

令和 6 年 5 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：2021～2023

課題番号：21H01707

研究課題名(和文) 塩水と空気から次亜塩素酸を合成する金属ナノ粒子/半導体相界面光触媒

研究課題名(英文) Metal nanoparticles/semiconductor photocatalysts for hypochlorous acid from salt water and air

研究代表者

平井 隆之(Hirai, Takayuki)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：80208800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：塩素含有半導体である塩化銀(AgCl)に、金(Au)粒子を担持したAu/AgCl触媒を合成した。Au粒子は局在プラズモン共鳴にもとづく可視光吸収により、ホットホールとホットエレクトロンを生成する。本触媒を塩水に懸濁させ、空気存在下で可視光を照射する新たな次亜塩素酸(HClO)合成が可能であることを見出した。可視光吸収によるAu粒子のプラズモン励起により生成したホットホールによりAgClの骨格塩素イオンが酸化されHClOを生成し、溶液中の塩素イオンが補填するメカニズムにより本反応が進行する。触媒合成、光触媒活性、メカニズムの解明を進め、本技術の人工光合成技術としての可能性を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ナノ粒子/含塩素半導体ヘテロ相界面反応場を利用して、可視光照射下、塩水と空気から高効率にHClOを合成することが可能であることを見出した。可視光照射下でHClOを合成する光触媒は初めての報告であり、プラズモン光触媒の開発と高活性化に向けた新たな方法論と言える。また、塩素含有半導体の自己酸化と塩素イオンの補填を基盤とした新たな触媒開発を先導する研究成果と言え、人工光合成研究を牽引するはずである。持続可能エネルギー(太陽光)により、入手容易な原料(塩水と空気)から殺菌剤・消毒剤(HClO)をオンサイトで合成する本成果は、クリーン社会実現に向けた学術的・社会的インパクトの大きな成果と言える。

研究成果の概要(英文)：We synthesized Au/AgCl catalysts, in which gold (Au) particles were supported on silver chloride (AgCl), a chlorine-containing semiconductor powder. Au particles absorb visible light due to the localized surface plasmon resonance and generate hot holes and hot electrons. We discovered that a new method for generating hypochlorous acid (HClO) is possible by sunlight irradiation of the catalyst suspended in chloride solutions under air atmosphere. We found that the reaction proceeds by a mechanism in which the lattice chloride ions of AgCl are oxidized by hot holes generated by plasmon-activated Au particles to produce HClO, and the eliminated lattice chloride ions are compensated from the solution. We evaluated the potential of the catalyst for artificial photosynthesis on the basis of catalyst synthesis, photocatalytic activity, and mechanisms.

研究分野：光化学・光触媒化学

キーワード：次亜塩素酸 金属ナノ粒子 含塩素半導体 光触媒 塩水 空気 太陽光 人工光合成

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

次亜塩素酸 (HClO) は、殺菌剤・漂白剤として不可欠な化学物質である。従来、HClO は、塩水 (Cl⁻を含む溶液) の電気分解により合成した Cl₂ ガスから製造されるため、膨大な電気エネルギーを必要とする。これに対して、光触媒反応では、Cl⁻の酸化 ($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$; 1.36 V vs. NHE) とそれに続く水分子との不均化反応 ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$)、および O₂ 分子の還元 ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; +1.23 V vs. NHE) により進行させることができるため、原理的には塩水と空気から太陽光エネルギーを用いて HClO を合成する ($\text{Cl}^- + 1/2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HClO}$) ことが可能である。しかし、Cl⁻の酸化には大きなエネルギーが必要であるため、通常は、紫外光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) により励起する光触媒を使う必要がある。ところが、生成した HClO は紫外光を吸収して分解 ($\text{HClO} \rightarrow \text{Cl}^- + 1/2\text{O}_2 + \text{H}^+$) してしまうため、十分な殺菌力・漂白力をもつ高濃度の HClO 溶液を合成することは困難であった。したがって、HClO を効率よく合成するには、可視光励起により Cl⁻を酸化できる特異な光触媒を開発する必要がある。

