

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：24405

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18856

研究課題名（和文）液中プラズマを利用した新規触媒調製法の構築と人工光合成触媒の合理的設計

研究課題名（英文）Construction of new catalyst preparation method using solution plasma and rational design of artificial photosynthetic catalyst

研究代表者

吉田 朋子（Yoshida, Tomoko）

大阪公立大学・人工光合成研究センター・教授

研究者番号：90283415

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：水溶液中でのプラズマ放電を利用した銀ナノ粒子（Ag NP）合成を検討した。プラズマ発光スペクトルの測定から、Ag NPは高エネルギー粒子による電極のスputteringにより生成することが分かり、放電中の溶液の光吸収測定によってAg NPのサイズ制御を試みた。合成したAg NPを酸化ガリウム触媒に担持した試料を用いて、水による二酸化炭素還元反応を行ったところ、反応が進行したが、触媒活性は反応時間と共に減少した。DR UV-visやTEM像測定により、光触媒反応中にAg NPの一部が凝集することが光触媒活性の低下をもたらすことが明らかとなり、光触媒設計のための基本的指針が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液中で生成するプラズマの特性を活かした独創的且つ新しい触媒調製法を構築し、助触媒の高度設計手法へと、世界に先駆けて展開を図るというチャレンジを行っている。

（意義1）金属ナノ粒子合成法としての挑戦・特色は、ナノ粒子の凝集抑制のために従来使用された分散剤や配位子を利用しないことであり、触媒反応に適した清浄表面を持つナノ粒子助触媒を合成する点にある。（意義2）XAFS、FT-IR、光吸収測定などの複合分析によって、助触媒の原子構造や化学・電子状態を評価することにより、「光触媒活性・反応メカニズムに及ぼす金属ナノ粒子担持効果」について単純明快な議論を展開する。

研究成果の概要（英文）：Silver nanoparticles (Ag NPs) were synthesized by a solution plasma method in an aqueous solution. Optical emission spectra of the plasma revealed that Ag NPs are fabricated with the sputtering of Ag rods as electrode. In-situ optical absorption measurements of the solution during the discharge, which controlled the size of Ag NPs. The synthesized Ag NPs were loaded on gallium oxide, and the sample was used for photocatalytic CO₂ reduction with water. Although the photocatalytic reaction proceeded over the sample to produce CO, the CO production rates decreased with the reaction time. Measurements of DR UV-vis spectra and TEM images revealed that a part of the Ag NPs aggregated to become larger particles during the photocatalytic reaction, which would be related to the decrease of the photocatalytic activity.

研究分野：触媒化学

キーワード：液中プラズマ法 二酸化炭素還元 光触媒

1. 研究開始当初の背景

触媒化学の分野においては、触媒機能付与・制御のための有効な方法として、固体触媒に各種金属ナノ粒子助触媒の添加を行っている・しかし、従来の金属ナノ粒子合成法においては、ナノ粒子の凝集抑制・サイズ制御のために、合成中に分散剤や有機配位子を利用しているため、触媒反応に適した清浄表面を持つサイズ制御されたナノ粒子を合成することは至難の業であった。これに対して研究代表者は、最近プラズマ工学で発展しつつある液中プラズマ法 (Solution Plasma: SP 法) の優れた特性に着目し、触媒反応に最適なサイズの金属ナノ粒子を分散剤や有機配位子を用いることなく合成できることかと思ひ至った。ナノ粒子の形成過程は、①結晶核の形成過程と②結晶核の成長過程の逐次反応で進むが、液中プラズマ法では①と②の過程をプラズマ放電条件と溶液温度によって独立に制御できるため、任意のサイズに制御されたナノ粒子の合成が実現すると考えた。

2. 研究の目的

プラズマ工学と触媒化学のユニークな融合により、液中プラズマ法を応用した独創的且つ新奇な触媒調製法を構築することを本研究の目標とする。即ち、溶液内で発生する非平衡プラズマを利用して、常温で高速物理化学反応を進行させることにより、これまで困難であった自由にサイズ制御された金属ナノ粒子助触媒の合成と、このナノ粒子の固体触媒への固定化を目的とする。

この方法を利用して、サイズ制御された金属ナノ粒子を半導体表面に安定化させた光触媒を調製し、人工光合成反応 (水による二酸化炭素の還元反応) を進行させる。更に複合分光分析による光触媒の物性評価により、助触媒のサイズや化学・電子状態が反応活性に及ぼす効果を解明し、合理的な光触媒表面設計を提示することを目的とする。

