

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18269

研究課題名(和文)合金ナノ粒子の光学特性制御と可視光光触媒反応

研究課題名(英文)Control of Surface Plasmon Resonance of metal alloy nanoparticles for Photoinduced Reactions under Visible-Light Irradiation

研究代表者

田中 淳皓(TANAKA, Atsuhiko)

近畿大学・理工学部・助教

研究者番号：50748390

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：可視光に応答する光触媒の合成に関する研究が精力的に行われている。これまで、申請者らは、Auナノ粒子の表面プラズモン共鳴(SPR)を利用した光触媒反応を実施した。本研究ではAuに対し、異種元素(AgやCu)を複合することで光学特性制御および応答波長制御を検討した。550 nm付近に吸収トップを示すAu粒子に対し、Agを導入することで短波長化、Cuを導入することで長波長化が起こり、それぞれ420 nm、620 nmまで光学特性が変化した。また、それぞれの材料が有機化合物の無機化反応や有機化合物の選択酸化反応に活性を示した。

研究成果の概要(英文)：Many efforts have been devoted to synthesis of photocatalysts that respond to visible light. In previous study, Au nanoparticles supported on metal oxide have been applied as a new type of photocatalysts responding to visible light. we found that action spectra in photocatalytic reactions over Au/metal oxide were in good agreement with their absorption spectra, which suggested that photocatalytic reactions were induced by photoabsorption due to surface plasmon resonance (SPR) of the supported Au nanoparticles. In this study, we examined control of absorption due to SPR by modification of Au nanoparticles supported on metal oxide with Ag and Cu. These samples were active for mineralization of formic acid and selective oxidation of alcohols to carbonyl compounds under visible-light irradiation and exhibited the best performance when irradiated by light overlapping with their SPR.

研究分野：工学

キーワード：金属ナノ粒子 表面プラズモン共鳴 光触媒 可視光 金属酸化物

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究に関連する国内・国外の研究動向

酸化チタン (TiO₂) などの半導体粒子に光を照射すると、電子と正孔が生成し、それぞれ、還元反応、酸化反応が進行する。1990 年台より、TiO₂ などの光触媒作用を利用して、環境汚染物質などを分解・無害化する研究が精力的に行われてきた。また、近年では、太陽光を有効利用するために、可視光に応答する光触媒材料の研究が実施され、一部は実用化されている。可視光応答型光触媒はいくつかタイプに分類できる。

タイプ 1 (ドープ型): 窒素ドープ TiO₂, イオウドープ TiO₂, クロムドープ TiO₂ など

タイプ 2 (バンドギャップ励起型): 白金担持酸化タングステン, 銅担持酸化タングステン など

タイプ 3 (界面電荷移動型): 銅イオン担持 TiO₂, クロムイオン担持 TiO₂ など

タイプ 4 (無機増感剤修飾型): ロジウムイオン修飾 TiO₂, 白金錯体修飾 TiO₂ など

Tatsuma らは、TiO₂ 粉末を固定化した電極に金 (Au) ナノ粒子を担持すると、可視光照射下において光電流が得られることを見いだした (*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7632 (2005)). また、Ohtani らは、可視光照射下、Au 担持 TiO₂ (Au/TiO₂) によりアルコールのケトンへの酸化反応が進行することを報告している (*Chem. Commun.*, 2009, 241). これらは、Au ナノ粒子の表面プラズモン共鳴 (SPR: Surface Plasmon Resonance) により誘起される新しいタイプの光触媒であるとみることができている。

我々は、Au 担持酸化セリウム (Au/CeO₂) が、緑色光 (約 550 nm) 照射下における有機酸の完全分解反応に高い活性を示すことを見いだした (*Chem. Commun.*, **46**, 1287 (2010)). これは、Au ナノ粒子の SPR を利用し、可視光、しかも、緑色光で有機化合物を無機化した初めての報告である。Au/CeO₂ は特異な酸化特性を示し、緑色光照射下、ベンジルアルコールを定量的にベンズアルデヒドへと変換し (*Chem. Commun.*, **47**, 10446 (2011)), また、易酸化性であるアミノ基をもつベンジルアルコールを定量的にアミノベンズアルデヒドへと変換することを見いだした (*J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14526 (2012)). 強い SPR 吸収を示す Au/CeO₂ の設計・合成に関する知見を Au/TiO₂ の合成に展開して、Au コロイド光電着法を開発し、非常に高活性な Au/TiO₂ の合成に成功した (*Langmuir*, **28**, 13105 (2012)). さらに、SPR 型 Au/TiO₂ 光触媒の機能化 (functionalization) をめざし、光析出法と Au コロイド光電着法を組み合わせることにより、助触媒 (M) と Au を個別に担持した Au/TiO₂-M の調製に成功し、これが、可視光照射下における水素生成 (M: Pt, *ACS Catal.*, **3**, 79 (2013)), 酸素生成 (M: Pt, *ACS Catal.*, **3**, 1886 (2013)) やニトロベンゼンのアニリンへの変換 (M: Ag, *Chem. Commun.*, **49**, 2551 (2013)) において、M 未担持 Au/TiO₂ 比べ、

