

## 微細金属クラスターの光触媒上への精密担持と 助触媒のサイズおよび合金化が水分解光触媒活性に与える効果の解明

東理大院理

○吉野駿, 藏重亘, 林瑠衣, 若松光祐, 高山大鑑, 岩瀬顕秀, 工藤昭彦, 根岸雄一

### Precise loading of small metal clusters onto photocatalyst and elucidation of the effects of the size and alloying of cocatalyst on water-splitting photocatalytic activity

○Shun Yoshino, Wataru Kurashige, Rui Hayashi, Kosuke Wakamatsu, Tomoaki Takayama, Akihide Iwase, Akihiko Kudo, Yuichi Negishi  
*Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan*

**【Abstract】** Water-splitting photocatalysts are expected to solve both environmental and energy problems. Load of metal nanoparticles onto photocatalysts as cocatalyst is necessary to promote water-splitting photocatalytic reaction effectively. Thus, in addition to improve photocatalyst itself, improvement of cocatalyst is also quite essential. Particle size of cocatalyst can be readily controlled using nanoparticles/clusters synthesized precisely as precursors. Thiolate-protected gold clusters ( $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ ) are synthesized with atomic precision. Furthermore, a portion of gold atoms in these clusters can be replaced with different atoms. Thus, the use of these clusters as precursor of cocatalyst enables us to understand how cocatalyst affects photocatalytic activities with atomic level. In this work, we used thiolate-protected  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ ,  $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ ,  $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ , and  $\text{Au}_{329}(\text{SR})_{84}$  to investigate the size effects of cocatalysts. Additionally,  $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SR})_{18}$  and  $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SR})_{18}$  in which one gold atom in  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  was substituted with platinum or palladium atom were used as precursors of cocatalysts to investigate one-atom replacement effect on water-splitting photocatalytic activity.

**【序】**水分解光触媒は、太陽光を用いて水から、新たなエネルギー源として期待されている水素を取り出すことができるため、クリーンなエネルギー材料として注目を集めている。水分解光触媒は一般的に、助触媒と呼ばれる金属粒子を担持させることで反応が効率よく進行する。高活性な水分解光触媒を創製するためには、光触媒母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。当研究室ではこれまで、チオラート保護金クラスター ( $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ ) を助触媒の前駆体として用いることで、水分解活性と助触媒の相関について、厳密に調査してきた<sup>[1, 2]</sup>。私達が対象としている  $\text{Au}_n(\text{SR})_m$  クラスターは、様々なサイズのクラスターを精密に合成することが可能であり、そのサイズによって電子・幾何構造が大きく変化することも明らかにされている<sup>[3]</sup>。さらに一部の金原子を、異なる元素にて、原子数を制御した状態で置換することも可能である<sup>[4]</sup>。本研究では、様々なサイズや異種元素にて置換されたクラスターを助触媒の前駆体として用いることで、水分解活性に対する金クラスター助触媒のサイズ効果および異種元素の置換効果を調べた。

**【実験方法】**本実験で助触媒の前駆体として用いたクラスター ( $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ ,  $\text{Au}_{38}(\text{PET})_{24}$ ,  $\text{Au}_{144}(\text{PET})_{60}$ ,  $\text{Au}_{329}(\text{PET})_{84}$ ,  $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{PET})_{18}$ ,  $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{PET})_{18}$ ; PET = フェニルエタンチオラート) は、液相還元法にて合成した。次に、これらのクラスターを光触媒 ( $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ <sup>[5]</sup>) 上に効率よく吸着させるために、配位子交換反応により、親水性配位子である 4-メルカプト安息香酸 (*p*-MBA) を複数個導入した。こうして得られたクラスターを、光触媒とともに溶液中で攪

拌させることで、光触媒上に吸着させた。その後、減圧下 300°C で焼成処理を行うことで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。得られたクラスター担持光触媒 ( $\text{Au}_n\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Au}_{24}\text{Pd-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ) の紫外光照射下における水分解活性を、流通系内部照射型反応管にて評価した。

