

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560935

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴を利用する新規光触媒材料の創製

研究課題名(英文) Synthesis of photocatalyst materials utilizing localized surface plasmon resonance of metal nanoparticles

研究代表者

古南 博 (KOMINAMI, Hiroshi)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：00257966

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000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。本研究では、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴(SPR)を可視光照射下でプラズモニック光触媒として応用することを検討した。プラズモニック光触媒はユニークな光吸収特性を示し、また、可視光照射下、有機酸の無機化や選択酸化、水素生成、有機化合物の還元において、優れた光触媒特性を示した。白金、銀、パラジウム助触媒で機能化されたSPR型光触媒は、それぞれ、水素生成、ニトロベンゼン還元、クロロベンゼンの脱水素において効果的に機能した。本研究で得られた結果は、さらに優れた活性と選択性を示す新規なプラズモニック光触媒の設計と開発に応用できる。

研究成果の概要(英文)：Many efforts have been devoted to synthesis of photocatalysts that respond to visible light. This study explored new application of surface plasmon resonance (SPR) of gold (Au) nanoparticles as plasmonic photocatalysts working under irradiation of visible light. The plasmonic photocatalysts exhibited unique photoabsorption properties and photocatalytic performances in the mineralization of organic acid, selective oxidation, H₂ formation, and reduction of organic compounds under irradiation of visible light. The functionalized SPR photocatalysts with platinum, silver and palladium co-catalysts worked effectively in H₂ formation, reduction of nitrobenzene and dechlorination of chlorobenzene, respectively. The results introduced in this study can be widely applied for design and development of new plasmonic photocatalysts exhibiting further excellent activities and selectivities.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 ・ 触媒・資源プロセス

キーワード：金ナノ粒子 表面プラズモン共鳴 光触媒 可視光 酸化チタン

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年代より、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、太陽光や室内光を有効に利用するために、可視光に反応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): 白金担持酸化タンゲステン、銅担持酸化タンゲステンなど
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 ナノ粒子の局在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ると報告している。

当報告者は、タイプ2型の可視光応答性光触媒として助触媒担持 CeO₂ を調製し、各種助触媒が光触媒特性に与える影響を検討していた。そのなかで、Au を担持した CeO₂ のみが特異的に紫色を呈し、これが Au の SPR によるものであることがわかった。この Au/CeO₂ を用いて、各種有機化合物の分解挙動および光波長依存性を検討した結果、Au/CeO₂ が緑色光により誘起され、有機酸の完全無機化が進行することを見いだした (*Chem. Commun.*, **46**, 1287 (2010))。それまでの研究経緯および予備検討に基づき、Au をはじめとする金属ナノ粒子の形態や粒径、さらに半導体上への接合状態を制御することにより、光応答性や電子移動特性、酸化還元特性、さらには、光触媒特性を自由に変化させることが可能であるという着想に至った。

2. 研究の目的

以下の3点を明確にすることを目的とした。

- (1) 金属ナノ粒子担持材料の光応答性の制御 (長波長化) の可能性
- (2) SPR を利用する光触媒材料による各種物質変換反応の可能性

(3) SPR 型光触媒材料の機能化の可能性

3. 研究の方法

- (1) 金属源の種類、還元剤、反応温度、各濃度、還元方法などが金属ナノ粒子の粒径や形態に及ぼす影響を検討し、その合成方法の確立を目指した。また、様々な金属酸化物半導体を集め、それらに、各種金属ナノ粒子を安定に固定化する方法についても検討し、その合成方法と特性制御法の確立を目指した。材料の評価には、可視紫外分光計、透過型電子顕微鏡などを用いた。
- (2) 二種類の金属源を用いて、たとえば、合金やコア-シェル構造のナノ粒子を金属酸化物半導体の表面に安定に固定化することを目指した。
- (3) 可視光照射下、有機酸の無機化や選択酸化、水素生成、有機化合物や無機化合物の還元 (ニトロベンゼン還元、クロロベンゼンの脱水素、6価クロムの還元) 等を検討した。