著しく高い活性を示すことを見いだした。

2. 研究の目的

以下の 2 点を明確にすることを目的とした。

(1) Au と異種金属合金ナノ粒子担持材料の光応答性の制御 (短波長化, 長波長化) の可能性: Au と異種金属 (Ag もしくは Cu) を合金化することで光応答性の制御を行う。

(2) Au と異種金属合金ナノ粒子担持材料の光触媒反応性 (酸化還元特性, 選択性) の精密制御の可能性: 合金化することにより, Au 粒子単独では起こらない化学反応を起こす可能性について調査する。

3. 研究の方法

(1) 金属源の種類, 還元剤, 反応温度, 各種濃度, 還元方法などの条件が金属ナノ粒子の粒径や形状におよぼす影響を検討し, その合成法の確立を目指した。材料の評価には, 可視紫外分光計, 透過型電子顕微鏡, X 線香電子分光法などを用いた。

(2) 2 種類の金属限を用いて, 複合粒子 (合金型, コア-シェル型など) を金属酸化物表面に固定化することを目指した。

(3) 可視光照射下, 有機化合物の無機化反応や選択酸化反応等を検討した。

4. 研究成果

(1) コア-シェル型粒子の創製と光学特性の変化: 固定化された Au ナノ粒子が 550 nm 付近に吸収を示すことは広く知られている。SPR による吸収が可視光領域に存在する金属として Au 以外に Ag や Cu があり, それぞれ 450 nm と 600 nm 付近に吸収トップを示す。太陽光スペクトルは可視光 (400 nm から 850 nm) 領域に幅広く存在し, すべての領域を効率よく利用できる技術が求められる。我々は Au よりも短波長側および長波長側に SPR 吸収を示す Ag および Cu を第 2 成分として添加することによる Au/SnO₂ の短波長光および長波長光の応答化に成功した (Fig. 1)。

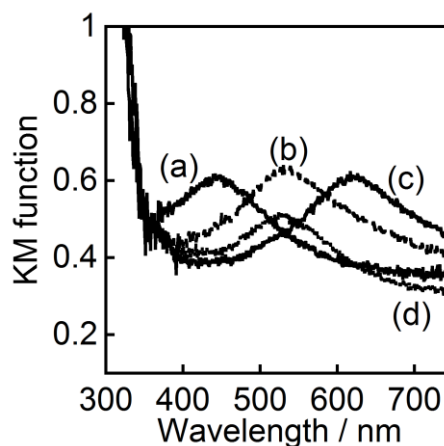


Fig. 1 Absorption spectra of a) Ag(0.8)-Au(0.2)/SnO₂, b) Au(1.0)/SnO₂, c) Cu(0.8)-Au(0.2)/SnO₂, and d) Au(0.2)/SnO₂.

また、第 2 成分として添加した Ag および Cu

の担持量に対して、吸収トップの波長と、その吸収の強さをプロットした結果を Fig. 2 に示した。この結果より、Ag および Cu の添加量を上昇させることで、添加量にともない吸収トップが短波長化および長波長化することがわかった。さらに、Ag および Cu のどちらも添加量を上昇させることで吸収量が高くなった。これらの結果より、第 2 成分として導入した元素が吸収の波長および強さに影響することがわかった。各種 LED 照射下、それぞれの光触媒材料を用いたギ酸の無機化反応を行った結果を Fig. 3 に示す。それぞれの材料の吸収波長に適した光を照射することで、いずれの光触媒も最も高い活性を示し、適した応答波長が存在することが明らかとなった。

