

精密合成された金クラスターの助触媒利用 — 高活性水分解光触媒の創製に向けて —

(東京理科大学) ○根岸雄一, 藏重亘, 石井大樹, 照井琢王, 熊澤里菜,
吉野駿, 林瑠衣

Use of precise controlled gold clusters as co-catalyst — Toward the creation of high activity water-splitting photocatalyst —

(Tokyo University of Science) ○Yuichi Negishi, Wataru Kurashige, Daiki Ishii, Takumi Terui, Rina Kumazawa, Shun Yoshino, Rui Hayashi

[研究背景]

環境問題が深刻となっている今日において、環境負荷の小さなクリーンエネルギーの開発およびその製造技術の進展が大きな課題となっている。こうした問題を解決するクリーンエネルギーの一つとして、燃やしても生成物が水のみである「水素」が注目を集めている。水分解光触媒 (Figure 1) は、水と太陽光から水素と酸素のみを生成するため、真にクリーンな水素生成材料として長年注目を集めている。こうした水分解光触媒反応を効果的に進行させるためには、光触媒表面に反応サイトとなる助触媒金属ナノ粒子を担持する必要がある (Figure 1)。高活性な水分解光触媒を創製するためには、光触媒担体を改良することに加え、助触媒が光触媒に対してどのような影響を与えるのか、その詳細を明らかにすることも重要である。私たちはこうした背景の下、原子レベルでの精密合成が可能なチオラート保護金クラスター (Au:SR) を助触媒の前駆体として用いることで、微小金クラスター助触媒と水分解活性との相関を明らかにし、高活性水分解光触媒を創製する上での設計指針を得ることを目標に研究を行っている [1-4]。本発表では、これまでに得られた研究成果について報告する。

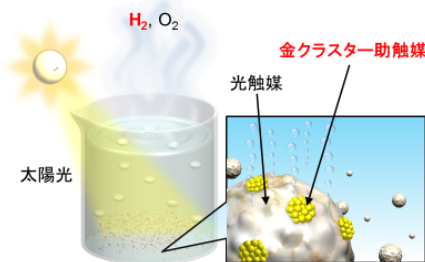


Figure 1. 水分解光触媒の模式図.

[実験]

(1) 微小金クラスターの光触媒上への精密担持と助触媒サイズが活性に与える影響の調査

液相還元法により様々なサイズのグルタチオン保護金クラスター (Au₁₀–Au₃₉) を合成し、PAGE により化学組成毎に分離した。得られた金クラスターと光触媒である BaLa₄Ti₄O₁₅ を水溶液中で攪拌することにより、金クラスターを光触媒上に吸着させた。次に、300°C で 2 時間焼成することで、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。

(2) 水分解光触媒活性における金クラスター助触媒のサイズ効果の解明

この実験では、(1) よりも更にサイズの大きな領域における金クラスター助触媒のサイズ効果について調べた。グルタチオンでは目的のサイズのクラスターを合成することは困難であるため、配位子にフェニルエタンチオラート (SC₂H₄Ph) を用いることで、Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈、Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄、Au₁₄₄(SC₂H₄Ph)₆₀、Au₃₂₉(SC₂H₄Ph)₈₄ を液相還元法により合成した。これらのクラスターに、親水性配位子である 4-メルカプト安息香酸を複数個、配位子交換反応により導入した。(1) と同様の方法で各クラスターを吸着、焼成担持させた後、得られた光触媒の水分解活性を評価した。

(3) 水分解光触媒活性向上に向けた微小金クラスターの効率的利用

(1) と (2) では、金クラスター助触媒のサイズが水分解活性に与える影響について調査している。一方で私たちは、これらの研究を通して得られた情報を基に、微小金クラスター助触媒を用いた高活性な水分解光触媒の創製も目指している。ここでは、予め BaLa₄Ti₄O₁₅ 上に酸化クロム膜を形成させた後 (Cr-BaLa₄Ti₄O₁₅)、助触媒を光触媒上に担持させることで、水分解活性の向上が観測されたので報告する。

[結果及び考察]

(1) 微小金クラスターの光触媒上への精密担持と助触媒サイズが活性に与える影響の調査

Au_n(SG)_m クラスターの光触媒上への担持は、クラスターの安定性に依存して、異なる挙動を示すことが分かった。溶液中で安定な Au_n(SG)_m (n = 10, 15, 18, 25, 39) は、焼成処理による粒径の増

大はほとんど観測されなかった (Figure 2)。一方で、不安定な $Au_n(SG)_m$ クラスタ ($n=22, 29, 33$) については、焼成処理による粒径の増大が顕著に観測された (Figure 3)。これらの結果は、金クラスターを精密に光触媒上に担持するためには、安定性の高いクラスターを前駆体に用いることが重要であることを示している。Figure 4 には、安定な金クラスターを 0.1 wt% で担持した際の水分解活性を示す。水分解活性はクラスターサイズの減少と共に増加した。このことは、助触媒の超微細化が光触媒活性を向上させることを示している。一方で、そうした助触媒サイズの超微細化は、表面に位置する金一原子あたりの活性については大きく減少させており、助触媒の微細化に伴う活性向上については、こうした活性低下を上回る効率で表面金原子数を増加させていることが主要因であることも明らかとなった[2]。