4. 研究成果

(1) Au の SPR 型光触媒の長波長化 (第2成分の添加): 固定化された Au ナノ粒子が波長 550 nm 付近の光 (緑色) を吸収することはよく知られている。SPR による吸収が可視光に存在する金属としては Au の他に銀 (Ag) や銅 (Cu) があり、それぞれ 450 nm と 600 nm 付近に吸収をもつ。太陽光には多量の赤外光が含まれており、太陽光を効率よく利用して光触媒反応を進行させるためには、さらに長波長の光に反応させることが重要となる。著者らは Au よりも長波長側に SPR 吸収をもつ Cu を第2成分として添加することによる Au/CeO₂ の長波長光の反応性に成功した (Fig. 1(a))。赤色光照射下におけるギ酸の無機化反応を行った結果を Fig. 1(b) に示す。Au/CeO₂ もギ酸を無機化したが、赤色光を効率的に吸収する Cu-Au/CeO₂ は Au/CeO₂ の約 5 倍の CO₂ 生成速度を示した。Cu-Au/CeO₂ 中の Cu 添加量を増加させると吸収波長がレッドシフトし、プラズモニック光触媒の反応波長の制御が可能になった。

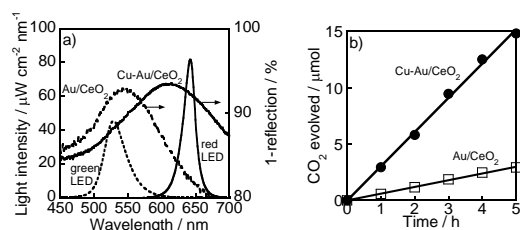


Fig. 1 (a) Absorption spectra of Cu-Au/CeO₂ and Au/CeO₂, and the spectrum of the visible light from a red and green LED used to irradiate the reactions. (b) The evolution of CO₂ from aqueous solutions of formic acid in the presence of Cu-Au/CeO₂ and Au/CeO₂ under light irradiation from a red LED.

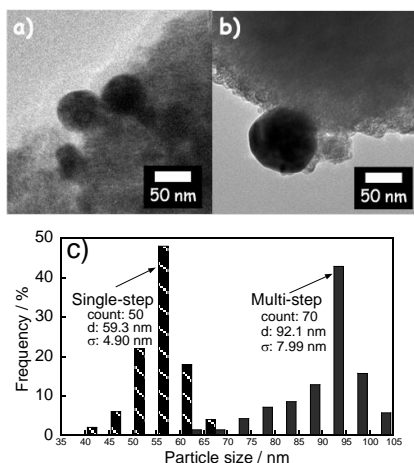


Fig. 2 TEM images of (a) SS-Au/CeO₂, (b) MS-Au/CeO₂ and (c) size distributions of Au particles of SS- and MS-Au/CeO₂ samples.

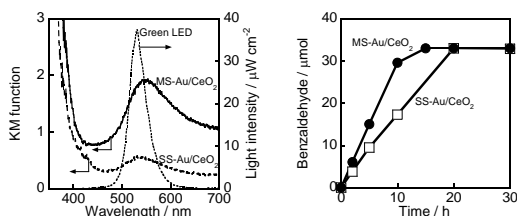


Fig. 3 Absorption spectra of SS-Au/CeO₂ and MS-Au/CeO₂, and light intensity of visible light irradiated to reaction systems from a green LED (right axis). (b) Time courses of benzaldehyde formation in photocatalytic oxidation of benzyl alcohol (33 μmol) in aqueous suspensions of MS-Au/CeO₂ (○) and SS-Au/CeO₂ (□) under irradiation of visible light from a green LED.