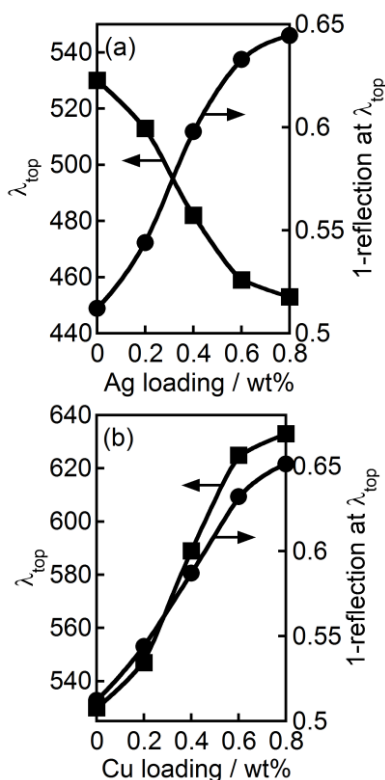


Fig. 2 Influence of a) Ag loading X and b) Cu loading Y on Au(0.2)/SnO₂ on the top of the wavelength due to SPR λ_{top} and one-reflection photoabsorption at λ_{top} .

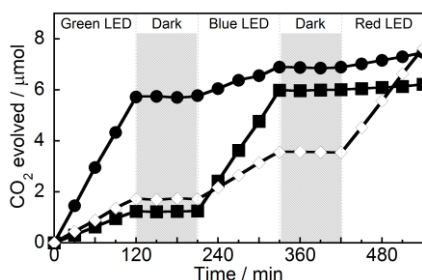


Fig. 3 Time courses of evolution of CO₂ from formic acid in aqueous suspensions of Au(1.0)/SnO₂ (circles), Ag(0.8)-Au(0.2)/SnO₂ (squares), and Cu(0.8)-Au(0.2)/SnO₂ (diamonds) under irradiation with visible light from green, blue, and red LEDs (1.7 mWcm⁻²).

(2) 有機化合物の選択酸化反応：アルコールの酸化反応は医薬・香料中間体として有用なアルデヒドおよびケトンなどのカルボニル化合物を合成する反応として重要である。従来のアルコールの酸化反応では、酸化剤として有害な重金属試薬が使用されており、反応簿に副生する廃液の環境負荷が高い。本研究では、Ag-Au/SnO₂, Au/SnO₂ および Cu-Au/SnO₂ を用いたベンジルアルコールのベンズアルデヒドへの選択酸化反応を検討した。コア-シェル型の 2 成分系粒子を金属酸化物上に作製するため、多段階光析出法 (MS : Multi-Step Photodeposition) を用いた。MS 法は紫外光を照射しながら金属源水溶液を多段階で注入する方法である。この方法では、後から添加する金属源が先に生成した粒子状に析出する。この方法を用いて作製した Ag-Au/SnO₂, Au/SnO₂ および Cu-Au/SnO₂ を用いた、O₂ 雰囲気、各種 LED 照射下におけるベンジルアルコールのベンズアルデヒドへの酸化反応の結果を Fig. 4 に示した。また、各種アルコールを用いた選択酸化反応の結果を Table 1 に示す。この結果より、我々が作製した試料はベンジルアルコールだけでなく、直鎖のアルコールおよび、その他の芳香族アルコールの選択酸化反応に活性を示した。

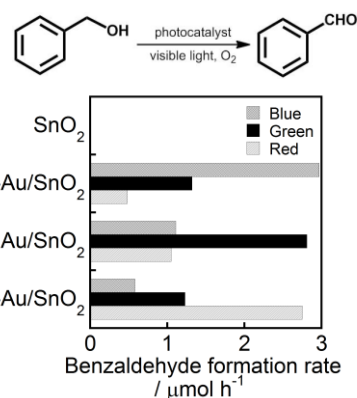


Fig. 4 Rates of formation of benzaldehyde from benzyl alcohol in aqueous suspensions of SnO₂, Ag(0.8)-Au(0.2)/SnO₂, Au(1.0)/SnO₂, and Cu(0.8)-Au(0.2)/SnO₂ under irradiation with visible light from green, blue, and red LEDs.

Table 1. Oxidation of various alcohols in aqueous suspensions of Ag(0.8)-Au(0.2)/SnO₂ (Ag-Au), Au(1.0)/SnO₂ (Au), and Cu(0.8)-Au(0.2)/SnO₂ (Cu-Au) under irradiation with visible light from blue, green, and red LEDs in the presence of O₂.^[a]

