

平成22年 5月12日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760525  
 研究課題名(和文) 超音波によるコア/シェル型ナノ粒子担持光触媒の調製と触媒機構の解析  
 研究課題名(英文) Sonochemical preparation of photocatalyst supporting core-shell structured nanoparticles and the analysis on their catalytic mechanism  
 研究代表者  
 水越 克彰 (MIZUKOSHI YOSHITERU)  
 東北大学・金属材料研究所・助教  
 研究者番号：60342523

## 研究成果の概要(和文)：

ユニークな超音波還元法によって、金およびパラジウム、2種類の金属より構成されるナノ粒子を二酸化チタンの表面に固定化させた光触媒を作製することができた。表面に固定化したナノ粒子の金属組成が同じであってもその構造、つまり各粒子内における構成金属の分布によって光触媒活性が異なることが分かった。金属ナノ粒子を2元化し、さらにその内部の構造を作りこむことによって、構成金属を単独で用いるよりも優れた性能を発現する光触媒が得られることが確認できた。

## 研究成果の概要(英文)：

Bimetallic nanoparticles consisting of gold and palladium were successfully immobilized on titanium dioxide surface by unique sonochemical reduction method. The photocatalytic activities depended on the inner structure of the immobilized bimetallic particles, in other words, the distribution of the constituent metals in each particle, even with same components. Alloying two or more metals and designing their inner structure were found to provide superior catalyst to the constituent metals.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒機能解析

キーワード：ナノ粒子、超音波、合金化、光触媒

## 1. 研究開始当初の背景

二酸化チタンに代表される光触媒は、紫外線や可視光線を吸収することで触媒内に発生する電子と正孔を化学反応に利用しており、藤嶋らによって報告されて以来、抗菌や防汚等において実用化が進んでいる。しかし、光エネルギーをより高い効率で利用するためには、発生した電子と正孔の再結合による失活を抑制する必要がある。再結合の抑制には、白金等の仕事関数の大きな貴金属をナノ粒子として光触媒表面に一樣に固定化し、発生した電子を捕捉することが有効である (Renewable & Sustainable Energy Review 11 (2007) 401)。

一方、近年触媒の分野において、コア/シェル型のナノ粒子が注目されつつある (例えば Science 311 (2006) 362)。コア/シェル型ナノ粒子のシェルの厚さは金属数原子層で、バルクはもちろん、通常の金属ナノ粒子とも異なった性質を持つことが期待できる。しかしコア/シェル型ナノ粒子を担持した光触媒については、Tada らの報告 (J.Phys.Chem.B 106 (2002) 8714) がある以外、ほとんど報告されていない。

## 2. 研究の目的

上述の背景を踏まえて、本研究では次の3点を主たる目的とした。

- (1)超音波によって得られた金・コア/パラジウム・シェル型ナノ粒子担持二酸化チタン光触媒を電子顕微鏡で観察し、貴金属のコア/シェル構造を確認する。
- (2)X線光電子分光法 (XPS) および紫外可視吸収スペクトル法 (UV-vis) によって得たスペクトルから金、パラジウム、チタンの電子構造を解析し、金属間の電子分布を明らかにし、光触媒の高機能メカニズムを提言する。
- (3)エタノール水溶液の分解による水素発生反応をモデルとして光触媒活性を評価し、各金属の電子構造と光触媒活性との相関を調べ、活性向上におけるコア/シェル型ナノ粒子を固定化した光触媒の優位性を証明する。

## 3. 研究の方法

- (1)コア/シェル型ナノ粒子の二酸化チタン表面への固定化を確認する。研究代表者ら

(J.Phys.Chem. B, 104 (2000) 6028)、あるいは Takatani ら (Reviews on Advanced Materials Science 5 (2003) 232) が報告している超音波還元法で、金・コア/パラジウム・シェル型ナノ粒子分散水溶液を調製し、そこに市販の二酸化チタン粉末 (Degussa P-25) を添加し、さらに超音波を照射してナノ粒子の二酸化チタン表面への固定化を試みる。一定照射時間ごとに試料をサンプリングし、固体を遠心分離等によって分離し、二酸化チタンに固定化された貴金属ならびに溶液中に残存する貴金属を定量し、貴金属ナノ粒子固定化の進行と生成物の組成を調べる。生成物の構造は既設の透過電子顕微鏡によって観察し、高角度散乱暗視野法 (HAADF-STEM) によって解析する。

- (2)光触媒を構成するチタン、金、パラジウム、酸素の電子構造を既設のXPSによって測定し、電子構造を調べる。また金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴吸収は、自身の電子密度に応じてシフトする (Henglein et al., J.Phys.Chem. 96 (1992) 10419) ことから、積分球を備えた既設の分光光度計によって光触媒分散溶液の UV-vis スペクトルを測定し、金のプラズモンのピーク位置から金・コアの電子密度をモニターする。XPS の結果とあわせて、金、パラジウム、二酸化チタンの間での電子の授受を把握する。