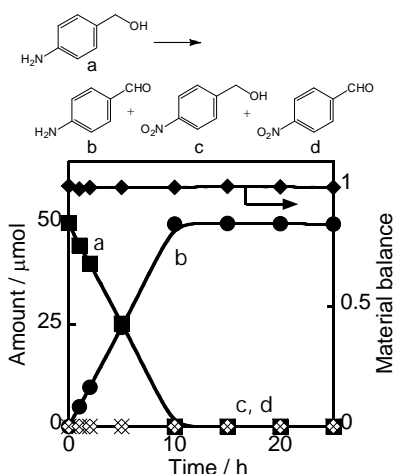


Fig. 4 Time courses of the amounts of aminobenzyl alcohol (a), aminobenzaldehyde (b), nitrobenzyl alcohol (c), nitrobenzaldehyde (d) and material balance (closed diamonds: right axis) over MS-Au/CeO₂ under irradiation of green light from an LED in the presence of O₂.

(2) 有機化合物の選択酸化反応：アルコールの酸化は、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われており、反応後に副生する廃液の環境負荷が高い。本研究では、Au/CeO₂ を用いたベンジルアルコールの選択酸化反応を検討した。大粒径の Au 粒子が高い活性を示すという結果に基づき、著者は多段階光析出 (MS: Multi-Step Photodeposition) 法による大きな Au 粒子の固定化を試みた。MS 法は紫外光を照射しながらテトラクロロ金(III)酸水溶液を多段階で注入する方法である。この方法では、添加した Au 源が先に生成した Au 粒子上に析出する。同じ担持量にも関わらず、CeO₂ 上の Au 粒子径は、従来 (SS: Single-Step Photodeposition) 法で調製した試料 SS-Au/CeO₂ (d=59 nm) よりも MS-Au/CeO₂ (d=92 nm) のほうが大きくなった (Fig. 2)。さらに、MS 法で調製した Au/CeO₂ は強い SPR 吸収を示した (Fig. 3(a))。2 種の方法で調製した Au/CeO₂ による、緑色 LED (λ_{max}=530 nm: 1.7 mW cm⁻²) 照射下、O₂ 雰囲気におけるベンジルアルコール酸化の結果を Fig. 3(b) に示す。SS-, MS-Au/CeO₂ はともに選択的・定量的にベンズアルデヒドを生成すること、また、後者が大きな反応速度を示すことがわかった。これらの結果より、Au/CeO₂ はベンジルアルコールの酸化反応においてほぼ完全な選択性を示すこと、および、大粒径化が高活性化に有効であることが明らかになった。また、ヒドロキシル基 (アルコール) とアミノ基の両方をもつ基質 (4-アミノベンジルアルコール) に対して酸化反応を行うと、アミノ基は酸化されずにアルコールが化学選択的に酸化されることを見いだした (Fig. 4)。その他のアルコールの選択酸化反応についても検討し、直鎖の 2 級アルコールである 2-ペンタノールやシクロ環を持ったシクロヘキサノール、2 級の芳香族アルコールである 1-フェニルエタノール、1 級の芳香族アルコールである 2-フェニルエタノールについても高い選択率で対応するカルボニル化合物が得られた。

(3) Au/TiO₂ を用いた水素および酸素生成反応：太陽光に多く含まれる可視光を利用した光触媒的な水素 (H₂)・酸素 (O₂) 生成反応は近年、エネルギー問題を解決する手段として注目を集め、精力的に研究が行われている。ここではプラズモニック光触媒を用いた H₂ 生成反応について示す。まず、Au/TiO₂ の調製に MS 法を適用し、小さな Au 粒子と大きな Au 粒子を TiO₂ 上に共存させることに成功した。Au の担持量が等しいにもかかわらず、MS 法で調製した材料 (MS-Au/TiO₂) は従来法で調製した材料 (SS-Au/TiO₂) よりも強い SPR 吸収を示した。さらに、2-プロパ

