

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成23年 5月25日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22651028

研究課題名（和文） バクテリアをテンプレートとする水分解中空光触媒粒子合成法の開発

研究課題名（英文） Synthesis of hollow particles for photocatalytic water-splitting using bacterial templates

研究代表者

野村 俊之 (NOMURA TOSHIYUKI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00285305

研究成果の概要（和文）：光触媒粒子のエネルギー変換効率を向上させるには、光照射時に生じる電子と正孔の分離効率を向上させることが重要である。本研究では、微生物細胞をテンプレートとして利用することで、内側に貴金属ナノ粒子を均一・高密度に担持した中空光触媒粒子を合成する新しい手法を提案し、その光触媒活性について検討を行った。その結果、助触媒として白金を担持した酵母をテンプレートとして利用し、中空チタニア粒子の合成に成功した。また、その光触媒活性は、中実粒子に白金を担持したものの約4倍になることが分かった。

研究成果の概要（英文）：To improve the photocatalytic activity it is important to improve the separation efficiency of the electron and the hole generated at the light irradiation. In this study, the new synthesis method for the hollow photocatalytic particles supported precious metal nanoparticles uniformly and densely onto their inner surface using the microbial cells as templates has been proposed, and the photocatalytic activity was investigated. As a result, the synthesis of hollow titania particles using yeast cells supported platinum nanoparticles as templates has been succeeded, and the photocatalytic activity was found to be about four times as high as that of dense particles supported platinum nanoparticles onto their surface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	0	2,200,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	270,000	3,370,000

研究分野：複合領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：中空粒子、光触媒、微生物

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の主たる原因とされる二酸化炭素の排出量が少ない低炭素型社会の実現が待望されている。水素は燃焼しても水しか

発生せず、電気と異なり貯蔵可能であることから究極のクリーンエネルギーとして注目されている。しかし、水素は化石燃料のリフォーミングにより生産されているのが現状

である。

これまで、数多くの研究者により太陽光を利用した水分解光触媒の研究開発が行われているが、水を高効率に分解できた例はなく、光照射によって生じる電子-正孔対の分離特性の向上が解決しなければならない課題の一つとして挙げられる。本研究では、光触媒粒子を中空化し、助触媒を中空化した粒子の内側に担持すると、酸化・還元サイトを分離することができ、光触媒活性は向上するという考えのもと、微生物骨格を利用して、内側に助触媒を均一・高密度に担持した水分解中空光触媒粒子を開発し、電子-正孔対の分離特性の向上を実証することを試みた。

筆者の研究グループでは、次の研究成果を得ている。

1) 微生物を鋳型とした中空粒子の合成

酵母などの堅牢な細胞壁を持つグラム陽性菌に比べ、細胞骨格の脆弱なグラム陰性菌である大腸菌をテンプレートとし、中空シリカ粒子の合成に成功している。

2) 微生物による貴金属ナノ粒子の合成

微生物の細胞壁と細胞膜の間に存在する“ペリプラズム空間”と呼ばれる特有の空間に、貴金属ナノ粒子が均一・高密度に分散したバクテリア細胞の調製に成功している。

これらの研究成果を融合し、『貴金属ナノ粒子が均一・高密度に分散したバクテリア細胞をテンプレートとし、内側に助触媒を担持した中空形状の光触媒粒子を合成する方法』を考案した。

2. 研究の目的

本研究で提案する新しい中空光触媒粒子の概念図を Fig. 1 に示す。チタニア粒子のような n-型半導体粒子を電解質溶液に分散すると、粒子表面に空間電荷層が形成される。この粒子に光照射して電子-正孔対が形成されると、空間電荷層による電場勾配により電子は粒子内部へ、正孔は粒子表面へと移動して分離する (Fig. 1(a))。一般に、光触媒に助触媒として還元サイトとなる白金 (Pt) を担持すると光触媒活性は向上することが知られている。このとき、光触媒を中空化して内側に Pt を担持しておくと、粒子の外側で酸化反応、内側で還元反応が起こり、従来の微粒子に比べて電荷の再結合が起こり難くなり、光触媒活性が飛躍的に向上することが期待できる (Fig. 1(b))。

本研究では、上記に考えに基づき、微生物をテンプレートとして利用し、内側に助触媒となる貴金属ナノ粒子を均一・高密度に担持した中空光触媒粒子を合成し、光照射時に電子-正孔対の分離特性が向上することを実証することを目的とした。具体的には、市販の乾燥酵母をテンプレートに用いた環境調和型の中空粒子合成法により、内側に助触媒

