

### 3P061

#### 精密に組成制御された金クラスターの助触媒利用 —助触媒と光触媒の相関の解明を目指して—

(<sup>1</sup>東理大院・総合化学,<sup>2</sup>東理大理) ○石井大樹<sup>1</sup>, 藏重亘<sup>2</sup>, 富澤亮太<sup>1</sup>, 熊澤里菜<sup>2</sup>,  
高山大鑑<sup>1</sup>, 岩瀬顕秀<sup>2</sup>, 工藤昭彦<sup>1,2</sup>, 根岸雄一<sup>1,2</sup>

#### Use of size-controlled gold cluster as co-catalyst

#### -Toward the elucidation of correlation between photocatalyst and co-catalyst-

(<sup>1</sup>Graduate School of Chemical Science and Technology, Tokyo University of Science,  
<sup>2</sup>Faculty of Science, Tokyo University of Science) ○Daiki Ishii<sup>1</sup>, Wataru Kurashige<sup>2</sup>, Ryota  
Tomizawa<sup>1</sup>, Rina Kumazawa<sup>2</sup>, Tomoaki Takayama<sup>1</sup>, Akihide Iwase<sup>2</sup>, Akihiko Kudo<sup>1,2</sup>,  
Yuichi Negishi<sup>1,2</sup>

#### [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光触媒上に担持させる必要がある。金属粒子の担持方法として一般的に使用されてきたのが、含浸法や光電着法である。これらを用いると、金属粒子を容易に光触媒上に担持することができるが、サイズの小さな粒子を、サイズが揃った状態で担持することは困難であった。しかしながら、液相還元法により調製した金属ナノ粒子を助触媒の前駆体に用いると、含浸法や光電着法を用いた場合よりも、より小さな金属ナノ粒子を高分散に光触媒上に担持させることが可能である。私達はこれまで、グルタチオンによって保護された  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  を助触媒の前駆体に用いることで、従来法を用いた場合よりも水分解光触媒活性を向上させることに成功している[1]。一方で、様々な光触媒と助触媒である金クラスターとの相関関係を明らかにすることができれば、水分解光触媒活性向上に向けた更なる設計指針を得ることが可能になると期待される。そこで本研究では、様々な種類の光触媒に対して  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  を助触媒の前駆体として用い、水分解光触媒活性を測定することで、光触媒と金クラスター助触媒の間どのような相関関係があるのかを調べた。

#### [実験]

始めに、助触媒の前駆体として用いる  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  を既報の方法により合成した。合成した  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  と種々の光触媒 ( $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) をそれぞれ水溶液中で攪拌することで、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  を光触媒に対して吸着させた ( $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ - $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ - $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ - $\text{TiO}_2$ )。吸着量は、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  については光触媒に対してそれぞれ 0.1 wt% とし、 $\text{NaTaO}_3$  については 0.02 wt% とした。その後減圧下、300°C で 2 時間焼成することにより配位子の除去を行い、それぞれの光触媒に金クラスターを担持させた ( $\text{Au}_{25}$ - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Au}_{25}$ - $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Au}_{25}$ - $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{Au}_{25}$ - $\text{TiO}_2$ )。また比較のために、同様の担持量の金ナノ粒子を光電着法にて光触媒上に担持させた ( $\text{Au}_{\text{NP}}$ - $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Au}_{\text{NP}}$ - $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Au}_{\text{NP}}$ - $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{Au}_{\text{NP}}$ - $\text{TiO}_2$ )。最後に、それぞれの光触媒の水分解活性を、流通系内部照射型反応管を用いて、Ar および  $\text{CO}_2$  フロー条件下にて測定した。

#### [結果および考察]

図 1、図 2 にクラスター吸着後のそれぞれの光触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像およびクラスターの拡散反射スペクトルを示す。いずれの光触媒上にも、粒径が約 1 nm 程度の粒子が観測され、拡散

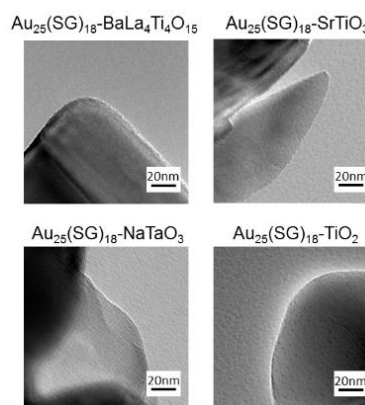


図 1. 吸着後の TEM 像.