(2) 水分解光触媒活性における金クラスター助触媒のサイズ効果の解明

Figure 5 に、各光触媒の水分解活性を示す。 $Au_{329}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ から $Au_{144}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ にかけては、活性が 1.5 倍に増加したのに対し、 $Au_{144}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ から $Au_{38}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ にかけては逆に 0.87 倍となり、活性が減少した。その後、 $Au_{38}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ から $Au_{25}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ にかけては再び活性が 1.3 倍に増加した。(1)では、助触媒サイズの減少と共に活性は緩やかに増加しており (Figure 4)、本実験結果とは異なっている。このことから、用いる助触媒のサイズ領域に依存して、水分解活性に対する助触媒のサイズ効果は異なることが示唆された。このように活性が不連続な挙動を示した理由については、各光触媒の水素生成能や光酸素還元反応の違いが影響していることも明らかにされつつある。

(3) 水分解光触媒活性向上に向けた微小金クラスターの効率的利用

Figure 6 には、 $Au_{25}(SG)_{18}$ と $Cr-BaLa_4Ti_4O_{15}$ を用いて作成した光触媒の水分解活性を示す ($Au_{25}-Cr-BaLa_4Ti_4O_{15}$)。 $Au_{25}-Cr-BaLa_4Ti_4O_{15}$ の活性は、 $Au_{25}-BaLa_4Ti_4O_{15}$ のそれに比べて、約 6 倍以上向上した。これまでに、酸化クロム膜により金属助触媒をコーティングすることで、酸素による副反応が抑制されることが明らかにされている[5]。コーティング方法は異なるものの、本実験系にて活性の向上が観測された理由についてはこれと同様、生成した酸素による副反応が抑制されたためと推測される。

[1] Y. Negishi, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 320-321, 238. [2] Y. Negishi, A. Kudo, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 11214. [3] Y. Negishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 2014, 87, 375. [4] Y. Negishi, A. Kudo, *et al.*, *Nanoscale*, 2013, 5, 7188. [5] K. Maeda, K. Domen, *et al.*, *Angew. Chem.*, 2006, 118, 7970.

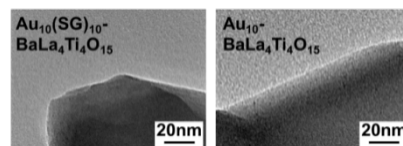


Figure 2. 焼成前(左)と焼成後(右)の TEM 画像 (Au_{10}).

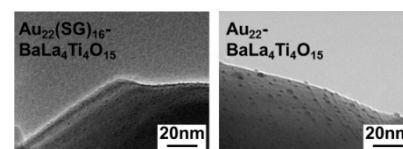


Figure 3. 焼成前(左)と焼成後(右)の TEM 画像 (Au_{22}).

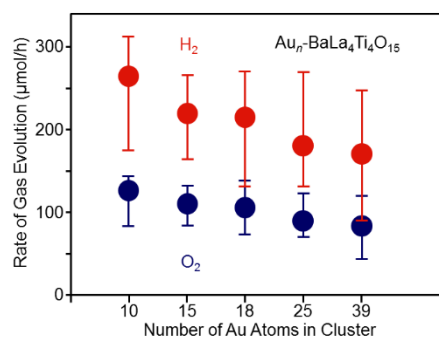


Figure 4. 活性評価.

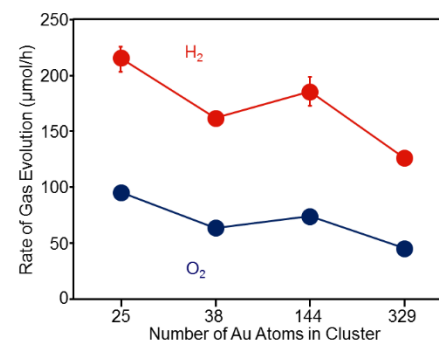


Figure 5. 活性評価.

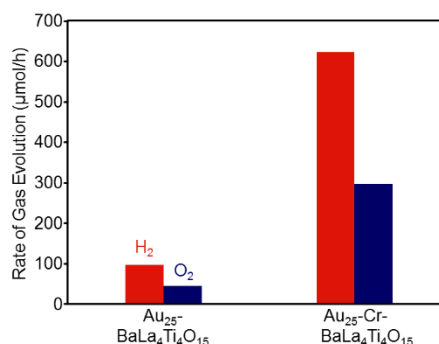


Figure 6. 活性評価.