2. 研究の目的

太陽光エネルギーにより、常温・常圧下、塩水と空気を原料として HClO を合成する ($\text{Cl}^- + 1/2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HClO}$) 新光触媒を開発する。プラズモン金属ナノ粒子/含塩素半導体からなるヘテロ相界面への可視光照射により、金属ナノ粒子上に生成したホットホールを含塩素半導体に注入する。ホールによる骨格 Cl⁻の酸化と、溶液内 Cl⁻による骨格 Cl⁻の補填を連続的に進め、HClO を効率よく合成する革新的光触媒を開発する。これらの研究を通して、持続可能エネルギー (太陽光) により、入手容易な塩水と空気から殺菌剤・消毒剤として不可欠な HClO を簡便に合成する新技術の開発を目指すほか、太陽光エネルギーを化学エネルギー (HClO) に変換する新たな人工光合成反応の礎を築く。

3. 研究の方法

本研究では、塩素含有半導体である塩化銀 (AgCl) に、金 (Au) 粒子を担持した Au/AgCl 触媒を合成した。Au 粒子は局在プラズモン共鳴にもとづく可視光吸収により、ホットホールとホットエレクトロンを生成する。これまでの研究により、塩素含有半導体の骨格 Cl⁻は溶液中 Cl⁻よりも比較的低電位で酸化されることを見出している。本触媒を塩水に懸濁させ、空気存在下で可視光を照射することにより、Au 粒子のプラズモン励起により生成したホットホールにより AgCl の骨格 Cl⁻を酸化し、HClO を生成させる新たな光触媒反応の開発に取り組んだ。Au/AgCl 触媒の合成、光触媒活性、メカニズムの解明を進めたほか、疑似太陽光照射下における HClO 生成の太陽エネルギー変換効率を算出し、人工光合成技術としての可能性を評価した。

4. 研究成果

Au_x/AgCl 触媒 [x (wt%) : 触媒重量に対する Au 担持量] は、析出沈殿法により調製した。すなわち、Au 前駆体 (塩化白金酸) を AgCl に吸着させたのち、空気流通下で焼成することにより Au 粒子として AgCl 上に析出させた。Au_{2.7}/AgCl 触媒の TEM 観察を行うと、Figure 1 に示すように、平均径約 50 nm の Au 粒子が AgCl 上に高分散に担持されていることが確認された。