ノールからの H₂ 生成反応において、MS-Au/TiO₂ は SS-Au/TiO₂ と比較して、きわめて高活性であった (Fig. 5(a))。両者は暗所下では活性を示さなかった。また、脱気後、再度、光照射を行ったところ活性の低下はみられず、H₂ 生成は安定に進行した。H₂ 生成速度の差 (約 18 倍) は Au 粒子が大きくなったことによる SPR 吸収強度の差 (約 2 倍) をはるかに上回っていた。MS-Au/TiO₂ を後焼成して小さな Au 粒子をシンタリングさせた試料を調製し、H₂ 生成反応に用いた。SPR 吸収特性はほとんど変わらないが、後焼成温度の上昇にともない H₂ 生成速度が減少した (Fig. 5(b))。これらの結果から、MS-Au/TiO₂ を用いた H₂ 生成反応において、大きな Au 粒子は SPR 吸収と酸化反応サイトを、小さな Au 粒子はプロトン (H⁺) の還元 (H₂ 生成) サイトを担っていると結論した。

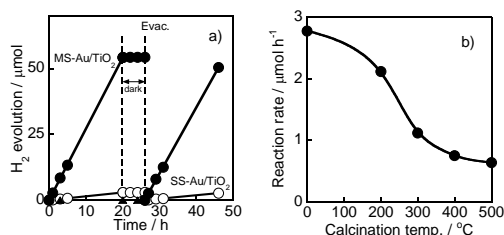


Fig. 5 (a) Time courses of evolution of H₂ from 2-propanol in aqueous suspensions of TiO₂ (□), SS-Au/TiO₂ (○) and MS-Au/TiO₂ (●) under irradiation of visible light from a Xe lamp with a Y-48 filter. (b) Effect of post-calcination temperature on the rate of H₂ evolution.

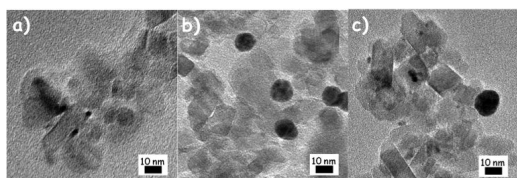


Fig. 6 TEM photographs of (a) TiO₂-Pt, (b) Au/TiO₂ and (c) Au/TiO₂-Pt.

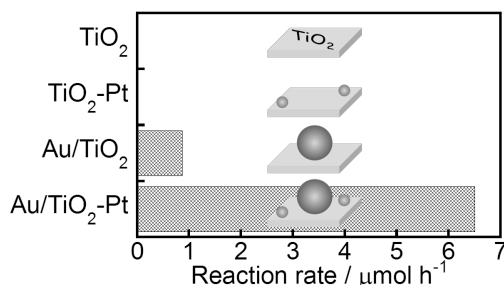


Fig. 7 Rates of formation of H₂ from 2-propanol in aqueous suspensions of various photocatalysts under irradiation of visible light from a Xe lamp with a Y-48 cut-filter.

報告者らのグループでは、プラズモニック光触媒とは別に、紫外光型 TiO₂ 光触媒によるアンモニアからの H₂ 生成反応における金

属助触媒の効果を検討し、水素過電圧の小さい (低い) 金属ほど大きな H₂ 生成速度を示すことを報告している。したがって、著者らが結論したように、小さな Au 粒子が H₂ 生成サイトとなっているなら、Au よりも水素過電圧の小さい Pt を助触媒として用いると、H₂ 生成速度がさらに大きくなると予想した。そこで、H₂ 生成サイトとなる Pt などの助触媒を従来の光析出法で担持し、その後、Au 粒子をコロイド電着法で担持することにより、小さな助触媒金属粒子と Au 粒子を TiO₂ 上で共存させることに成功した。コロイド電着法は、あらかじめ調製した Au コロイド (平均粒径: 13 nm) 溶液に TiO₂ を懸濁させた後に光を照射する方法で、Au コロイドの粒径を変えることなく TiO₂ 上に固定化することが出来る。2 つの方法を組み合わせることで調製した材料 (Au/TiO₂-Pt) と Au/TiO₂、TiO₂-Pt の TEM 像を Fig. 6 に示す。Au/TiO₂-Pt では小さな粒径の Pt 粒子 (平均粒径: 3.8 nm) と大きな粒径の Au 粒子 (平均粒径: 13 nm) が別々に TiO₂ 上に担持されているのがわかる。様々な触媒を用いた 2-プロパノールからの H₂ 生成反応の結果を Fig. 7 に示す。対照実験として、同条件下における TiO₂ や TiO₂-Pt を用いた反応を行ったが、H₂ 生成活性を示さなかった。これに対して、Au/TiO₂ では H₂ 生成反応が進行した。また、Au/TiO₂-Pt の H₂ 生成速度は Au/TiO₂ のものと比較して 7.5 倍であった。したがって、Au/TiO₂-Pt および Au/TiO₂ からの H₂ 生成は Pt の熱触媒作用や TiO₂ のバンドギャップ励起によるものではないといえる。また、様々な金属を助触媒 (M) として用いた材料 (Au/TiO₂-M) を調製し、金属の種類の影響を検討した結果 (Fig. 8) 著者らの予想通り、水素過電圧の小さい金属 (Pt) を助触媒として用いたとき、大きな H₂ 生成速度が得られた。したがって、Au/TiO₂-Pt 試料では、Pt が H₂ 生成サイトとして有効に機能していると結論した。