を担持した中空光触媒粒子を合成し、紫外光照射による水素生成によって光触媒活性を評価した。

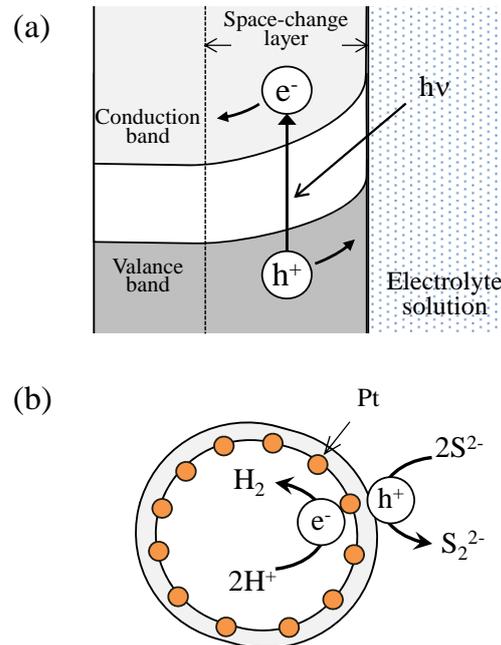


Fig.1 Design of hollow photocatalyst.

3. 研究の方法

(1) 中空チタニア粒子の合成

テンプレートには、市販の乾燥状態の酵母を用いた。合成は、99.5 %エタノールに原料のチタニウムテトライソプロポキシド (TTIP) と安定化剤のトリエタノールアミン (TEA) を加え、室温下で 12 時間攪拌した溶液に、テンプレートの乾燥酵母、開始剤の水、触媒のアンモニア・エタノール溶液を混合し、1 分間超音波分散を行った溶液を添加し、室温下で 24 時間攪拌することで、酵母の細胞表面にチタニア前駆体をコーティングした。生成物はエタノールで洗浄し、65°C で乾燥させた後、700°C で 3 時間の焼成により、チタニア粒子の結晶化とテンプレートの除去を同時に行った。合成条件は、TTIP 濃度: [TTIP] = 0.1 mol/L、水濃度: [H₂O] = 4.0 mol/L、アンモニア濃度: [NH₃] = 1.0 mol/L、TEA 濃度: [TEA] = 0.2 mol/L、乾燥菌体重量濃度: [Cell] = 25.0 g/L、全量 30 mL を基本条件とした。得られた粒子は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、粉末 X 線回折装置 (XRD)、示差熱重量同時測定装置 (TG/DTA)、自動ガス/蒸気吸着量測定装置 (BELSORP) を用いて分析を行った。

(2) 光触媒実験

助触媒 Pt を担持させたチタニア粒子の合成手順を Fig. 2 に示す。酵母 75 mg を 1.0 mmol/L の H₂PtCl₆ 水溶液 75 mL に添加し、ヒドラジンを終濃度 10 mmol/L になるよう滴下

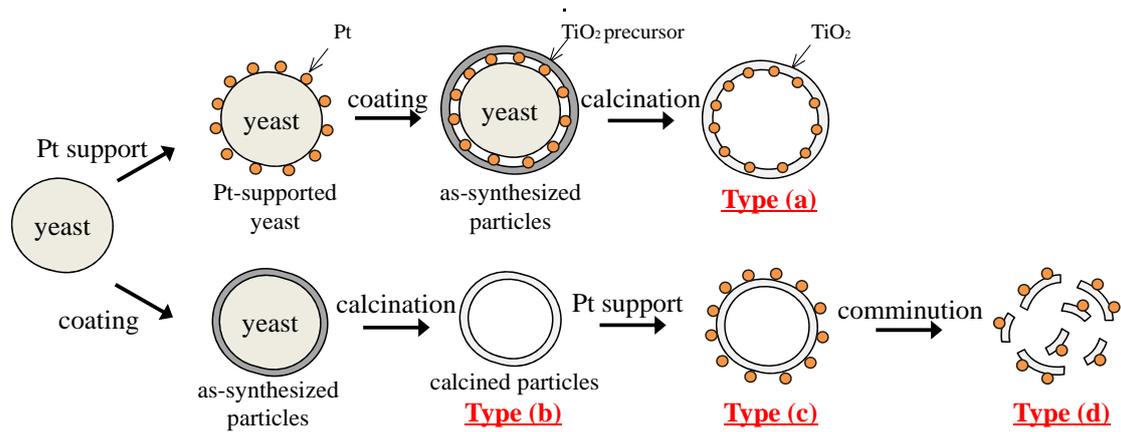
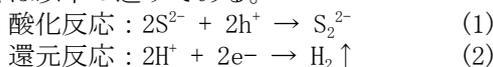


Fig.2 Preparation of Pt-supported TiO₂ photocatalyst.