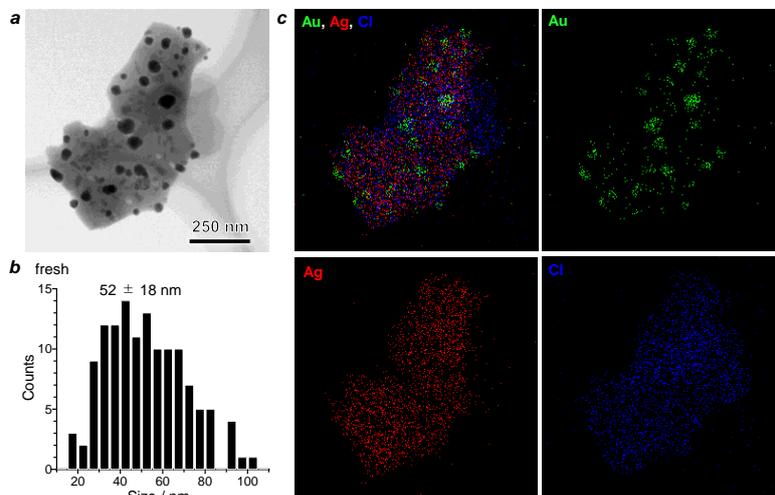


Figure 1. (a) Au_{2.7}/AgCl 触媒の TEM 像、(b) Au 粒子のサイズ分布、(c) 元素マッピングデータ。

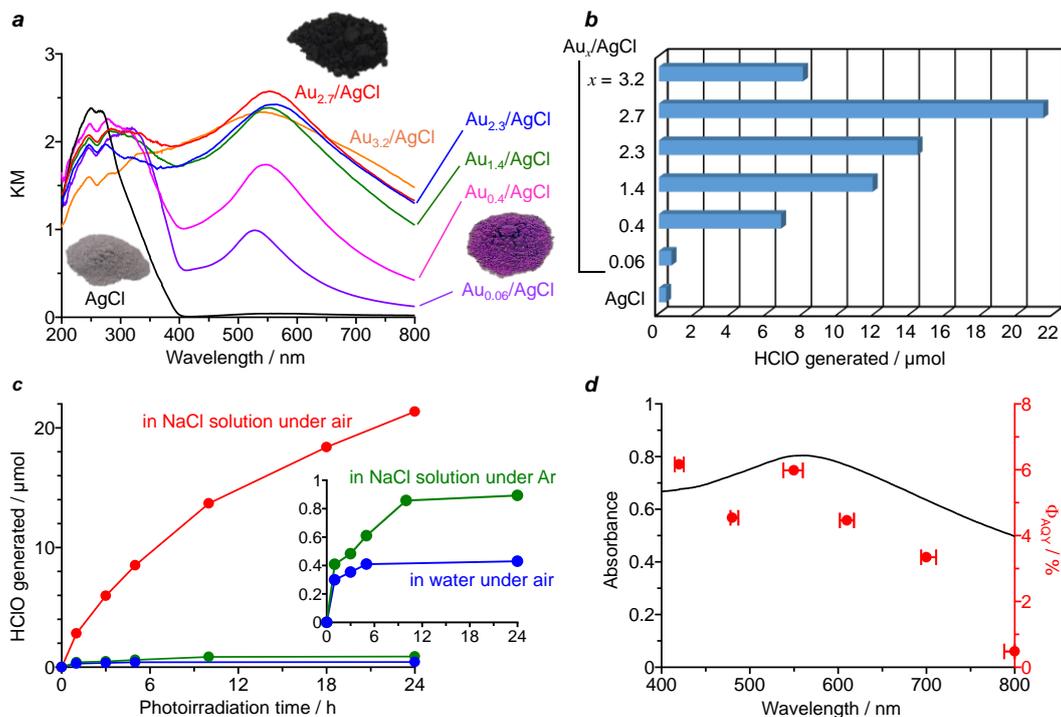


Figure 2. (a) 触媒の拡散反射スペクトル。(b) 各触媒上における HClO 生成量 (550 mM NaCl solution (50 mL), catalyst (0.1 g), air flow (1.0 L min⁻¹), λ > 420 nm (Xe lamp), photoirradiation time (24 h), temperature (303 K))。 (c) Au_{2.7}/AgCl 触媒を各条件下で反応に用いた場合の HClO 生成量の時間変化。(d) Au_{2.7}/AgCl の吸収スペクトルと HClO 生成のアクションスペクトル。

Figure 2a には、触媒の拡散反射スペクトルを示している。AgCl はほぼ可視域に吸収をもたないが、Au 粒子の担持により特有のプラズモン吸収が発現することが分かる。この際、Au_{2.7}/AgCl 触媒でプラズモン吸収は最大となり、Au_{3.2}/AgCl ではブロード化した。すなわち、大きな Au 粒子が担持されたことを示している。Figure 2b には、各触媒を塩水に懸濁させ、空気流通下で可視光を照射 (24 h) した場合の HClO 生成量を示している。AgCl を用いた場合には HClO はほとんど生成しない。一方、Au_x/AgCl では HClO が生成し、Au 粒子のプラズモン吸収により HClO が生成することが分かる。HClO 生成量は、Au 担持量の増加にともない向上し、Au_{2.7}/AgCl 触媒が最大の HClO 生成量を示した。一方、Au_{3.2}/AgCl では活性は減少した。したがって、大きな Au 粒子を担持した場合には活性が減少することが分かる。

