

令和 3 年 4 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01779

研究課題名(和文)可視光有機合成を実現する金属ナノ粒子/半導体ヘテロ相界面光触媒

研究課題名(英文)Photocatalytic organic synthesis on metal nanoparticles/semiconductor heterojunction

研究代表者

平井 隆之(Hirai, Takayuki)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授

研究者番号：80208800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属ナノ粒子/半導体ヘテロ相界面光触媒により、ナノ粒子のプラズモン光吸収に基づいて光触媒反応を進行させ、可視光を有機合成に利用する新技術の開発に取り組んだ。強接合ヘテロ相界面触媒の開発に基づいて、ホットエレクトロンを高効率で生成させるとともに、ナノ粒子表面に酸化サイトおよび還元サイトを形成させ、アルコールの酸素酸化および芳香族ハロゲン類からの脱ハロゲン反応などの高難度反応を可視光照射下で進行させる新光触媒を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で行った金属ナノ粒子/半導体間のヘテロ相界面の緻密設計により選択的な物質変換を実現する試みは国内外でも全く見られない。さらに、ヘテロ相界面への酸化および還元サイトの導入により新たな物質変換を導き出す点は、これまでに試みられたことのない極めて新規性の高い先駆的な研究と言える。また、金属ナノ粒子上への活性点の創出により高次の触媒機能を制御し、高難度の有機合成を達成する試みはこれまでに見出されたことのない新しい触媒機能の発現を導き出す重要な研究と言える。これらの研究成果は、触媒材料の創製に対する新しい考え方を導くだけでなく、材料化学分野へ幅広く波及するはずである。

研究成果の概要(英文)：In this study, we worked on the development of a new technology that uses visible light for organic synthesis by advancing the photocatalytic reaction based on the plasmon light absorption of nanoparticles using a metal nanoparticles / semiconductor heterojunction interfacial photocatalyst. Based on the development of a strongly bonded heterojunction interface catalyst, hot electrons are generated with high efficiency, oxidation sites and reduction sites are formed on the surface of nanoparticles, oxygen oxidation of alcohol and dehalogenation reaction from aromatic halogens, etc. We have developed a new photocatalyst that allows the high-difficulty reaction of the above to proceed under visible light irradiation.

研究分野：光化学・光触媒化学

キーワード：金属ナノ粒子 半導体 光触媒 プラズモン 可視光 電子注入 ファインケミカル 相界面

1. 研究開始当初の背景

光を駆動力とする物質変換法の開発は、最も注目されている課題の一つである。半導体光触媒は、回収・再利用が簡単であり、光駆動型の物質変換を実現する上で「鍵」となる材料である。半導体光触媒に対する大きな課題の一つは、可視光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) を十分に反応に利用できないことである。金属ナノ粒子/半導体ヘテロ接合からなる光触媒系は、金属ナノ粒子の幅広い可視光吸収 (400–800 nm) に基づく高エネルギー電子 (ホットエレクトロン) の生成にもとづく酸化・還元反応が進行するため、可視光応答型光触媒への展開が大きな注目を集めている。これらの研究では、Au ナノ粒子のバンド内遷移に基づくホットエレクトロン生成を中心として研究が盛んに行われているが、電荷分離の効率は低く、新たな光触媒開発が重要な課題であった。

我々の研究グループでは、これまで、金属ナノ粒子/半導体酸化物からなるヘテロ接合系への可視光照射により、金属ナノ粒子のバンド内あるいはバンド間遷移に基づき、触媒反応を効率よく進める方法について研究を進めてきた。特に、Au または Pt ナノ粒子を TiO_2 に担持した触媒 (Au/TiO_2 , Pt/TiO_2) の場合、金属ナノ粒子の光励起により生成したホットエレクトロンが TiO_2 へ注入されることにより電荷分離し、酸化・還元反応を進行させることを見出している。また、最近では、Pt ナノ粒子をタンタル酸化物に固定化した $\text{Pt}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 触媒が、光量子収率 25% (at 550 nm) の極めて高い効率で可視光酸素酸化反応を進めることを明らかにした。これは、Pt と Ta_2O_5 の強い接合により、Pt が極めて高い電子密度を持ち、Pt のバンド間遷移によるホットエレクトロンの生成が促進されるためである。そのため、ホットエレクトロンが効率よく酸素を活性化し、著しく酸素酸化反応を促進させる (図 1)。