Photocatalyst	Substrate	Product	LED	t [h]	Conv. ^[b] [%]	Sel. ^[b] [%]
Ag-Au	<chem>CC(O)CC</chem>	<chem>CC(=O)CC</chem>	blue	32	32	>99
Au	<chem>CC(O)CC</chem>	<chem>CC(=O)CC</chem>	green	32	38	>99
Cu-Au	<chem>CC(O)CC</chem>	<chem>CC(=O)CC</chem>	red	32	42	>99
Ag-Au	<chem>C1CCC(CC1)O</chem>	<chem>C1CCC(CC1)=O</chem>	blue	30	42	>99
Au	<chem>C1CCC(CC1)O</chem>	<chem>C1CCC(CC1)=O</chem>	green	30	51	>99
Cu-Au	<chem>C1CCC(CC1)O</chem>	<chem>C1CCC(CC1)=O</chem>	red	30	38	>99
Ag-Au	<chem>CC(O)C1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC(=O)C1=CC=CC=C1</chem>	blue	48	32	>99
Au	<chem>CC(O)C1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC(=O)C1=CC=CC=C1</chem>	green	48	34	>99
Cu-Au	<chem>CC(O)C1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC(=O)C1=CC=CC=C1</chem>	red	48	29	>99
Ag-Au	<chem>C1=CC=CC=C1CO</chem>	<chem>C1=CC=CC=C1C=O</chem>	blue	68	19	>99
Au	<chem>C1=CC=CC=C1CO</chem>	<chem>C1=CC=CC=C1C=O</chem>	green	68	25	>99
Cu-Au	<chem>C1=CC=CC=C1CO</chem>	<chem>C1=CC=CC=C1C=O</chem>	red	68	18	>99

[a] Photocatalyst: 50 mg, substrate: 50 μmol, water: 5 cm³, O₂: 1 atm, light intensity: 1.7 mWcm⁻². [b] Determined by GC with an internal standard. Conv.: conversion, Sel.: selectivity.

金属を担持していない SnO₂ ではいずれの LED 光を照射した場合も活性を示さなかった。Ag-Au/SnO₂, Au/SnO₂ および Cu-Au/SnO₂ を用いた場合、それぞれ青色、緑色、赤色の LED 光照射下で最も活性が高くなった。さらに、これらの光触媒を用いたアクションスペクトルを測定した結果を Fig. 5 に示す。この結果より、アクションスペクトルがそれぞれの吸収スペクトルと似た傾向を示しているため、これらの光触媒は SPR に誘起された光触媒であることが明らかとなった。

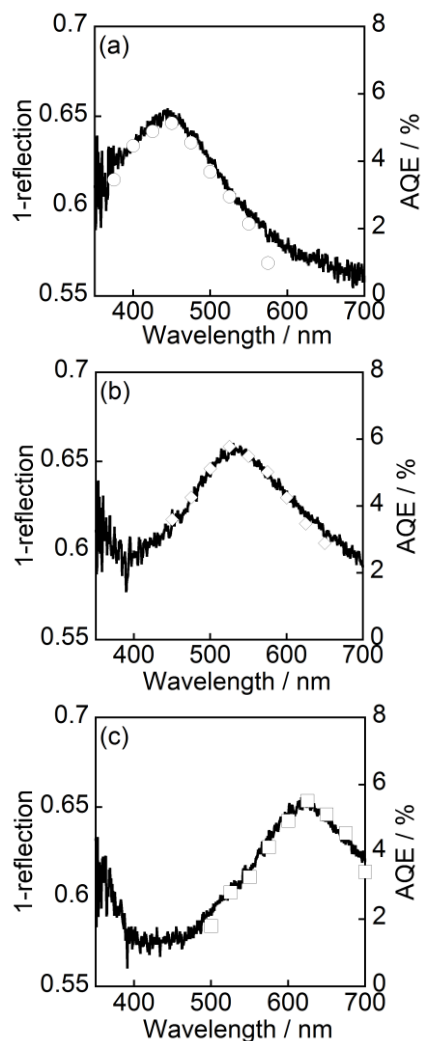


Fig. 5 Absorption spectra measured with barium sulfate as a reference (left axis) and action spectra (circles, right axis). a) Ag(0.8)-Au(0.2)/SnO₂, b) Au(1.0)/SnO₂, and c) Cu(0.8)-Au(0.2)/SnO₂.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① M. Fukui, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Visible light-induced heterogeneous Meerwein-Ponndorf-Verley-

type reduction of an aldehyde group over an organically modified titanium dioxide photocatalyst, *Chem. Commun.*, 査読有, **53**, 4215 (2017).

DOI: 10.1039/c7cc00645d

- ② M. Fukui, H. Kouda, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Heterogeneous Meerwein-Ponndorf-Verley-type Reduction of Aromatic Aldehydes Having Other Reducible Functional Groups over a TiO₂ Photocatalyst, *Chem. Select*, 査読有, **2**, 2293 (2017).