可視光照射を行った場合の HClO 生成量の時間変化を Figure 2c に示す。青色で示すように、純水に Au_{2.7}/AgCl 触媒を懸濁させて可視光照射を行うと少量の HClO が生成するが、生成量はすぐに頭打ちする。したがって、Au 上に生成したホットホールが骨格 Cl を酸化して HClO を生成することがわかる。一方、赤色で示すように、塩水 (Cl 溶液) 中で可視光照射を行うと、効率よく HClO が生成した。したがって、塩水中の Cl が脱離した骨格 Cl を補填することにより、連続的に骨格 Cl の酸化が進むことが分かる。また、緑色に示すように、Ar を流通させながら反応を行った場合にはほとんど HClO は生成しない。したがって、生成した励起電子は O₂ を還元することにより消費され、光触媒サイクルを回転させると考えられる。さらに、Figure 2d に示すように、単色光を照射することにより HClO 生成に対するアクションスペクトルを測定したところ、550 nm を極大とするスペクトルが得られた、この極大は Au ナノ粒子のプラズモン吸収と一致しており、Au ナノ粒子のプラズモン励起により光触媒反応が進行することが分かる。

Au_{2.7}/AgCl 電極を用いて CV 測定を行うと、骨格 Cl の酸化にもとづく電流が確認された。Cl⁻ が存在しない場合、この酸化電流は、掃引回数の増加にともない減少するが、Cl 溶液中では維持された。すなわち、酸化された骨格 Cl を溶液中の Cl⁻ が補填することを示している。一方、負掃引を行うと、O₂ 還元電流が確認された。したがって、本触媒上での反応メカニズムは、Figure 3 のようにまとめることができる。(a) に示すように、触媒上の Au 粒子が可視光を吸収することにより活性化され、ホットホール (h⁺) とホットエレクトロン (e⁻) を生成する。(b) に示すように、e⁻ は O₂ を還元して水を生成する。一方、h⁺ は隣接する AgCl の骨格 Cl を酸化して Cl₂ を生成する (2Cl⁻ → Cl₂ + 2e⁻)。骨格 Cl は Ag⁺ と強く相互作用しているため、溶液中の Cl⁻ よりも酸化されやすく、この反応は効率よく進む。生成した Cl₂ はすぐに水分子との不均化反応により HClO を生成する (Cl₂ + H₂O ⇌ HClO + H⁺ + Cl⁻)。また、(c) に示すように、失われた骨格 Cl は溶液から補填される。このような、骨格 Cl の酸化と溶液からの補填が繰り返し起こることにより触媒的に HClO が生成する。