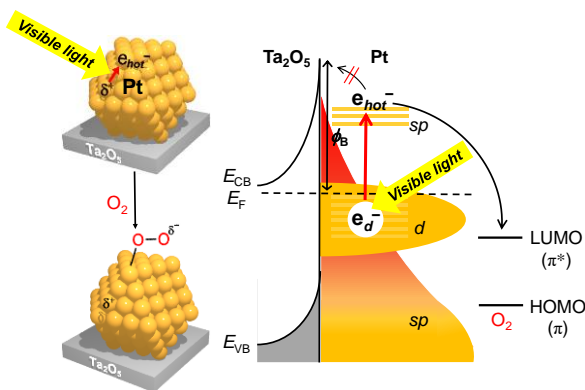


図 1 Pt/ Ta_2O_5 触媒への可視光照射による酸素酸化反応メカニズム

2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ粒子/半導体ヘテロ相界面光触媒により、ナノ粒子のプラズモン光吸収に基づいて光触媒反応を効率よく進行させ、可視光を有機合成に利用する新技術の開発に取り組んだ。強接合ヘテロ相界面触媒の開発に基づいて、ホットエレクトロンを高効率で生成させるとともに、ナノ粒子表面に酸化サイトおよび還元サイトを形成させ、アルコールの酸素酸化および芳香族ハロゲン類からの脱ハロゲン反応などの高難度反応を可視光照射下で進行させる新光触媒の開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

2018 年度は、上述の $\text{Pt}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 反応系に関する研究を進め、可視光照射により Pt 上に生成したホットエレクトロンをプロトンの還元を利用した。Pt-Pd 合金ナノ粒子を担持した $\text{PtPd}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 触媒を作成し、本触媒がアルコールを水素源とする芳香族ハライドの脱ハロゲン反応を可視光照射下で効率よく進めることを明らかにした。種々の分光分析により合金ナノ粒子上では、脱ハロゲンの活性種となるヒドリド種が可視光照射下で効率よく生成することが高活性の要因であることを見出した。

2019・2020 年度は、強接合ヘテロ相界面触媒の開発に取り組んだ。Au/ TiO_2 系における Au ナノ粒子から TiO_2 へのホットエレクトロンの注入を促進するため、ルイス酸性の 5 価の Nb^{5+} 酸化物を Au- TiO_2 界面にドーブした $\text{Au}/\text{Nb}^{5+}/\text{TiO}_2$ 光触媒を合成した。本触媒は可視光照射下で、非常に高い効率でアルコールの酸素酸化反応を進めることを見出した。本触媒の高活性の発現は、Au ナノ粒子上で生成したホットエレクトロンが、Au- TiO_2 間の電子移動を阻害するショットキーバリアを通り抜ける「量子トンネル効果」により効率よく注入されることによる。Au/ $\text{Nb}^{5+}/\text{TiO}_2$ では、Au- TiO_2 界面に存在するルイス酸性の単核 Nb^{5+} 酸化物により、界面近傍の TiO_2 は強い正電荷を帯びる。この正電荷が Au ナノ粒子の負電荷を相殺することにより狭いショットキーバリアを形成し、量子トンネル効果による電子注入を促進することを種々の分光分析により明らかにした。

4. 研究成果

本成果報告では、PtPd/Ta₂O₅ 触媒による可視光照射下での脱ハロゲン反応について述べる。

Pt および Pd 前駆体を Ta₂O₅ 粒子に含浸担持させた後、水素還元することにより、合金ナノ粒子を担持した Pt_{1-x}Pd_x/Ta₂O₅ 触媒 [金属担持量 8.8 mol % ; $x = \text{Pd} / (\text{Pt} + \text{Pd})$] を調製した。TEM 観察により平均径 3.8 nm の金属ナノ粒子が高分散に担持されていることを確認した (図 2)。なお、TEM 観察により確認されるナノ粒子の(111)面の格子間隔は 0.226 nm であった。この間隔は、Pt(111) (JCPDS 04-0802, 0.227 nm) と Pd(111) (JCPDS 05-0681, 0.225 nm) の中間に位置している。また、ICP 測定により計算された触媒上の Pt:Pd 比は仕込みの Pt:Pd 比とほぼ一致しており、量論比通りの組成の合金ナノ粒子が形成していることが分かった。

