

助触媒の厳密制御による可視光応答水分解光触媒の高機能化

東理大院理・根岸雄一

Activation of visible light-responsive photocatalysts by controlling cocatalyst

Yuichi Negishi

Department of Chemistry, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 In order to improve the activity of the water-splitting photocatalysts, it is effective to load metal or metal oxide nanoparticle as a cocatalyst. However, it is difficult to control the size and chemical composition of the cocatalyst precisely by the conventional (photodeposition or impregnation) methods. In this study, we established the method for monodispersely loading size-controlled platinum (Pt) cluster as the cocatalyst on the visible-light-driven water-splitting photocatalyst ($g\text{-C}_3\text{N}_4$). This photocatalyst showed 3.5 times or 13 times higher hydrogen evolution activity than $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with Pt nanoparticle cocatalyst loaded by the photodeposition or impregnation method, respectively. From transmission electron microscopy, X-ray absorption spectroscopy, and transient absorption spectroscopy, it was considered that the increase in active sites due to miniaturization of the Pt cocatalyst and the suppression of carrier recombination due to loading of the Pt cocatalyst with metallic electronic state on photocatalyst, are the factors for activation of this photocatalyst.

【序】 カーボンニュートラルの実現に向け、水と太陽光から水素を製造できる水分解光触媒が注目を集めている。その高活性化には、金属や金属酸化物のナノ粒子 (NP) を助触媒として光触媒担体に担持することが有効である。助触媒の改質は、水分解光触媒の更なる高活性化に向けて必要不可欠であるが、従来担持法 (光電着法や含浸法など) では、助触媒の大きさや組成を微細領域で制御することが困難であるという課題がある^[1, 2]。一方で、数個~数百個程度の金属原子で構成される金属ナノクラスター (NC) は構成する金属種や配位子の組み合わせによって、多種多様かつ原子精度にて合成できる。したがって、金属 NC を助触媒として用いることで、より高活性な水分解光触媒の作製が可能になると期待される。本研究では、水素生成助触媒となる極微細な白金 (Pt) NC を液相合成し、得られた Pt NC を可視光応答水分解光触媒 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) に担持することで、その高活性化を試みた。

【方法 (実験・理論)】 Pt NC はポリオール還元法および配位子交換法により合成した。Pt NC と $g\text{-C}_3\text{N}_4$ をトルエン中で攪拌することで吸着させ、焼成処理により配位子を除去した ($\text{Pt}_{\text{NC}}/\text{gCN}$)。得られた光触媒は透過型電子顕微鏡 (TEM)、X線吸収微細構造 (XAFS) 解析、過渡吸収分光等で評価した。水素生成活性は上方照射型流通系を用いて、10 vol% メタノール水溶液中で測定した。比較として、

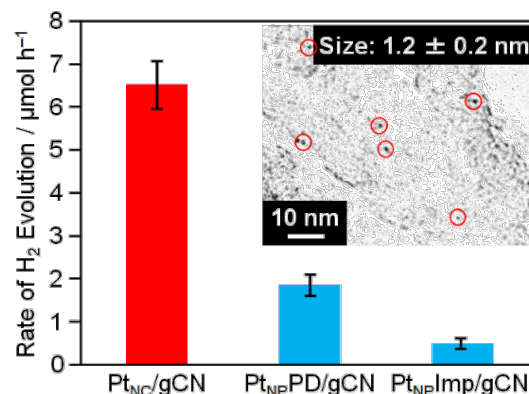


Fig. 1. Rate of Hydrogen evolution of photocatalysts ($\text{Pt}_{\text{NC}}/\text{gCN}$, $\text{Pt}_{\text{NP}}/\text{PD}/\text{gCN}$, $\text{Pt}_{\text{NP}}/\text{imp}/\text{gCN}$), Inset: TEM image of $\text{Pt}_{\text{NC}}/\text{gCN}$.

従来担持法である、光電着法 ($\text{Pt}_{\text{NP}}\text{PD}/\text{gCN}$) 及び含浸法 ($\text{Pt}_{\text{NP}}\text{Imp}/\text{gCN}$) を用いて Pt 助触媒を担持し、同様に特性評価および水素生成活性評価を行った。