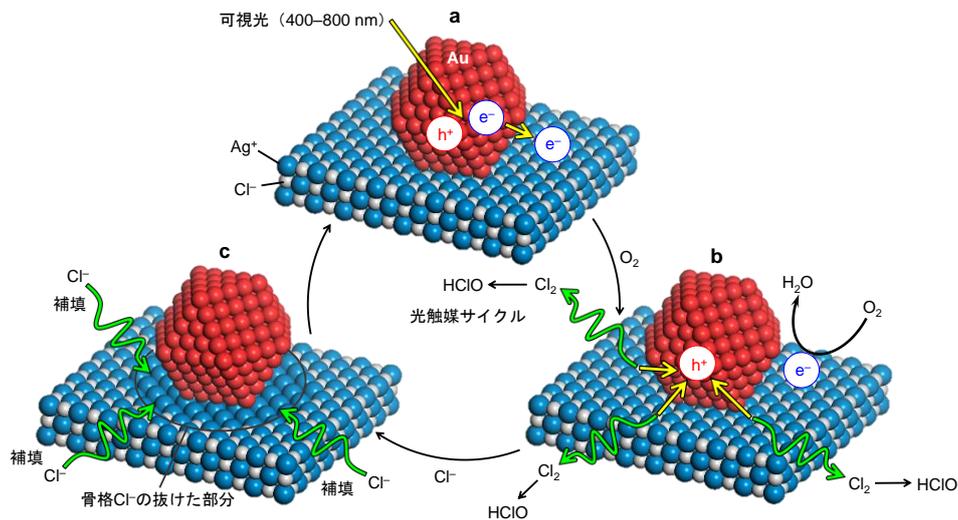


Figure 3. Au/AgCl 触媒の HClO 生成メカニズム。(a) Au 粒子の可視光吸収によるホットエレクトロンとホットホールとの生成、(b) ホットホールによる骨格 Cl 酸化とホットエレクトロンによる O_2 還元、(c) 脱離した骨格 Cl の溶液からの補填。

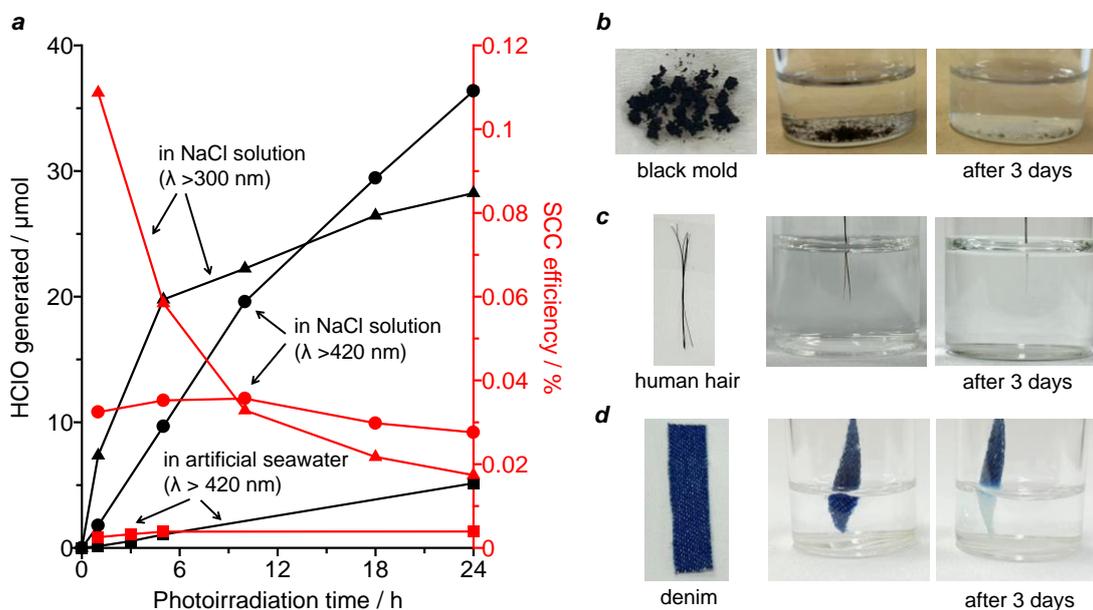


Figure 4. (a) 疑似太陽光を照射した場合の HClO 生成量および SCC 効率の変化 (NaCl solution or artificial seawater containing 550 mM Cl^- (50 mL), catalyst (0.1 g), air flow (1.0 L min^{-1}), temperature (303 K)). (b) 黒カビ、(c) 毛髪、(d) デニム生地を 24 時間の光照射により得られた HClO 水溶液 (●) に 3 日間浸した場合の様子。