脱ハロゲン反応は、*p*-クロロトルエン (0.1 mmol) と NaOH (0.3 mmol) を溶解させた 2-プロパノール (5 mL) に触媒 (20 mg) を懸濁させ、Ar 雰囲気下 (1 atm)、暗所条件下または Xe ランプにより光照射 ($\lambda > 450 \text{ nm}$, 298 K) しながら攪拌することにより行った。

p-クロロトルエンの脱ハロゲン反応を、暗所下および光照射下 ($\lambda > 450 \text{ nm}$) で行った場合のトルエン生成量を図 3 に示す。暗所下 (黒)、Pt₁/Ta₂O₅ 触媒により反応を行うと、10 μmol 程度のトルエンが生成するが、Pd を 30 % 合金化した Pt_{0.7}Pd_{0.3}/Ta₂O₅ 触媒では、約 40 μmol のトルエンが生成し、合金化により触媒活性が大きく向上した。一方、この合金触媒に対して可視光照射を行った場合 (橙) では、2 倍程度活性が向上した。一方、合金内の Pd 量を増加させた場合では、著しく活性は低下した。また、Pt および Pd ナノ粒子を合金化しない場合 (Pt_{0.7}+Pd_{0.3}/Ta₂O₅ 触媒) では、このような活性の向上は見られない。したがって、Pt と Pd の合金化が活性の向上に対して重要であることが分かる。

図 4 には、Pt_{0.7}Pd_{0.3}/Ta₂O₅ 触媒へ可視光照射を行った場合の各生成物の経時変化を示している。*p*-クロロトルエンの減少とともにアセトンおよびトルエンがほぼ定量的に生成する。その間、水素ガスは全く生成しない。一方、*p*-クロロトルエンが消失すると同時に水素ガスが生成し始める。したがって、2-プロパノールの酸化により脱離したプロトンは脱ハロゲン反応に優先的に使用されていることが分かる。

本反応は、アルコールの脱水素と芳香族ハライドの脱ハロゲンの二段階で進行する。各触媒によるアルコールの脱水素反応を行った場合のアセトン生成量

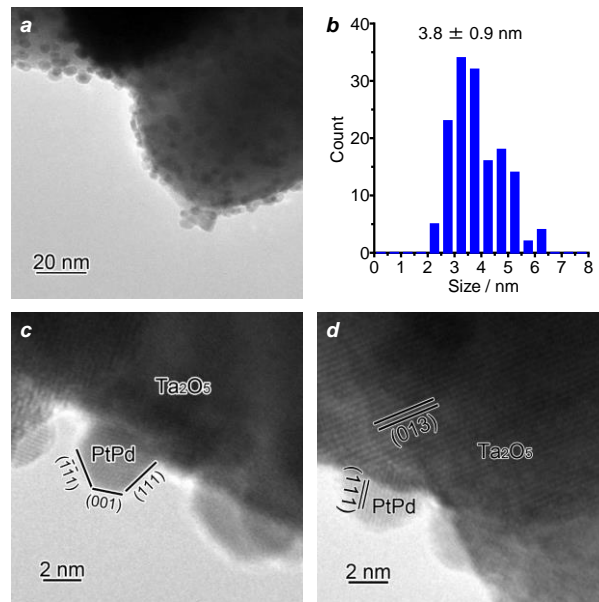


図 2 (a) Pt_{0.7}Pd_{0.3}/Ta₂O₅ 触媒の TEM 像、(b) ナノ粒子のサイズ分布、および (c, d) 高解像度イメージ

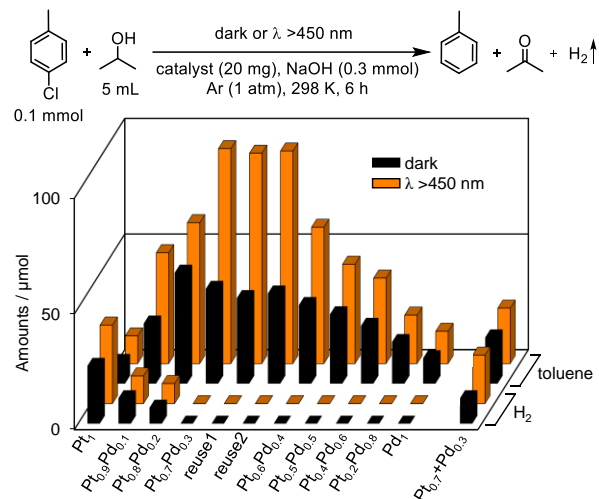


図 3 Pt_{1-x}Pd_x/Ta₂O₅ 触媒を用いた場合の暗所下および可視光照射下におけるトルエンおよび水素ガス生成量

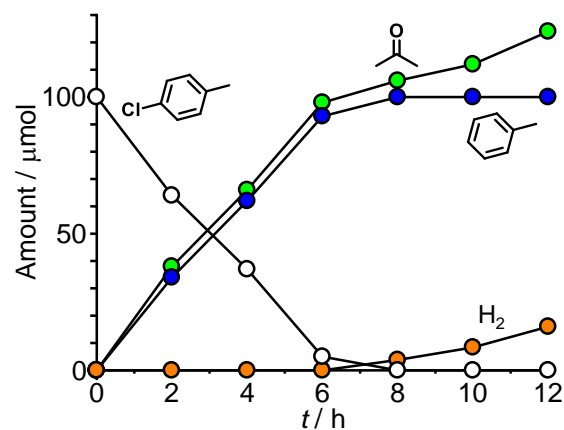


図 4 Pt_{1-x}Pd_x/Ta₂O₅ 触媒へ可視光を照射した場合のトルエンおよび水素生成量の経時変化

を調べた。Pt₁/Ta₂O₅では、60 μmol 程度のアセトンが生成するのに対し、Pdの合金化量が増加するにしたがい脱水素活性は低下し、Pd₁/Ta₂O₅では10 μmol程度のアセトンしか生成しない。したがって、合金内のPd量が増加すると、アルコールの脱水素が抑制されることが分かる。また、どの触媒でも、可視光下および暗所下での脱水素活性に差が見られないことから、アルコールの脱水素は暗所下で進行することが分かる。

Pt₁/Ta₂O₅は、アルコールの脱水素活性は高いが、脱ハロゲン活性は低い。これは、ホットエレクトロンのプロトン還元により生成した水素種が、脱ハロゲンに対して低活性であるためである。これはH₂存在下でのDRIFT測定により確認できる(図5)。H₂存在下でPt_{0.7}Pd_{0.3}/Ta₂O₅を測定すると、水素種(M-H)が確認される。光照射を行った場合には、水素種のピークが低波数側にシフトし、脱ハロゲンに高活性を示す、よりネガティブに帯電した水素種(ヒドリド種M-H)が生成する。すなわち、可視光照射により生成したホットエレクトロンによるH種の還元により、高活性なヒドリド種が生成し、脱ハロゲン反応を効率よく進行させることが分かる。

これらの結果から、本反応系における脱ハロゲン反応は図6のように進行すると考えられる。まず、暗所下でのアルコールの脱水素により水素種(M-H)が合金ナノ粒子上で生成する(a)。可視光照射によりナノ粒子上で生成したホットエレクトロンはM-H種を活性化することによりヒドリド種(M-H⁻)を生成する(d)。生成したヒドリド種が脱ハロゲン反応を効率よく進める(e)ことにより、芳香族ハライドの脱ハロゲン反応が進行する。