3. 研究の方法

液中プラズマ放電システム (一対の金属電極と直流パルス電源から構成) を構築し、プラズマ放電条件や、水溶液の導電率を制御しながら電極から金属ナノ粒子を定常的に生成させるための条件を整理する。また、プラズマ放電中の UV-vis 光吸収スペクトルその場測定によって、生成する金属ナノ粒子のサイズ・化学状態に関する知見を得ることによって、1 nm~数十 nm までの任意のサイズでナノ粒子を得るための方法論を確立する。

この技術を応用して、銀などの金属ナノ粒子助触媒を酸化ガリウム上に安定化させた光触媒を調製し、人工光合成反応 (二酸化炭素の水による還元反応) を進行させる。光触媒反応活性に大きな影響を与えるナノ粒子助触媒の化学・電子状態 (価数など) やサイズについて XAFS, FT-IR, UV-Vis 拡散反射測定などの分光分析法や TEM 測定を駆使した複合分析によって詳細に調べる。これにより、助触媒のサイズや化学状態、電子状態が、反応活性に及ぼす効果を解明し、高機能光触媒調製のための合理的設計指針を提示する。

4. 研究成果

SP 法を用いた Ag/Ga₂O₃ 光触媒の調製では、石英セルに濃度 28% のアンモニア水溶液 0.1 mL と蒸留水 180 mL の混合溶液を入れ、直径 1 mm の Ag ロッド電極 2 本を用いて、グロー放電させた。グロー放電条件と Ag ナノ粒子生成との関連性を調べて整理し、放電条件として電圧 2.7

kV 電流 2.0A を選択した。この Ag ナノ粒子作製中あるいは作製後の水溶液に Ga₂O₃ 粉末を入れて攪拌した後、ろ過と蒸留水による洗浄を行い Ag/Ga₂O₃ を得た。Ag 担持量は ICP-AES 測定により求めた。

SP 法で調製した Ag/Ga₂O₃ 光触媒を用いて水による CO₂ 還元反応実験を行った。Ag/Ga₂O₃ 光触媒 0.2 g を石英反応セルに入れ、反応系の CO₂ 置換（流量: 3 mL/min, 1 h）と 300W Xe ランプ

による照射（光量: 25 mW/cm², 1 h）を行い、室温暗下にて NaHCO₃ 水溶液（蒸留水:10 mL, NaHCO₃:0.92 g）を注入し、更に 1h 置換した。上記の前処理後、気相部分に CO₂（流量: 3 mL/min）を流通させ、液相を攪拌しながら照射を行い、気相生成物を GC-TCD を用いて 1 時間ごとに分析した。水による CO₂ 還元反応実験を行ったところ、反応が進行し、CO、H₂、O₂ が生成した。特に CO 生成に

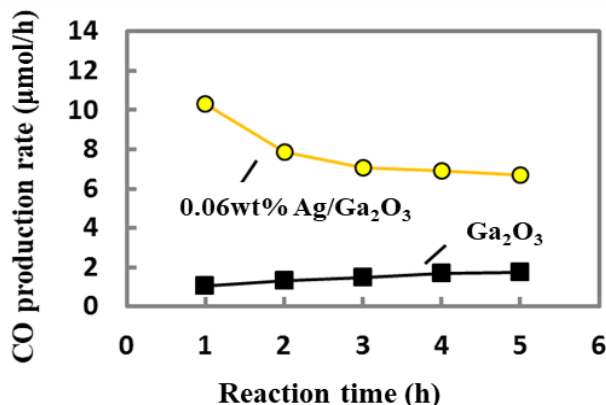


Fig.1 Ga₂O₃ と Ag/Ga₂O₃ を用いて反応を行った際の CO 生成速度の経時変化

ついては、Ga₂O₃ よりも Ag/Ga₂O₃ 光触媒の方が高い活性を示した。Fig.1 に反応経過時間に対する CO 生成速度の変化を示す。CO 生成速度は反応初期には高いが、時間と共に減少し、5 時間後には一定値に収束することが分かった。

Ag/Ga₂O₃ 光触媒の拡散反射 UV-vis スペクトルを Fig.2 に示す。350 nm より長波長側に観測される吸収は Ag ナノ粒子に由来するプラズモン吸収に帰属され、Ag 粒子のサイズが増加するほど吸収は長波長側にシフトすることが知られている。SP 法で調製後の Ag/Ga₂O₃ は 400~800nm の小さな吸収を示し、Ag 粒子も僅かに析出していることが分かる。この担持状態は照射後も保持されているが、光触媒反応後には幅の広い吸収へと変化したことから、水を導入し反応を進行させると Ag 粒子の析出と凝集が起こると考えられる。

Ag/Ga₂O₃ について、反応前後の TEM 像を比較した結果、反応前には 5~10 nm 程度の小さな Ag 粒子が多く、反応後には 20 nm 程度の大きな Ag 粒子が増加する傾向が認められた。