疑似太陽光を照射し、本触媒反応の人工光合成としてのパフォーマンスを調べた。Figure 4a (▲) に示すように、塩水 (550 mM NaCl 溶液) に $Au_{2.7}/AgCl$ 触媒を懸濁させ、空気を流通させながら疑似太陽光の全光 (300–2500 nm) を照射すると、反応初期には HClO が効率よく生成するが、その後生成量は頭打ちする。これは、生成した HClO が紫外光を吸収することにより分解してしまうことによる。そのため、太陽エネルギー変換 (Solar-to-chemical conversion: SCC) 効率は照射時間とともに大幅に減少する。一方、●で示すように、疑似太陽光のうち紫外光をカットして (420–2500 nm) 光照射を行った場合には、溶液中の HClO 濃度は照射時間に対して直線的に増加する。24 時間の光照射を行った場合の HClO 濃度は 38 ppm であり、これまでに報告された光触媒反応系の中で最も高い濃度であった。また、この濃度は世界保健機関 (WHO) が推奨する、飲料水の殺菌のために使用すべき HClO 濃度 (3 ppm 以上) を大幅に上回っている。なお、3 ppm 以上の HClO 溶液は、汚染水や湖、川、地下水に含まれる多くの細菌やウイルスの殺菌・消毒に有効であることが実験的にも確認されている。また、この場合、SCC 効率は照射時間に対してもほぼ変化せず、0.03% の値を維持した。したがって、エネルギー蓄積反応 (人工光合成) を効率よく進めることが分かる。

一方、■に示すように、人工海水（市販のレッドシーソルトを水に溶解させた溶液）を用いて光触媒反応を行った場合には、反応は著しく抑制される。個々の海水成分の影響を調べたところ、 HCO_3^- および SO_3^{2-} が存在する場合に大幅に反応が抑制された。また、これらのイオンの存在下でCV測定を行うと、骨格Cl⁻の酸化電流がサイクルを重ねるごとに次第に小さくなることが確認された。これは、脱離したCl⁻に対して HCO_3^- および SO_3^{2-} が優先的に補填されてしまい、半導体性能が失われるためと考えられる。

また、Figure 4bに示すように、排水管から採取した黒カビ (b)、髪の毛 (c)、デニム生地 (d) を、得られたHClO溶液（24時間、●）に3日間浸したところ、どれも漂白されていることが確認された。したがって、本光触媒反応により十分に殺菌・漂白作用のあるHClO溶液を合成できることが分かる。

上記の結果より、Au/AgCl光触媒により、塩水と空気から十分に殺菌力のある濃度のHClO溶液を製造できることが分かった。上述のように、重炭酸イオンや硫酸イオンなどの不純物はHClO生成活性を減少させてしまうため、海水などを使用することはできないが、安価な塩水、ならびに太陽光を使用できる本技術は新たなHClO合成技術になりうると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yasuhiro Shiraishi, Yoshifumi Shimabukuro, Kaho Shima, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, and Takayuki Hirai	4. 巻 3
2. 論文標題 Sunlight-Driven Generation of Hypochlorous Acid on Plasmonic Au/AgCl Catalysts in Aerated Chloride Solution	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JACS Au	6. 最初と最後の頁 1403-1412
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacsau.3c00066	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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鳥袋善文、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 Au/AgCl プラズモン光触媒による塩水からの次亜塩素酸合成
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鳥袋善文、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 Au/AgCl プラズモン光触媒による塩水からの次亜塩素酸合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鳥袋善文、鳥華穂、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 Auナノ粒子担持AgCl光触媒による塩水からの可視光次亜塩素酸生成
3. 学会等名 第42回光化学若手の会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島袋善文、島華穂、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 Au/AgCl プラズモン光触媒による塩水と空気からの次亜塩素酸合成
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島袋善文、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 金担持塩化銀光触媒による塩水からの次亜塩素酸合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 広明耀子、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 マイクロ波還元法によるAu/AgCl光触媒の調製と次亜塩素酸生成反応
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院基礎工学研究科附属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・大学院基礎工学研究科・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