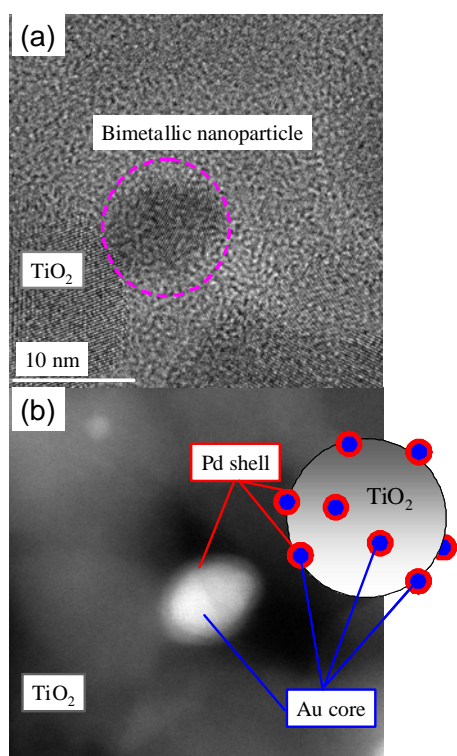
- (3)金・コア/パラジウム・シェル型ナノ粒子の他にも、パラジウム・コア/金・シェルからなる逆コア・シェル型ナノ粒子 (Henglein et al., J.Phys.Chem. B 104 (2000) 6684) や、個別に調製した金、パラジウムナノ粒子を二酸化チタンの表面に超音波で固定化し、固定化されたナノ粒子の組成ではなく粒子内部の構造が光触媒の電子構造や触媒活性に及ぼす影響を把握する。以上の実験を通して、電子捕捉剤としての金・コア/パラジウム・シェル型ナノ粒子の優位性を実証する。

- (4)モデル反応としてエタノール水溶液の分解による水素発生反応を用い、調製した光触媒の活性を評価する。光照射には既設の光源を用い、発生した水素は本申請で購入するガスクロマトグラフ (GC-TCD) によって定量する。上述した分光法で考察した光触媒の電子構造と光触媒活性との相関を調べ、コア/シェル型ナノ粒子固定化光触媒の優位性を確認する。評価結果は光触媒調製にフィードバックし、出発物質の濃度等、調製条件を吟

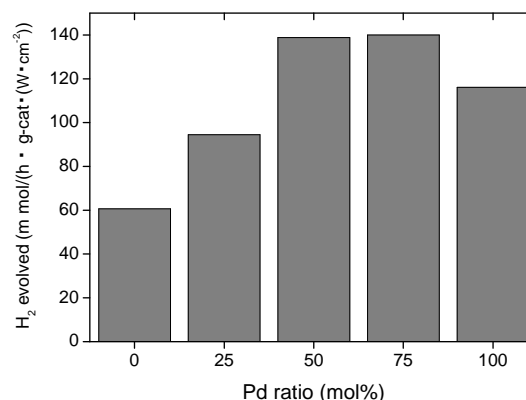
味することで固定化されるナノ粒子の構造（すなわち粒径やコア、シェルのサイズ）を制御し、更なる活性向上を目指す。以上の実験を通して、光触媒活性向上におけるコア/シェル型ナノ粒子固定化の有用性を実証する。

#### 4. 研究成果

(1) 透過型電子顕微鏡による観察から、金・コア/パラジウム・シェル型二元金属ナノ粒子の二酸化チタン表面への固定化が確認できた。図1に生成物の一例を示す。比色分析法によって、超音波による貴金属イオン還元過程では、金イオンがパラジウムイオンに先んじて還元されることが確認できているが、この順序が生成する粒子のコア/シェル構造に反映されたと考える。



(2) 二酸化チタン表面に固定化するコア/シェル粒子の金/パラジウムの組成を系統的に変化させた試料を調製し、光触媒活性の評価を行った。結果を図2に示した。なお金とパラジウムの総モル数はいずれの試料においても一定である。パラジウムは金よりも仕事関数が大きいため、二酸化チタンへの光照射で生じた電子をより効率的に捕捉することが知られる。しかし金と合金化すると、



パラジウム増加に応じて、光触媒活性は単調には増加せず、合金ナノ粒子におけるパラジウム組成が 75 mol%で最大活性を示した。このような「最適値」は、金・パラジウム合金ナノ粒子を通常の触媒として使用した際にも報告されており、その組成も今回得られた値に類似（パラジウムの割合が 75-80mol%）している点は興味深い。

この結果は、コア・シェル化によって金とパラジウム、さらには二酸化チタンとの間で、電子のやり取りが行われ、電子構造が変化していることを示唆する。

電子構造の変化は、二酸化チタンに固定する前のコア/シェル型粒子のスペクトルからも確認できる。コア/シェル化によって、コアとなる金の表面プラズモンピークがブルーシフトしたが、これはコアの電子密度が増加したことを示す。光励起された電子も同様に金・コアに捕捉され、その結果コア/シェル粒子担持二酸化チタンが高活性を示すと考えられる。