**【結果・考察】** Fig. 1 に各クラスター吸着後の光触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。光触媒上には、前駆体に用いたクラスターと同程度の大きさの粒子が多数観測された。このことは、前駆体に用いたクラスターが劣化することなく、効率よく光触媒上に吸着されたことを示している。Fig. 2 には、各クラスター焼成担持後の光触媒の TEM 像を示す。光触媒上には焼成前 (Fig. 1) と同程度の大きさの粒子が観測された。このことは焼成過程において、クラスターは凝集することなく光触媒上に担持されたことを示している。以上のように本手法を用いることで、前駆体に用いたクラスターのサイズを維持したままそれらを、光触媒上に単分散に担持することに成功した。このようにして作製した光触媒の水分解活性を測定した。Fig. 3 (a) には、異なるサイズの金クラスター助触媒が担持された光触媒の水分解活性を示す。 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  が最も高い活性を示し、金クラスター助触媒のサイズ増大に伴い、活性は連続的に減少してゆくことが分かった。このことは金クラスター助触媒が、水分解活性に対してサイズ特異的な働きは示さないことを示している。次に Fig. 3 (b) には、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Au}_{24}\text{Pd-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  の水分解活性を示す。パラジウムおよび白金原子にて置換されたクラスターを用いることで水分解活性は向上し、特に  $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  が高い活性を示すことが分かった。このことは、金クラスター助触媒のパラジウムおよび白金による一原子置換は、水分解活性の向上を誘起することを示しており、その効果は白金原子置換の場合に顕著であることを示している。私たちは、こうした白金置換による活性向上の起源について調べるために、犠牲剤存在下にて水素の生成量 (水素生成力) を調べたところ、白金置換により水素生成力についても向上することが明らかになった。こうした水素生成力の向上が、水分解活性向上の要因の一つであると推測される。

#### 【参考文献】

[1] Y. Negishi, A. Kudo *et al.*, *Nanoscale*, **2013**, 5, 7188-7192. [2] Y. Negishi, A. Kudo *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 11224-11232. [3] Y. Negishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 1206-1212. [4] Y. Negishi, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 320-321, 238-250. [5] A. Kudo, *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 306-314.

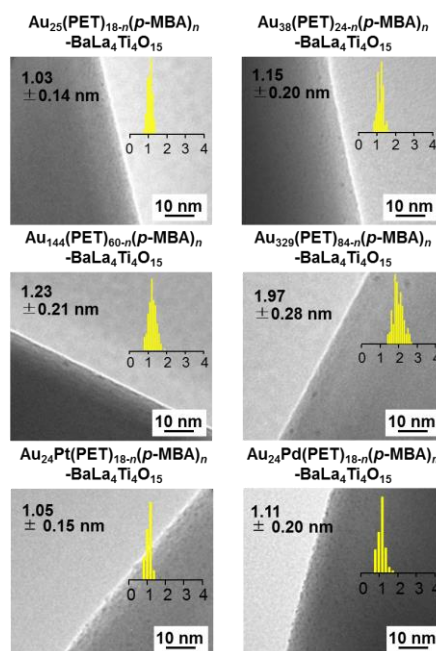


Fig. 1 TEM images of  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  after adsorbing clusters.

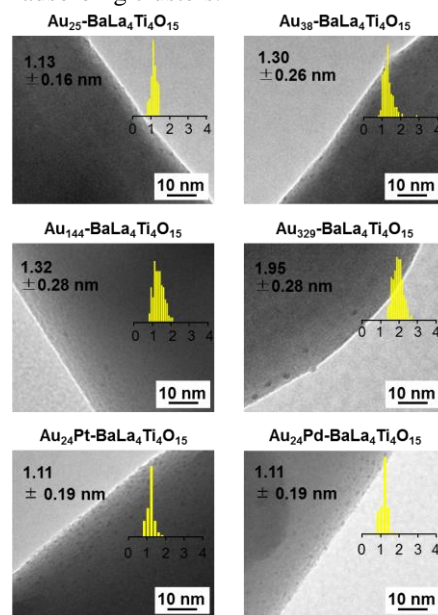


Fig. 2 TEM images of  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  after calcination.

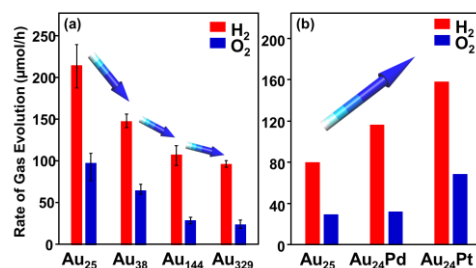


Fig. 3 Comparison of photocatalytic activities of (a)  $\text{Au}_n\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  and (b)  $\text{Au}_{25}$ ,  $\text{Au}_{24}\text{Pd}$ ,  $\text{Au}_{24}\text{Pt-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .