

1P082

精密制御された金クラスター助触媒が水分解光触媒活性に与える影響の解明と高活性化に向けた効果的手段の探索

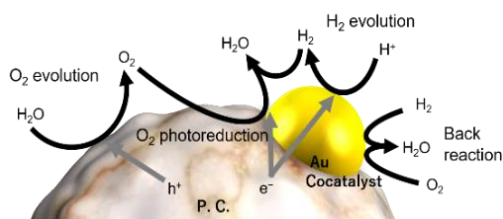
(東理大院総合化学¹⁾, 東理大理²⁾) ○熊澤里菜¹⁾, 藏重亘^{1,2)}, 石井大樹¹⁾, 高山大鑑²⁾, 岩瀬顕秀^{1,2)}, 工藤昭彦^{1,2)}, 根岸雄一^{1,2)}

Elucidation of the Effect of Precise Control of Cocatalyst on the Photocatalytic Activity and Exploration of Effective Methods for High Activation

(Grad. Sch. of Chem. Sci. Technol., Tokyo Univ. of Sci.¹⁾, Fac. of Sci., Tokyo Univ. of Sci.²⁾)
ORina Kumazawa¹⁾, Wataru Kurashige^{1,2)}, Daiki Ishii¹⁾, Tomoaki Takayama²⁾, Akihide Iwase^{1,2)}, Akihiko Kudo^{1,2)}, Yuichi Negishi^{1,2)}

[序]

水分解光触媒は無尽蔵に存在する水と光から、クリーンなエネルギーである水素を生成できるため、注目を集めている。水分解光触媒反応を効率よく進行させるためには、助触媒として金属ナノ粒子を担持させる必要がある。私たちはこれまでに、原子レベルで組成が制御された金クラスターを助触媒の前駆体として用いることで、微小金クラスターを単分散に光触媒上に担持させることに成功し、金クラスター助触媒が水分解光触媒活性に与える影響が明らかにされつつある[1-3]。一方でこれまでの研究では、生成する水素と酸素についてのみ調べており、実際の水分解反応中で生じてしまう、副反応(水素と酸素が水になる逆反応や、酸素が電子と反応してしまう光酸素還元反応など(Scheme 1))については言及してこなかった。もしこうした副反応についても明らかにすることができれば、金クラスター助触媒と水分解光触媒活性の相関について、より深い理解を得ることが可能となる。そこで本研究ではまず、水分解光触媒反応を反応毎に分割することで、金クラスター助触媒の各反応に対する効果を厳密に調査した。その結果、金クラスター助触媒は高い水素生成能を有しているにも関わらず、酸素共存下ではそのポテンシャルを有効に利用できていないことが明らかとなった。またこうした知見を基に、酸素の影響を軽減させたところ、金クラスター助触媒のもつ高い水素生成能を活かした高活性水分解光触媒の創製が可能となった。



Scheme 1. The detail of water-splitting reaction.

[実験]

本実験では、助触媒の前駆体としてグルタチオン保護金 25 量体クラスター ($\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$) を用い、光触媒には $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を用いた。既報の方法で合成した $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ と $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を水中で攪拌し、光触媒に対して 0.1 wt% の $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ を $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ に吸着させた ($\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)。その後減圧下、300 °C で 2 時間焼成することで配位子を除去し、金クラスターを $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ に担持させた ($\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)。また比較の為に、同様の担持量の金ナノ粒子を担持した光触媒を光電着法により作成した ($\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)。こうして作成した光触媒の水分解活性を、流通系内部照射型反応管を用い、アルゴン流通条件下にて測定した。各光触媒の純粋な水素の生成能については、酸素生成の犠牲試薬としてメタノールを 10% 加えた水溶液中に照射を行うことで評価した。さらに、流通気体に空気を混入させ、酸素が共存することで光触媒活性にどのような影響を与えるのかを調べた。また、水分解反応における酸素の影響を軽減させるために、予め光電着により酸化クロム膜をコーティングした $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Cr-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) の作成も行った。

[結果と考察]

Fig. 1 に $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の TEM 像を示す。 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の TEM 像には、~1 nm 程度の粒子が単分散に観測された。このことは本実験手法を用いることで、前駆体に用いた金クラスターを凝集させることなく、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上へ担持可能であることを示している。このようにして作成した光触媒の活性を Table 1 に示す。まず、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ および $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の水分解活性につ