した。この溶液を pH 3.5 に調製し、室温下で1時間攪拌することで酵母の細胞表面にPtを担持させた。このPt担持した酵母をテンプレートとして中空チタニア粒子を合成した(Type(a))。また、1.0 mmol/LのH₂PtCl₆水溶液20 mLに先の方法で合成した中空チタニア粒子(Type(b))200 mgを投入し、攪拌しながらヒドラジンを終濃度10 mmol/Lになるよう滴下した。この溶液をpH 5.0に調製し、室温下で1時間攪拌することで中空粒子表面にPtを担持させた(Type(c))。これらに加え、Type(c)を乳鉢で粉砕した破砕粒子(Type(d))、テンプレートを添加せずに合成した中実チタニア粒子にPt担持した粒子(Type(e))、市販の酸化チタン粉末(Degussa, P25)にPt担持した粒子(Type(f))の計6種類の光触媒活性を比較した。

石英バイアル(受光面積: 12.5 cm²、内容積: 75 mL)に合成した光触媒粒子30 mgとpH 13.2に調製した0.1 mol/L Na₂S水溶液7.0 mLを入れて超音波分散後、アルミシールをして500 W HgランプによりUV光を1時間照射した。水素生成量はガスクロマトグラフィーにより定量した。Na₂S水溶液中での酸化還元反応は以下の通りである。



4. 研究成果

(1) 中空チタニア粒子の合成

テンプレートに用いた乾燥酵母、細胞表面をコーティング処理した酵母(以下、合成粒子)、合成粒子を焼成した粒子(以下、焼成粒子)、および焼成粒子を乳鉢で粉砕処理した粒子のSEM像をFig.3に示す。合成粒子(Fig.3(b))は、酵母(Fig.3(a))の外形を有した4-5 μm程度の球状粒子であることが分かった。このことは、酵母の細胞表面にチタニア前駆体がコーティングされたことを示唆している。合成粒子と、異なる温度で焼成した粒子のXRD分析の結果をFig.4に示す。300°Cで焼成した粒子はアモルファスである

ことが分かった(Fig.4(b))。また、500°Cで焼成するとアナターゼ型の弱い結晶ピークが見られ(Fig.4(c))、700°Cで焼成するとアナターゼ型の結晶化が進行し(Fig.4(d))、900°Cで焼成するとルチル型への結晶転移が起こることが分かった(Fig.4(e))。

合成粒子のTG/DTAによる熱分析結果をFig.5に示す。290°C付近の発熱ピークは、チタニア前駆体に結合したTEAが蒸発し、重縮合反応が進行するためである。500°C付近の発熱ピークは、微生物由来の有機物の分解によるものである。また、600°C付近ではアナターゼ型、800°C付近ではルチル型の結晶化に由来する発熱ピークが見られ、700°C以上では合成粒子の重量減少はほぼ起こらなかった。

以上より、テンプレートの酵母を除去し、アナターゼ型の中空チタニア粒子を得るために、合成粒子を700°Cで焼成することとした。焼成粒子は、焼成過程で粒子の収縮が起こり、焼成前の半分程度の大きさの球状粒子であった(Fig.3(c))。また、焼成粒子を粉砕処理したところ、中空構造を有していることが確認された(Fig.3(d))。

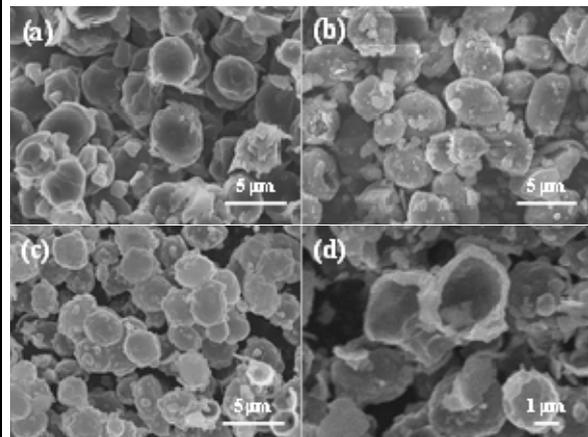


Fig.3 SEM images of (a) dry yeast as templates, (b) as-synthesized particles, (c) calcined particles and (d) crushed particles.