反射スペクトルにおいても、特徴的なピークが観測された。しかしながら、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}\text{-NaTaO}_3$ 、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}\text{-TiO}_2$  については吸収スペクトルの形状が他の二つとは異なることが分かった。このことは、吸着させる光触媒の種類によって、金クラスターの電子構造が変化することを示唆している。以上の結果より、選択する光触媒によりクラスターの電子構造は変化するものの、化学組成を維持したままクラスターを光触媒上に吸着できることが分かった。図 3 に焼成担持後のそれぞれの光触媒の TEM 像を示す。吸着時と比較して同程度の粒子が観測されており、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。このことは、金クラスターを凝集させることなく、すなわち金の原子数をほぼ変化させることなく光触媒上に担持できたことを示している。

このようにして作成した光触媒の水分解活性を測定した。図 4 に、Ar フロー条件下におけるそれぞれの光触媒の気体発生量を示す。 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  は  $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  に比べて多少の活性向上が観測されたのに対し、 $\text{SrTiO}_3$  については、 $\text{Au}_{25}\text{-SrTiO}_3$  の方が  $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-SrTiO}_3$  よりも 2.5 倍の活性を示すことが分かった。一方で、 $\text{NaTaO}_3$  については、 $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-NaTaO}_3$  に比べて  $\text{Au}_{25}\text{-NaTaO}_3$  の活性が低いことが分かった。過去の私達の報告より、同じ量の金を光触媒上に担持した場合、金クラスターを担持することで表面積は大きく増大するものの、1原子あたりの活性については、金ナノ粒子よりも低いことが明らかにされている[2]。また、 $\text{NaTaO}_3$  に関しては、金ナノ粒子が助触媒として効果的に働くことが報告されている[3]。そのため、金クラスターを用いることで、たとえ表面積を増大させたとしても、金ナノ粒子を担持した場合の高い活性を上回ることができなかったと考えられる。一方で  $\text{SrTiO}_3$  に関しては、 $\text{NaTaO}_3$  に比べて活性が低い光触媒である。それゆえに、金クラスターを担持させたことによる反応表面積の増大が、活性向上の主要な要因として働いたと予想される。図 5 に、 $\text{CO}_2$  フロー条件下での水分解活性を示す。 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  については、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  の方が  $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  よりも 1.5 倍活性が向上したのに対し、 $\text{SrTiO}_3$  の場合、 $\text{Au}_{25}\text{-SrTiO}_3$  は  $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-SrTiO}_3$  に比べて約 5 倍まで活性が向上することが分かった。このことは、流通させる気体によっても活性の挙動が変化することを示している。こうした金クラスターに有利な条件においても、 $\text{NaTaO}_3$  に関しては  $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-NaTaO}_3$  の方が  $\text{Au}_{25}\text{-NaTaO}_3$  よりも高い活性を示した。また、 $\text{TiO}_2$  については従来法と同様、いずれの条件においても酸素の発生が観測されないことから、水分解反応が進行しないことが確認された。以上の結果より、光触媒と金クラスター助触媒の間には効果的な組み合わせおよび測定条件が存在することが明らかになった。

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

[2]Y. Negishi and A. Kudo et al., *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 11224.

[3]A. Iwase and A. Kudo et al., *Catal. Lett.*, 2006, 108, 7.

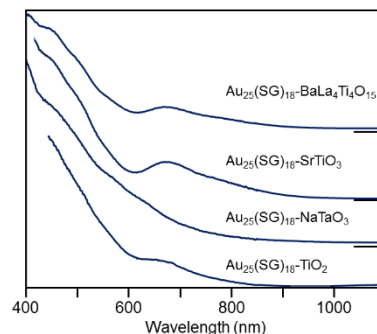


図 2. 拡散反射スペクトル。

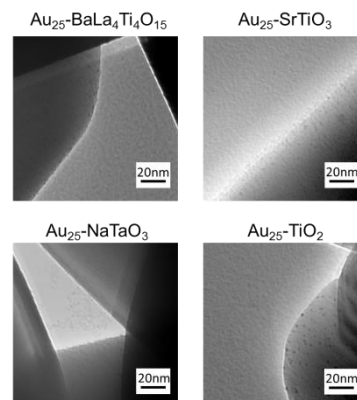


図 3. 焼成担持後の TEM 像。

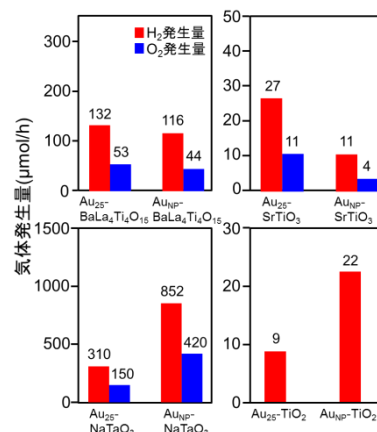


図 4. 活性評価 (Ar 条件下)。

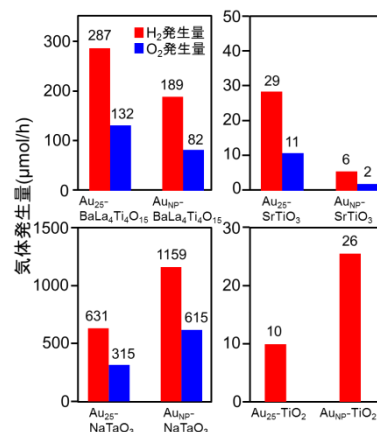


図 5. 活性評価 ( $\text{CO}_2$  条件下)。