(3) 金・コア/パラジウム・シェル型粒子担持二酸化チタン(試料 A)の優位性を検証するために、貴金属の担持量ならびに金/パラジウム組成は同じで、構造の異なる試料を作製した。つまり、(B)金およびパラジウム粒子の混合物を二酸化チタンに固定した試料、さらに(A)を熱処理することで、固定化したナノ粒子内に金およびパラジウム原子が均一に分布する試料(C)を作製した。これら3つの試料を構成する元素の組成は本質的に同じ(金/パラジウム = 25/75 mol)であり、二酸化チタン表面に固定化した金とパラジウムの形態のみが異なる。

これら3つの試料の光触媒活性を評価したところ、紫外光(250-385 nm)を照射した際は試料(C)、可視光線(385-740 nm)の時は(A)が高活性を示した。照射する波長によらず、試

料(B)の活性は他の2つよりも低くなることが分かった(表)。すなわち、同組成でも助触媒として担持した貴金属粒子の構造によって、言い換えれば「表面へのくっつけ方によって」光触媒活性が全く異なることがわかった。特に可視光線照射下でコア/シェル粒子固定化試料が高活性を示したことは、太陽光や室内照明で光触媒を活用する光触媒の「可視光線応答性」を検討する上でも意義深いと考える。

Table. H<sub>2</sub> evolution by sonochemically modified photocatalysts

Sample	H <sub>2</sub> / mmol (h · g·cat (mW · cm <sup>2</sup> )) <sup>-1</sup>	
	UV <sup>a</sup>	VIS <sup>b</sup>
A	140.0	17.4
B	74.7	10.2
C	213.1	13.0

<sup>a</sup> 250 – 385 nm. <sup>b</sup> 385 – 740 nm.

(4) X線光電子分光法(XPS)ならびに拡散反射法による紫外可視分光スペクトルの測定より、合金ナノ粒子の担持による二酸化チタンのバンド構造の変化、あるいはバンドギャップの狭化が示唆され、これが可視光線照射時の活性発現に寄与していると考えられた。バンド構造の詳細は、計算によって今後とも検討を継続する必要がある。

(5) 以上より、2種類の金属を組み合わせて新規ナノ材料を作製する際には、その組み合わせ方をデザインあるいは制御することによって、それを構成する金属固有の性質とは異なる性質を発現することが分かった。この結果は、高価な貴金属と卑金属を、あるいは卑金属同士をコア/シェル化等の様式にて適宜組み合わせることによって、高活性な触媒を設計することが可能となることを示唆する。これらの研究成果は稀少な貴金属の消費の抑制に繋がり、いわゆる元素戦略においても、「複数元素組み合わせによる新触媒の構築」や「貴金属触媒の卑金属触媒への代替」において貢献可能と考える。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

(1) Y. Mizukoshi, K. Sato, T. J. Konno and N. Masahashi, "Dependence of Photocatalytic Activities upon the Structures of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles Immobilized on TiO<sub>2</sub> Surface", *Applied Catalysis B Environmenta*, 査読有, 94 巻, 2010, 248-253.

(2) Y. Mizukoshi, T. Shuto, N. Masahashi and S. Tanabe, "Preparation of biocompatible superparamagnetic magnetite nanoparticles by reverse precipitation method: Contribution of sonochemically generated oxidants", *Ultrasonics Sonochemistry*, 査読有, 16 巻, 2009, 525-531.

(3) A. Tominaga, Y. Mizukoshi, O. Nakagoe and S. Tanabe, "Preparation of Hydrogen Permeable Membrane Using Nanoparticles Electrophoresis Technique", *Topics in Catalysis*, 査読有, 52 巻, 2009, 860-864.

(4) Y. Mizukoshi, Y. Tsuru, A. Tominaga, S. Seino, N. Masahashi, S. Tanabe and T. A. Yamamoto, "Sonochemical immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of maghemite: Mechanism and morphological control of the products", *Ultrasonics Sonochemistry*, 査読有, 15 巻, 2008, 875-880.

(5) Y. Mizukoshi, K. Sato, T. J. Konno, N. Masahashi and S. Tanabe, "Magnetically Retrievable Palladium/Maghemite Nanocomposite Catalysts Prepared by Sonochemical Reduction Method", *Chemistry Letters*, 査読有, 37 巻, 2008, 922-923.

[学会発表] (計3件)

(1) Y. Mizukoshi, "Structural analyses of Au/Pd bimetallic nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> and their promotion effects for photocatalytic activities", ICCE2009 (12th EuChemS International Conference on Chemistry and the Environment), 2009年6月14-17日、ストックホルム大学(スウェーデン)

(2) 水越克彰, 「二酸化チタン光触媒に担持した金・パラジウム二元金属ナノ粒子の構造と助触媒効果」、日本化学会第89春季年会、2009年3月29日、日本大学理工学部船橋キャンパス

(3) 水越克彰, 「超音波によって担持したコア・シェル型金・パラジウム二元金属ナノ粒子の二酸化チタン光触媒活性に対する助触

媒効果」、第 17 回ソノケミストリー討論会、  
2008 年 12 月 6 日、電気通信大学

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://polar.imr.tohoku.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

水越 克彰 (MIZUKOSHI YOSHITERU)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60342523