焼成粒子とテンプレートを添加せずに合成した中空チタニア粒子の窒素吸脱着等温線、BJH 法により算出した細孔分布を Fig. 6 に示す。吸着等温線にはヒステリシスが見られないことから、IUPAC 分類の II 型で、粒子の細孔はメソ孔であることが分かった。また細孔径のピークは 1.64 nm、BET 比表面積は焼成粒子が 21.4 m²/g、中空粒子が 10.9 m²/g であり、粒子を中空化することで比表面積は約 2 倍となることが分かった。これは、中空粒子の外側と内側に細孔が存在するためである。

(2) 光触媒活性

合成したチタニア粒子の水素生成速度を Fig. 7 に示す。水素は、Pt 担持したチタニア粒子でのみ検出され、Pt 担持していない中空粒子では水素を生成できないことが分かった (Type (b))。これは、粒子に Pt を担持させたことで、Pt が還元サイトとなり、励起された電子とホールとの電荷分離効率が向上したためである。Pt 担持した光触媒粒子による水素生成量は、Type (a) が 2.4 mL/h、Type (c) が 1.3 mL/h、Type (d) が 1.0 mL/h、Type (e) が 0.6 mL/h であった。また、市販の光触媒粒子で最も光触媒活性が高いとされる P25 に Pt 担持した Type (f) は 1.5 mL/h であった。これらの結果より、中空粒子を中空化することで、光触媒活性が約 2.4 倍向上することが分かった (Type (e) → Type (c))。また、中空粒子を破碎すると、光触媒活性は低下することが分かった (Type (c) → Type (d))。これらより、光触媒粒子が中空構造を有していることが重要であることが分かった。これは、照射した UV 光が粒子内部で多重反射することで、光源をより効率的に活用出来るためと推察される 2)。また、Type (d) と Type (e) の水素生成量の違いは、粒子の比表面積によるものと推察される (Fig. 6)。同様に、Type (f) が Type (d)、Type (e) と比較して高い水素生成速度を示した点に関しても、P25 の比表面積が 50 m²/g と他の粒子と比較して高いことが要因として考えられる。さらに、Pt を粒子内側に担持させた Type (a) の水素生成速度は、Pt を粒子外側に担持させた Type (c) と比較して約 1.9 倍向上した。これより、内側に Pt を担持すると、光触媒活性が更に向上することが分かった。

以上の結果より、n-型半導体粒子と電解質溶液の接触により形成される空間電荷層に着目し、中空粒子の内側に助触媒を担持させた新規中空光触媒粒子を合成し、Na₂S 水溶液の分解実験による水素生成によって光触媒活性を評価した。その結果、中空化した光触媒粒子の内側に助触媒 Pt を担持させた、アナターゼ型の中空チタニア光触媒粒子が最も高い活性を示し、市販品で最も光触媒活性が高いとされる P25 よりも高い活性を示すこ

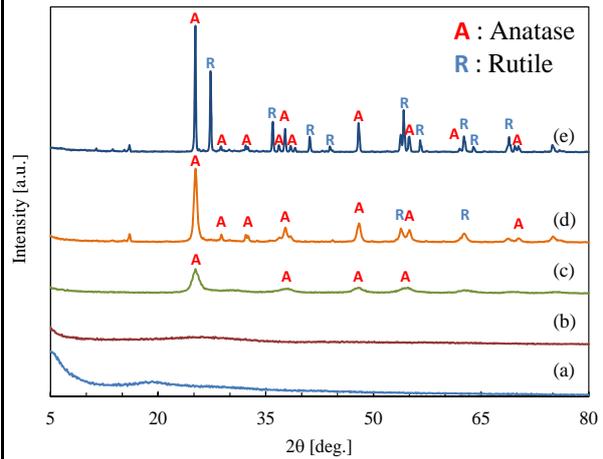


Fig.4 XRD patterns of as-synthesized particles at different annealing temperature; (a) before calcination, (b) 300°C, (c) 500°C, (d) 700°C and (e) 900°C.

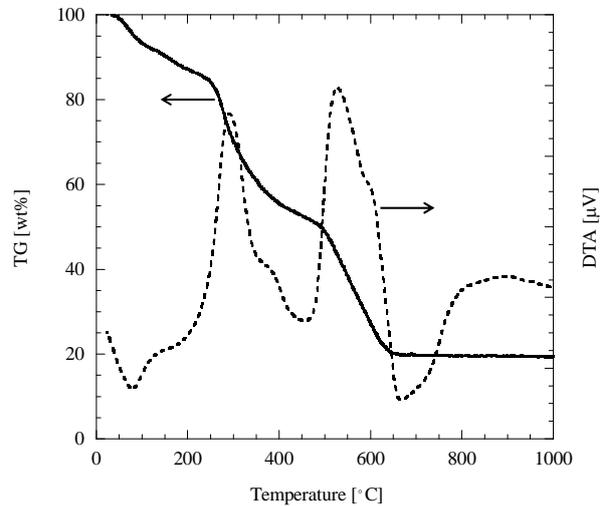


Fig.5 TG/DTA analysis of as-synthesized particles.