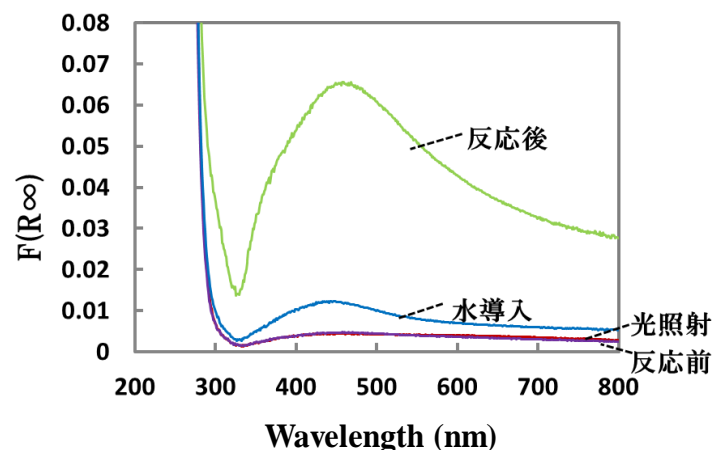


Fig.2 反応前、前処理後、反応後における Ag/Ga₂O₃ の拡散反射 UV-vis スペクトルの変化

SP 法で合成中の Ag ナノ粒子の状態について知見を得るために、放電中の水溶液について in-situ UV-vis 吸収スペクトルの測定を試みた。具体的には放電中の水溶液に Xe ランプの光をファイバーを通して入射させ、透過光をマルチチャンネルアナライザー (PMA-12: 浜松ホトニクス) を用いて分光検出することで放電時間に対する UV-vis 光吸収スペクトルの変化を追跡した。(Fig.3 a). 光吸収スペクトルに現れる 250 nm 付近の吸収は、Ag⁺または(Ag)_n⁺クラスター由来の吸収に、400nm 付近の吸収は、Ag(0)ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に帰属され、また、この水溶液の TEM 像観察から粒子径 10 nm 程度の Ag 粒子が生成していることが明らかとなった (Fig.3b).

400 nm 付近の吸収は、放電時間経過と共に強度が増加し、長波長側へブロード化することが分かり、長時間放電によって 10 nm 程度の Ag ナノ粒子の数が増加しただけでなく、20 nm 程度の大きな粒子径の Ag ナノ粒子も生成していることが分かった(Fig.3 c). SP 法における Ag ナノ粒子の生成・凝集速度は放電時間やアンモニアの濃度によって変化することも見出され、これらの因子が、Ag ナノ粒子のサイズ制御に重要であることも明らかとなった。

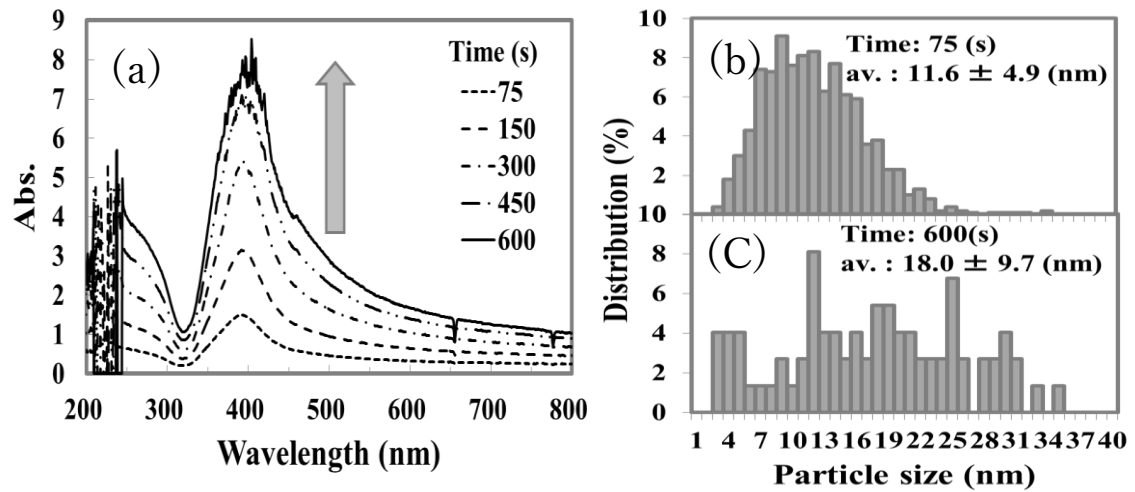


Fig.3 (a) SP 法で Ag ナノ粒子作製中の水溶液の UV-vis 吸収スペクトルの変化 (b) 放電時間 75 秒後の Ag ナノ粒子の粒径分布 (c) 放電時間 600 秒後の Ag ナノ粒子の粒径分布