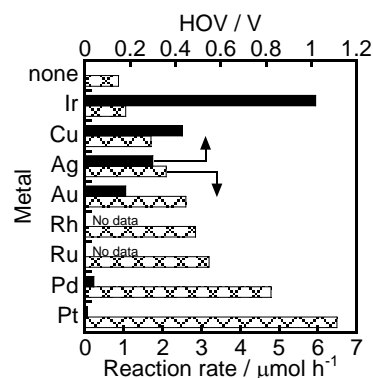


Fig. 8 Effect of metal co-catalysts (M) on rates of production of H₂ from 2-propanol in aqueous suspensions of Au/TiO₂-M samples (bottom) and hydrogen over-voltage (HOV) of electrodes composed of M (top).

この触媒系の駆動メカニズムを Fig. 9 に示した。大きく分けて 4 つのプロセスから構成されており、1) Au が SPR により光を吸収する、2) Au の SPR 励起により生成した電子は TiO₂ の伝導帯に注入される、3) 電子欠乏状態の Au 粒子上で酸化反応が起こり、Au 粒子は元の金属状態に戻る、4) TiO₂ の伝導帯上の電子は金属助触媒上に移り、H⁺の還元反応が起こる、と予想される。

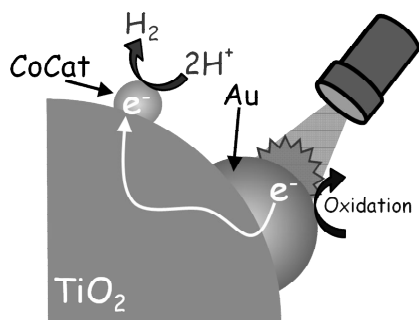


Fig. 9 Expected reaction mechanism for production of H₂ from 2-propanol in aqueous suspensions of Au/TiO₂-M under irradiation of visible light.

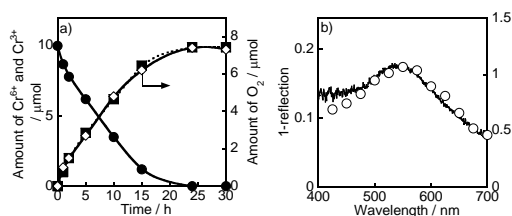


Fig. 10 (a) Time courses of the amounts of Cr⁶⁺ (●), Cr³⁺ (○) and O₂ (□) in aqueous suspensions of Au/TiO₂-Pt under irradiation of visible light from a green LED. (b) Subtraction spectrum obtained from spectra of Au/TiO₂-Pt and TiO₂-Pt measured with barium sulfate as a reference (left axis) and action spectrum of Au/TiO₂-Pt (○) in reduction of Cr⁶⁺ (right axis).