DOI: 10.1002/slct.201602018

- ③ A. Tanaka, K. Teramura, S. Hosokawa, H. Kominami, T. Tanaka, Visible light-induced water splitting in an aqueous suspension of a plasmonic Au/TiO₂ photocatalyst with metal co-catalysts, *Chem. Sci.*, 査読有, **8**, 2574 (2017).

DOI: 10.1039/c6sc05135a

- ④ M. Fukui, A. Tanaka, K. Hashimoto H. Kominami, Meerwein-Ponndorf-Verley-type reduction over a metal-free TiO₂ photocatalyst in alcohol: Chemoselective hydrogenation of chlorobenzaldehyde to chlorobenzyl alcohol, *Chem. Lett.*, 査読有, **45**, 985 (2016).

DOI: 10.1246/cl.160476

- ⑤ A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Control of surface plasmon resonance of Au/SnO₂ by modification with Ag and Cu for photoinduced reactions under irradiation of visible light in a wide range, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **22**, 4592 (2016).

DOI: 10.1002/chem.201504606

- ⑥ S. Kitano, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Metal ion-modified TiO₂ photocatalysts having controllable oxidative performance under irradiation of visible light, *Appl. Catal. A*, 査読有, **521**, 202 (2016).

DOI: 10.1016/j.apcata.2015.10.045

[学会発表] (計 23 件)

- ① 八木稜祐, 田中淳皓, 橋本圭司, 古南 博, アスペクト比を変えた Au ナノロッドの安定固定化とそのプラズモニック光触媒作用の評価, 第 119 回触媒討論会, 2017 年 3 月 22 日, 首都大学東京 (東京都八王子市)
- ② 岡林浩希, 田中淳皓, 橋本圭司, 古南 博, 銅プラズモニック光触媒による選択的酸化反応, 日本化学会第 97 春季年会,

2017年3月16日, 慶應大学 (神奈川県横浜市)

- ③ 永井 巧, 田中淳皓, 橋本圭司, 古南 博, 銀プラズモニック光触媒を用いるアルコールの選択酸化反応, 日本化学会第97春季年会, 2017年3月16日, 慶應大学 (神奈川県横浜市)
- ④ 八木稜祐, 田中淳皓, 橋本圭司, 古南 博, 赤色光に応答するプラズモニック光触媒の合成と評価, 日本エネルギー学会関西支部 第61回研究発表会, 2016年12月9日, 京都大学 (京都府京都市)
- ⑤ 西島隆太, 田中淳皓, 橋本圭司, 古南 博, 金-酸化チタンのキャラクタリゼーションとプラズモニック光触媒特性の評価, 第26回キャラクタリゼーション講習会, 2016年12月6日, 大阪工業大学 (大阪府大阪市)
- ⑦ 八木稜祐, 田中淳皓, 橋本圭司, 古南 博, 金ナノロッド-酸化チタンのキャラクタリゼーションとプラズモニック光触媒特性の評価, 第26回キャラクタリゼーション講習会, 2016年12月6日, 大阪工業大学 (大阪府大阪市)
- ⑧ 八木稜祐, 田中淳皓, 橋本圭司, 古南 博, 赤色光照射下における金ナノロッドを用いたプラズモニック光触媒反応, 第9回触媒表面化学研究発表会, 2016年10月28日, 関西大学 (大阪府豊中市)
- ⑨ 八木稜祐, 田中淳皓, 橋本圭司, 古南 博, 金ナノロッドプラズモニック光触媒によるアルコール酸化, 第118回触媒討論会, 2016年9月23日, 岩手大学 (岩手県岩手市)
- ⑩ 田中淳皓, 橋本圭司, 古南 博, 可視光照射下における金ナノ粒子修飾酸化チタン(IV)光触媒によるスチレンの選択酸化反応, 第118回触媒討論会, 2016年9月23日, 岩手大学 (岩手県岩手市)
- ⑪ A. Tanaka, H. Kominami, Photocatalytic hydrogen formation by Pt/Au/WO₃ under visible light, Pacifichem 2015, 2015年12月23日, Hawai (USA)
- ⑫ 田中淳皓, 金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に誘起された光触媒反応 (依頼講演), 第116回触媒討論会, 2015年9月17日, 三重大学 (三重県津市)
- ⑬ 田中淳皓, 古南 博, 表面プラズモン共鳴に誘起された光触媒反応における金粒径の影響, 第34回光がかかわる触媒

化学シンポジウム, 2015年6月18日, 東京工業大学 (東京都目黒区)

[その他]
ホームページ
<http://www.apch.kindai.ac.jp/surface-folder/surface-index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 淳皓 (TANAKA, Atsuhiko)

近畿大学・理工学部・助教

研究者番号: 50748390