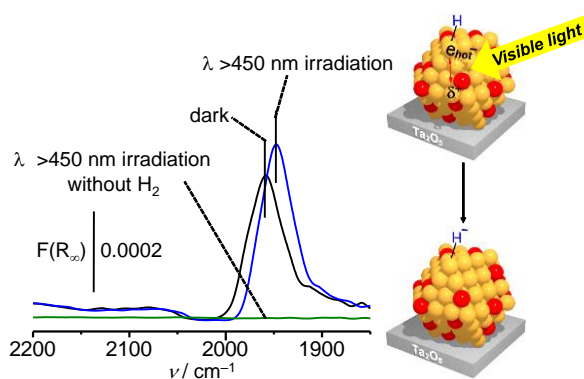


図5 Pt_{0.7}Pd_{0.3}/Ta₂O₅触媒を用いて、H₂の存在下、暗所下および光照射下で測定したDRIFTスペクトル

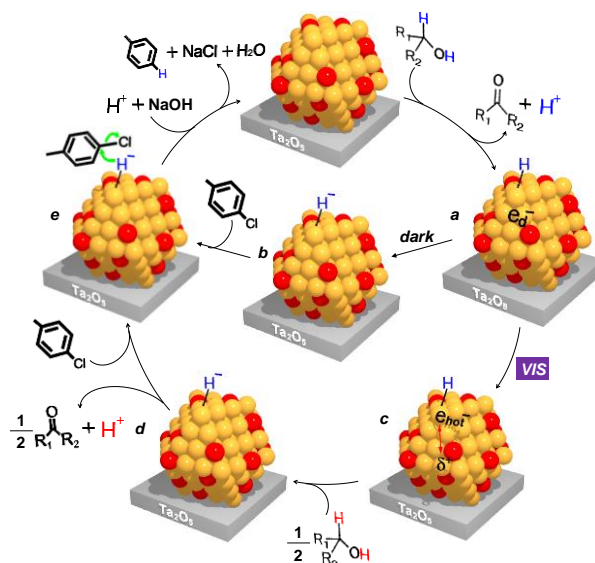


図6 PtPd/Ta₂O₅触媒を用いた場合の脱ハロゲンメカニズム

芳香族ハライドの脱ハロゲン反応が進行する。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Shiraishi Yasuhiro, Toi Shota, Ichikawa Satoshi, Hirai Takayuki	4. 巻 3
2. 論文標題 Photocatalytic NH ₃ Splitting on TiO ₂ Particles Decorated with Pt/Au Bimetallic Alloy Nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 1612 ~ 1620
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.9b02380	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 Yasuhiro Shiraishi, Jun Imai, Naoki Yasumoto, Hirokatsu Sakamoto, Shunsuke Tanaka, Satoshi Ichikawa, Takayuki Hirai	4. 巻 35
2. 論文標題 Doping of Nb ⁵⁺ Species at the Au-TiO ₂ Interface for Plasmonic Photocatalysis Enhancement	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b04075	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9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 戸井翔太、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 アンモニアからの光触媒の水素生成におけるPt-Au合金ナノ粒子助触媒の担持効果
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 萩 拓己、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 異なるpH条件で調製したレゾルシンノール-ホルムアルデヒド樹脂を光触媒とする過酸化水素生成
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上田祐輝、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 グラフェンナノ粒子を担持した窒化炭素光触媒による過酸化水素からの水素生成
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森山絢太、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 オキシ塩化鉄光触媒による硝酸からのアンモニア生成
3. 学会等名 第100日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤竜太、萩 拓己、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 光触媒型過酸化水素生成におけるレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂の調製条件の効果
3. 学会等名 第100日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 島華穂、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 金ナノ粒子担持塩化銀光触媒による塩化物イオン水溶液からの次亜塩素酸生成
3. 学会等名 第100日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今井 純、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 金ナノ粒子/二酸化チタンプラズモン光触媒の接合界面におけるニオブ種のドーブ効果
3. 学会等名 第99回日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸井翔太、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 Pt-Au合金ナノ粒子/二酸化チタン光触媒によるアンモニアからの水素生成
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千代聖道、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 リン化ニッケルナノ粒子を担持したホウ素ドーブ窒化炭素光触媒による水と窒素からのアンモニア合成
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学太陽エネルギー化学研究センター平井研究室
<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/hirailab/home.html>

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	白石 康浩 (Shiraishi Yasuhiro) (70343259)	大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・准教授 (14401)	

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
---------	---------