Au/TiO₂-Pt 光触媒を用いた O₂ 生成にも成功した。O₂ 生成反応は水の分解反応を達成するうえで重要な反応である。従来、O₂ 生成の活性評価には Ag⁺の還元反応と組み合わせて行われていたが、プラズモニック光触媒においては、Ag 析出により Au の SPR 吸収がなくなるため正確な O₂ 生成活性を評価できなかった。報告者らは 6 価クロムイオン (Cr⁶⁺) の還元反応に着目した。酸性条件下において、Cr⁶⁺は還元後、3 価クロムイオン (Cr³⁺) となり液中にとどまるため、光触媒上には析出しない。Cr⁶⁺共存下における水の酸化反応による O₂ 生成反応を行ったところ、Cr⁶⁺の減少と Cr³⁺の生成が確認され、同時に化学量論通りの O₂ が生成した (Fig. 10(a))。また、本触媒を用いた O₂ 生成反応におけるアクションスペクトルを測定したところ、Au の SPR

吸収とよく似た傾向となることから、O₂ 生成が SPR 吸収により誘起された光触媒反応であることがわかった (Fig. 10(b))。

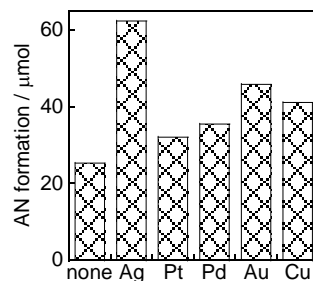


Fig. 11 Effect of metal co-catalysts (M) on amount of AN formation from NB for 5 h in 2-propanol suspensions of Au/TiO₂-M samples.

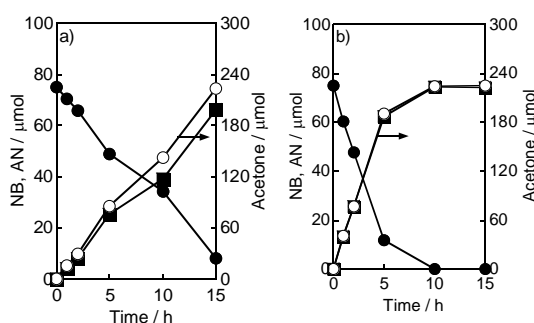


Fig. 12 Time courses of the amounts of nitrobenzene (●), aniline (○), acetone (□) in 2-propanol suspensions of (a) Au/TiO₂ and (b) Au/TiO₂-Ag under irradiation of visible light from a Xe lamp with a Y-48 cut filter.

(4) 有機化合物の還元反応

プラズモニック光触媒を用いた酸化反応の報告例は増えているが、還元反応の報告例は非常に少ない。前に紹介したように、著者らは酸化と還元サイトを分離したプラズモニック光触媒 (Au/TiO₂-M) の調製に成功した。これは、金属助触媒 (M) を自由に変更することにより、反応系に適した触媒設計が可能であることを示している。そこで、Au/TiO₂-M を用いた有機化合物の還元反応を試みた。まずは、TiO₂ 光触媒系において報告例が多い、ニトロベンゼン (NB) のアニリン (AN) への還元を検討した。本反応系における助触媒の効果を Fig. 11 に示した。この結果より、いずれの助触媒を担持した試料も助触媒未修飾 Au/TiO₂ より高い AN 生成活性を示した。また、Au/TiO₂ および最高活性を示した Au/TiO₂-Ag による NB 還元反応の経時変化を Fig. 12 に示す。いずれの場合も AN と同時に、2-プロパノールの酸化生成物であるアセトンが得られた。しかしながら、Au/TiO₂ を用いた場合 (Fig. 12(a))、量論量より多くのアセトンが生成し、酸化反応が優勢になっていることがわかった。Ag を担持すると量論通りに AN とアセトンが生成し

(Fig. 12(b)) Ag 助触媒によって還元反応が加速されることが明らかになった。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Visible light-induced hydrogen and oxygen formation over Pt/Au/WO₃ photocatalyst utilizing two types of photoabsorption due to surface plasmon resonance and band-gap excitation, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **136**, 586 (2014).