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Aoki Tomomi, Yamamoto Muneaki, Tanabe Tetsuo, Yoshida Tomoko	4. 巻 46
2. 論文標題 Mixed phases of GaOOH/ -Ga ₂ O ₃ and -Ga ₂ O ₃ / -Ga ₂ O ₃ prepared by high energy ball milling as active photocatalysts for CO ₂ reduction with water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 3207 ~ 3213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NJ05245D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Aoki Tomomi, Ichikawa Kyoshiro, Sonoda Kenta, Yamamoto Muneaki, Tanabe Tetsuo, Yoshida Tomoko	4. 巻 12
2. 論文標題 Synthesis of meso-porous -Ga ₂ O ₃ from liquid Ga metal having significantly high photocatalytic activity for CO ₂ reduction with water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 7164 ~ 7167
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA09039A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sonoda Kenta, Yamamoto Muneaki, Tanabe Tetsuo, Yoshida Tomoko	4. 巻 542
2. 論文標題 Synthesis of nanometer-sized gallium oxide using graphene oxide template as a photocatalyst for carbon dioxide reduction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 148680 ~ 148680
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2020.148680	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sonoda Kenta, Yamamoto Muneaki, Tanabe Tetsuo, Yoshida Tomoko	4. 巻 6
2. 論文標題 Synthesis of --Ga ₂ O ₃ by Water Oxidation of Metallic Gallium as a Photocatalyst for CO ₂ Reduction with Water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 18876 ~ 18880
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c02088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Muneaki, Kuwabara Akihide, Yoshida Tomoko	4. 巻 6
2. 論文標題 Influence of Ag Clusters on the Electronic Structures of --Ga2O3 Photocatalyst Surfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 33701 ~ 33707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c04730	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kitajima Daiki, Yamamoto Muneaki, Tanabe Tetsuo, Yoshida Tomoko	4. 巻 375
2. 論文標題 Real time measurements of UV-vis diffuse reflectance of silver nanoparticles on gallium oxide photocatalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 501 ~ 505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2020.04.063	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計8件(うち招待講演 2件/うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Tomomi Aoki, Ryota Ito, Kenta Sonoda, Masato Akatsuka, Muneaki Yamamoto, Tetsuo Tanabe, Tomoko Yoshida
2. 発表標題 Improvement of photocatalytic activity of Ga2O3 by applying high energy ball milling
3. 学会等名 The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Itsuki Tanaka, Tomoko Yoshida, Masanobu Higashi
2. 発表標題 Fabrication of metal sulfide photoanodes for CO2 reduction under visible light
3. 学会等名 The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Muneaki Yamamoto, Yuma Kato, Tetsuo Tanabe, Tomoko Yoshida
2. 発表標題 Application of nitrogen doping to the fabrication of visible light response metal oxide photocatalysts
3. 学会等名 International Conference on Mixed-Anion Compounds (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoko Yoshida, Akiyo Ozawa, Tetsuo Tanabe, Shinya Yagi, Muneaki Yamamoto
2. 発表標題 Application of soft X-ray spectroscopy to chemical state analysis of nitrogendoped TiO ₂ photocatalyst
3. 学会等名 The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoko Yoshida, Masato Akatsuka, Ryota Ito, Kokoro Yoshioka, TetsuoTanabe, Muneaki Yamamoto
2. 発表標題 Surface modification effects of gallium oxide photocatalyst for carbon dioxide reduction
3. 学会等名 The international Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Itsuki Tanaka, Tomoko Yoshida, Masanobu Higashi
2. 発表標題 Fabrication of CdS photoanodes for CO ₂ reduction under visible light
3. 学会等名 13th International Symposium on Atomic level characterizations for New Materials and Devices '21 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoko Aoki, Muneaki Yamamoto, Tetsuo Tanabe, Tomoko Yoshida
2. 発表標題 Structural modification of -Ga2O3 to improve the photocatalytic activity for CO2 reduction
3. 学会等名 13th International Symposium on Atomic level characterizations for New Materials and Devices '21 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Muneaki Yamamoto, Tetsuo Tanabe, Shinya Yagi, Tomoko Yoshida
2. 発表標題 Chemical state analysis of Ag loaded Ga2O3 as a CO2 reduction photocatalyst
3. 学会等名 13th International Symposium on Atomic level characterizations for New Materials and Devices '21 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 山本宗昭, 吉田朋子	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 558
3. 書名 金属ナノ粒子、微粒子の合成、調製と最新応用技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山本 宗昭 (Yamamoto Muneaki) (50823712)	大阪公立大学・人工光合成研究センター・特任助教 (24405)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------