【結果・考察】 Pt 助触媒サイズを TEM 像から評価した。その結果、 $\text{Pt}_{\text{NC}}/\text{gCN}$ 上の Pt 助触媒は平均粒径 1.2 ± 0.2 nm (Fig. 1, inset) であり、従来法である $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{PD}/\text{gCN}$ (2.1 ± 0.5 nm) や $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{Imp}/\text{gCN}$ (1.5 ± 0.6 nm) と比べて、微細かつ単分散に、Pt 助触媒が担持されていることが確認された。また、Pt L_3 殻 X 線吸収分光測定の結果から、 $\text{Pt}_{\text{NC}}/\text{gCN}$ の Pt 助触媒は、 $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{Imp}/\text{gCN}$ や $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{PD}/\text{gCN}$ よりも、バルク金属に近い電子状態であることが分かった (Fig. 2)。得られた各種光触媒の水素生成活性を比較したところ (Fig. 1)、 $\text{Pt}_{\text{NC}}/\text{gCN}$ は、 $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{PD}/\text{gCN}$ や $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{Imp}/\text{gCN}$ と比べて、それぞれ 3.5 倍、13 倍と非常に高い水素生成速度を示した。

こうした活性向上のメカニズムを追求するため、過渡吸収分光測定により、トラップ電子・正孔の挙動を観測した。主にトラップ正孔に寄与する 15000 cm^{-1} における減衰曲線 (Fig. 3) を比較すると、 $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{PD}/\text{gCN}$ と $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{Imp}/\text{gCN}$ は助触媒を担持していない gCN と比べて、正孔由来の速い減衰過程が観測された。 $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{PD}/\text{gCN}$ 上の Pt 助触媒は、バルク金属と金属酸化物の混合物で構成されるため、電子と正孔が共に捕捉されることで、キャリア再結合が促進されたと推察される。また、 $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{Imp}/\text{gCN}$ 上の Pt 助触媒は、金属酸化物に近い状態のため、主に正孔を捕捉し、水の酸化反応が起こっていると考えられる。実際、 PtO_2 は酸素生成助触媒となることが知られている。一方で、 $\text{Pt}_{\text{NC}}/\text{gCN}$ 上の Pt 助触媒はバルク金属に近い電子状態を有しているため、正孔を捕捉せずに、電子のみをトラップするため、キャリア再結合が抑制されていたと考えられる。以上より、 $\text{Pt}_{\text{NC}}/\text{gCN}$ における活性向上は、主に Pt 助触媒の 1) 微細化による活性サイトの増大と、2) 金属的担持によるキャリア再結合の抑制によって誘起されたと推察される。

【謝辞】

本研究は、東京都立大学・山添誠司研究室及び豊田工業大学・山方啓研究室との共同研究である。この場をお借りしてお礼を申し上げる。

【参考文献】

- [1] Y. Negishi *et al.* *Chem. Commun.* **57**, 417 (2021).
 [2] Y. Negishi *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 7076 (2020).

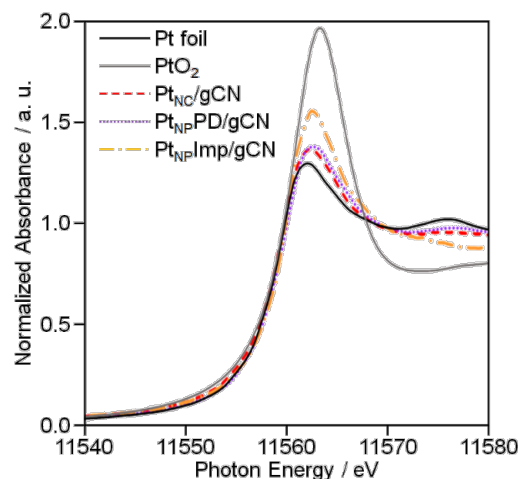


Fig. 2. Pt L_3 -edge X-ray absorption near edge structure spectra of each photocatalyst ($\text{Pt}_{\text{NC}}/\text{gCN}$, $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{PD}/\text{gCN}$, $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{Imp}/\text{gCN}$) and standard samples (Pt foil, PtO_2).

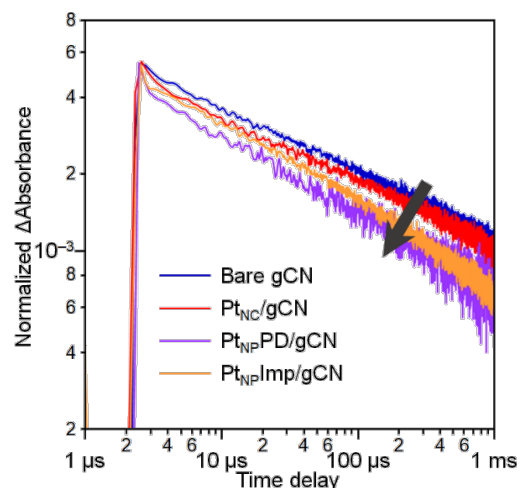


Fig. 3. Decay curves of transient absorption of trapped holes measured at 15000 cm^{-1} of each photocatalyst ($\text{Pt}_{\text{NC}}/\text{gCN}$, $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{PD}/\text{gCN}$, $\text{Pt}_{\text{NP}}\text{Imp}/\text{gCN}$).