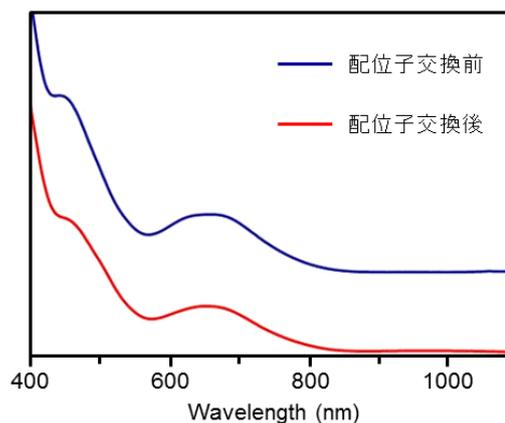


図 2. 配位子交換反応前後の紫外可視吸収スペクトル。

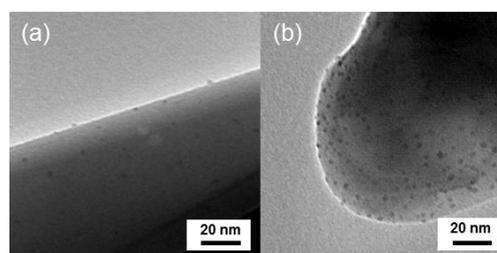


図 3. TEM 写真. (a)吸着後, (b)焼成担持後.

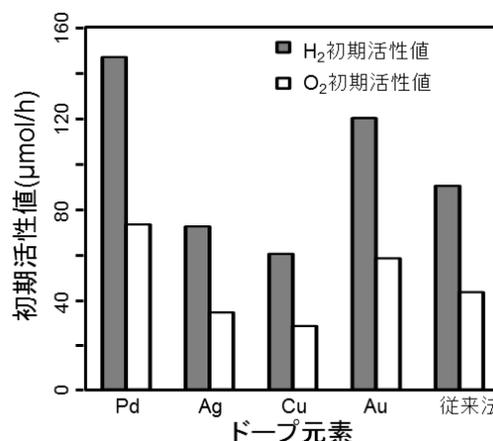


図 4. 水分解光触媒活性.