DOI: 10.1021/ja410230u

A. Tanaka, K. Fuku, T. Nishi, K. Hashimoto, H. Kominami, Functionalization of Au/TiO₂ Plasmonic Photocatalysts with Pd by Formation of a Core-Shell Structure for Effective Dechlorination of Chlorobenzene Under Irradiation of Visible Light, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **49**, 16983 (2013).

DOI: 10.1021/jp403855p

A. Tanaka, K. Nakanishi, R. Hamada, K. Hashimoto, H. Kominami, Simultaneous and stoichiometric water oxidation and Cr(VI) reduction in aqueous suspensions of functionalized plasmonic photocatalyst Au/TiO₂-Pt under irradiation of green light, *ACS Catal.*, 査読有, **3**, 1886 (2013).

DOI: 10.1021/cs400433r

A. Tanaka, K. Hashimoto, B. Ohtani, H. Kominami, Non-linear photocatalytic reaction induced by visible-light surface-plasmon resonance absorption of gold nanoparticles loaded on titania particles, *Chem. Commun.*, 査読有, **49**, 3419 (2013).

DOI: 10.1039/C3CC41122B

A. Tanaka, Y. Nishino, S. Sakaguchi, T. Yoshikawa, K. Imamura, K. Hashimoto, H. Kominami, Functionalization of plasmonic Au/TiO₂ photocatalyst with Ag co-catalyst for quantitative reduction of nitrobenzene to aniline in 2-propanol suspensions under irradiation of visible light, *Chem. Commun.*, 査読有, **49**, 2551 (2013).

DOI: 10.1039/C3CC39096A

A. Tanaka, S. Sakaguchi, K. Hashimoto, H. Kominami, Preparation of Au/TiO₂ with Metal Cocatalysts Exhibiting Strong Surface Plasmon Resonance Effective for Photoinduced Hydrogen Formation under Irradiation of Visible Light, *ACS Catal.*, 査読有, **3**, 79 (2013).

DOI: 10.1021.cs3006499

A. Tanaka, A. Ogino, M. Iwaki, K. Hashimoto, A. Ohnuma, F. Amano, B. Ohtani, H. Kominami, Gold- Titanium(IV) Oxide Plasmonic Photocatalysts Prepared by a Colloid- Photodeposition Method: Correlation Between Physical Properties and

Photocatalytic Activities, *Langmuir*, 査読有, **28**, 13105 (2012).

DOI: 10.1021/la301944b

A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Preparation of Au/CeO₂ exhibiting strong surface plasmon resonance effective for selective or chemoselective oxidation of alcohols to aldehydes or ketones in aqueous suspensions under irradiation of green light, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **134**, 14526 (2012).

DOI: 10.1021/ja305225s

A. Tanaka, S. Sakaguchi, K. Hashimoto, H. Kominami, Preparation of Au/TiO₂ exhibiting strong surface plasmon resonance effective for photoinduced hydrogen formation from organic and inorganic compounds under irradiation of visible light, *Catal. Sci. Technol.*, 査読有, **2**, 907 (2012).

DOI: 10.1039/C2CY20108A

A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Gold and Copper Nanoparticles Supported on Cerium(IV) Oxide: A Photocatalyst Mineralizing Organic Acids under Red Light Irradiation, *ChemCatChem*, 査読有, **3**, 1619 (2011).

DOI: 10.1002/cctc.201100158

A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in an aqueous suspension of gold nanoparticles supported on cerium(IV) oxide under irradiation of green light, *Chem. Commun.*, 査読有, **47**, 10446 (2011).

DOI: 10.1039/c1cc13801d

[学会発表] (計 15 件)

田中淳皓, 橋本圭司, 古南 博, 金の表面プラズモン共鳴と酸化タンゲステン(VI)のバンドギャップ励起を用いた可視光水素生成反応, 第 113 回触媒討論会, 2014 年 3 月 27 日, 豊橋.

[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

古南 博 (KOMINAMI, Hiroshi)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号 : 00257966