いては、両者の活性に大きな違いは観測されなかった(Entry 1, 2)。このことは本実験条件においては、助触媒サイズの違いが水分解活性にほとんど影響を与えないことを示している。しかしながら、活性サイトである助触媒の反応表面積が両者で大きく異なっていることを考慮に入れると、こうした結果には疑問が残る。そこでこれら光触媒の純粋な水素の生成能を評価したところ、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の水素生成量は、 $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ のそれよりも 2 倍以上大きいことが分かった(Entry 3, 4)。これは、酸素による副反応が大きく影響していると考えられる。実際、同様の条件下において酸素を加えると、両者共に水素生成量は減少したが、こうした水素生成量の減少は $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の方がより顕著に観測された(Entry 5, 6)。このことは、金クラスター助触媒を用いた場合の方が、酸素による副反応が進行しやすいことを示している。これらの結果より、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ は、高い水素生成能を有しているがその一方で、酸素による副反応も進行しやすいため、結果として水分解活性に違いが観測されなかったと結論した。しかしこうした結果から、酸素による副反応を抑制することができれば、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ のもつ高い水素生成能を水分解活性へと利用できるかと予想される。酸素による副反応を抑制する方法の一つとして、酸化クロム膜による助触媒表面のコーティングが提案されている[4]。しかしこの方法を私たちの実験系に適応した場合、金クラスター助触媒を単分散に光触媒上に担持することは困難であった。そこで私たちは、予め酸化クロム膜を $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上にコーティングさせ、そこに金クラスターを担持させた ($\text{Au}_{25}/\text{Cr-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$)。Fig. 2 に $\text{Au}_{25}/\text{Cr-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の TEM 像を示す。Fig. 1 と同様、非常に粒径の小さな金クラスターが観測され、興味深いことに金クラスターは酸化クロム膜の中に存在していることが分かった。このことはこうした手法により、前駆体に用いた金クラスターのサイズをほぼ維持したまま、酸化クロム膜でコーティングされた金クラスター助触媒の担持が可能であることを示している。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ところ、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ のそれに比べて活性は大きく向上した(Fig. 3)。これは、金クラスター助触媒が酸化クロム膜にコーティングされたことで、酸素による副反応が抑制されたためと推測される。以上のように、水分解光触媒反応における金クラスター助触媒の効果が明らかとなり、得られた知見を基に酸素の影響を抑制することで、水分解光触媒の高活性化を実現した。

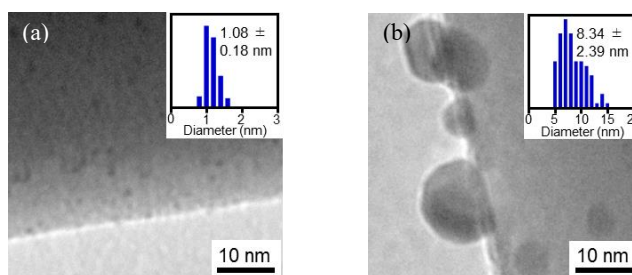


Fig 1. TEM images of (a) $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and (b) $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

Table 1. Results of activities.

Entry	Cocatalyst	Reactant Solution	Flow gas	H ₂ (μmol/h)	O ₂ (μmol/h)
1	Au_{25}	Water	Ar	153	65
2	Au_{NP}	Water	Ar	172	77
3	Au_{25}	MeOH aq	Ar	4733	-
4	Au_{NP}	MeOH aq	Ar	2142	-
5	Au_{25}	MeOH aq	Ar+Air	1402	-
6	Au_{NP}	MeOH aq	Ar+Air	1250	-

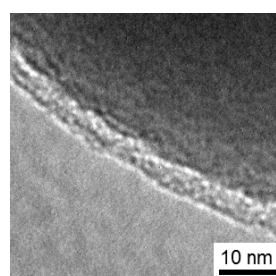


Fig 2. TEM image of $\text{Au}_{25}/\text{Cr-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

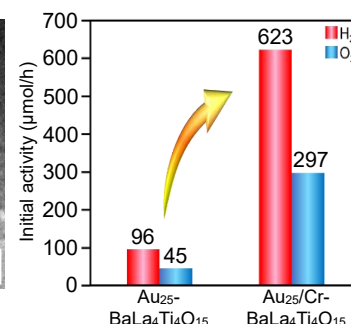


Fig 3. Water-splitting activity.

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