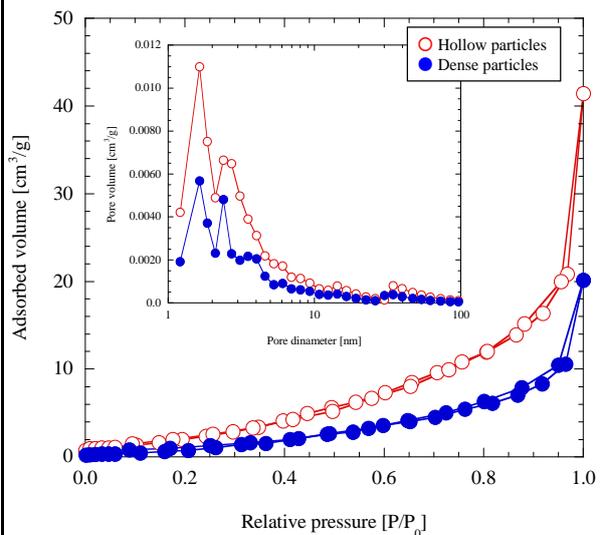


Fig.6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of TiO₂.

とを明らかにした。これは中空粒子内部で照射光が多重反射することによる効果、粒子内側に助触媒を担持させることで、中空粒子のシェルに形成される空間電荷層による電位勾配により電子-正孔対の分離特性が向上したためと推察される。

本研究の当初の合成手法は、白金ナノ粒子が均一・高密度に分散したバクテリアをテンプレートとして利用して、中空チタニア粒子を合成することであった。しかし、均一核生成を抑制できる条件を見出すことができず、中空粒子を合成することは出来たが、生成物には、中実粒子も含まれていることが分かった。中空粒子と中実粒子は、大きさが違うため、分離回収することは可能であったが、本研究では、化学還元により助触媒 Pt を酵母表面に担持したものをテンプレートとし、内側に貴金属ナノ粒子が分散した中空光触媒粒子を合成することにした。中空粒子の合成ステップを減らすためには、湿潤状態の微生物細胞を用いることが理想的であり、この点については今後の検討課題である。

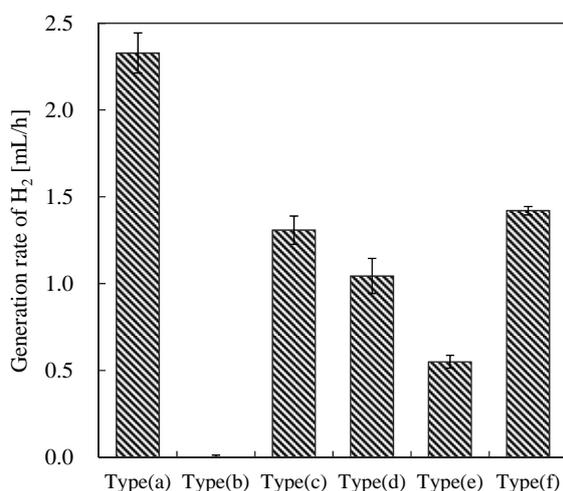


Fig.7 Hydrogen generation of TiO₂.

Type(a) : hollow particles using Pt-supported yeast as templates

Type(b) : hollow particles without Pt

Type(c) : hollow particles with Pt

Type(d) : crushed hollow particles with Pt

Type(e) : dense particles with Pt

Type(f) : P25 with Pt

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計3件)

- ① T. Nomura, T. Yamagishi, K. Tanaka, Y. Konishi, Synthesis of Hollow CdS Particles for Hydrogen Production Using Visible Light, ICMAT2011, 2011/6/30, Singapore
- ② S. Tanii, M. Ishikawa, Y. Konishi, T. Nomura, Synthesis of Hollow Zirconia

Particles Using Bacterial Templates, ICMAT2011, 2011/6/30, Singapore

- ③ 谷井翔太, 石川雅也, 野村俊之, 小西康裕 バイオテンプレートを用いた中空ジルコニア粒子の合成, 2010 年度粉体工学会秋期研究発表会, 2010/11/30, 東京ビックサイト

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野村 俊之 (NOMURA TOSHIYUKI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 00285305