

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289307

研究課題名(和文) 表面プラズモン共鳴型光触媒の機能化と可視・赤外光誘起反応

研究課題名(英文) Functionalization of plasmonic photocatalysts and visible and infrared light-induced reactions

研究代表者

古南 博 (KOMINAMI, Hiroshi)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：00257966

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,000,000円

研究成果の概要(和文)：酸化チタン(TiO₂)粉末上に金(Au)粒子とニッケル/酸化ニッケル(Ni/NiO)粒子を修飾することにより、可視光照射下、添加剤を含まない純水の分解反応(2H₂O → 2H₂ + O₂)に成功した。この光触媒はTiO₂、Au粒子およびNi/NiO粒子がそれぞれ、電子伝達物質、可視光吸収部位・酸化反応場および還元反応場を担う「機能分離型プラズモニック光触媒」であり、この触媒設計により効率的な電荷分離が促進され、究極の反応である水分解による水素および酸素生成を達成したといえる。

研究成果の概要(英文)：We found that plasmonic Au particles on titanium(IV) oxide (TiO₂) act as a visible-light-driven photocatalyst for overall water splitting free from any additives. This is the first report showing that surface plasmon resonance (SPR) in a suspension system induces overall water splitting effectively. Nickel (Ni)-modified Au/TiO₂ exhibited 5-times higher rates of H₂ and O₂ evolution than those of Ni-free Au/TiO₂. We succeeded in designing a novel solar energy conversion system including three elemental technologies, charge separation with light harvest and active site for O₂ evolution (plasmonic Au particles), charge transfer from Au to the active site for H₂ production (TiO₂), and active site for H₂ production (Ni cocatalyst), by taking advantage of a technique for fabricating size-controlled Au and Ni nanoparticles. Water splitting occurred in aqueous suspensions of Ni-modified Au/TiO₂ even under irradiation of light through an R-62 filter

研究分野：触媒化学

キーワード：光触媒 プラズモニック光触媒 表面プラズモン共鳴 可視光

1. 研究開始当初の背景

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): 白金担持酸化タングステン、銅担持酸化タングステンなど

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。

我々は、Au担持酸化セリウム(Au/CeO₂)が、緑色光(約550 nm)照射下における有機酸の完全分解反応に高い活性を示すことを見いだした(*Chem. Commun.*, **46**, 1287 (2010))。これは、ナノ粒子のSPRを利用し、可視光、しかも、緑色光で有機化合物を無機化した初めての報告である。Au/CeO₂は特異な酸化特性を示し、緑色光照射下、ベンジルアルコールを定量的にベンズアルデヒドへと変換し(*Chem. Commun.*, **47**, 10446 (2011))、また、易酸化性であるアミノをもつベンジルアルコールを定量的にアミノベンズアルデヒドへと変換することを見いだした(*J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14526 (2012))。強いSPR吸収を示すAu/CeO₂の設計・合成に関する知見をAu/TiO₂の合成に展開して、金コロイド光電着法を開発し、非常に高活性なAu/TiO₂の合成に成功した(*Langmuir*, **28**, 13105 (2012))。さらに、SPR型Au/TiO₂光触媒の機能化(functionalization)をめざし、光析出法とAuコロイド光電着法を組み合わせることにより、助触媒(M)とAuを個別に担持したAu/TiO₂-Mの調製に成功し、これが、可視光照射下における水素生成(M: Ptのとき、*ACS Catal.*, **3**, 79 (2013))、酸素生成(M: Ptのとき、*ACS Catal.*, **3**, 1886 (2013))やニトロベンゼンのアニリンへの変換(M: Agのとき、*Chem. Commun.*, **49**, 2551 (2013))において、未機能化Au/TiO₂比べ、著しく高い活性を示すことを見いだした。

2. 研究の目的

本研究では、金(Au)をはじめとする金属ナノ粒子の形態や粒径、半導体上への接合状態を制御すること、また、異種金属(助触媒)を巧みに組み合わせることにより、光応答性(可視光および赤外光)や酸化還元特性、さ

らに、基質選択性や官能基選択性を自由に变化させることをめざす。また、SPRによる光吸収・電子移動と可視光応答型半導体のバンドギャップ励起による電子移動を組み合わせ、これまでにない、効率的で高機能な光触媒系を構築し、可視光および赤外光により誘起される水素および酸素生成反応をめざす。

3. 研究の方法

金属ナノ粒子/金属酸化物半導体の合成法を確立するとともに、金属ナノ粒子/金属酸化物半導体の長波長応答化をめざした。また、第2金属を助触媒として加え、機能化SPR型光触媒を合成した。合成した各種光触媒を用いて、可視光照射下、各種有機化合物の選択的変換(選択酸化、選択還元、化学選択的反応)を検討した。さらに、SPR型光触媒と可視光応答型半導体を組み合わせた複合型光触媒を合成し、それを用いた水素および酸素生成を評価した。さらに、近赤外光応答化も試みた。光触媒の合成と反応特性評価と平行して、各種分光法(作用スペクトルなど)や電気化学測定結果から、SPR型光触媒の電子移動過程や反応機構について考察した。

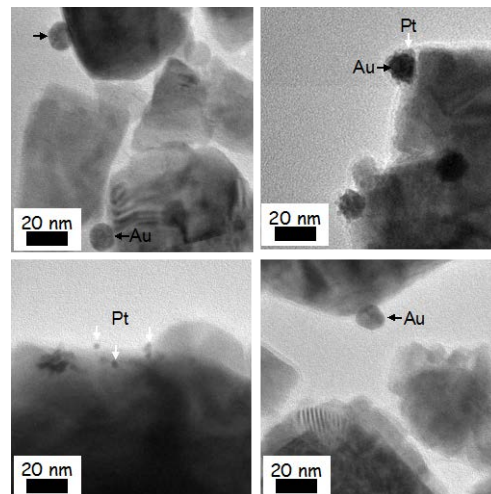


図1 TEM写真 (a) Au(3.0)/WO₃, (b) Pt(0.5)/Au(3.0)/WO₃ and (c, d) Au(3.0)/WO₃-Pt(0.5)

4. 研究成果

(1) Pt/Au/WO₃

① キャラクターゼーション

Au/TiO₂ やAu/TiO₂-Pt中のTiO₂は、Au粒子の保持と電子伝導、吸着の役割を担っているだけであり、半導体光触媒としては機能していない。そこで、TiO₂の代わりに可視光応答型光触媒である酸化タングステン(VI)(WO₃)を用いたAuプラズモニック光触媒の調製を試みた。光析出法により、AuのWO₃への担持、つぎに、PtのAu上への担持を行った。Au/WO₃、Pt/Au/WO₃およびAu/WO₃-PtのTEM写真を図1に示す。Au/WO₃のTEM写真(図1(a))において、WO₃上に平均粒径13 nmのAu粒子が観察され、Auコロイド(13 nm)の粒径が変わ

ることなく固定化されていた。Pt/Au/WO₃のTEM写真(図1(b))において、Au粒子上にPt粒子が担持されていた。一方、Au/WO₃-PtのTEM写真(図1(c, d))から、大きなAu粒子(13 nm)と小さなPt粒子(3.2 nm)がWO₃上に担持されていることがわかった。WO₃およびPt/Au/WO₃の光吸収特性およびLED光源の照射波長・強度を図2に示す。WO₃は450 nm以下の可視光領域に吸収を示し、また、Pt/Au/WO₃は、加えて550 nm付近にAuナノ粒子特有のSPRによる吸収を示した。光吸収スペクトルと照射光スペクトルとの比較から、青色LEDの光($\lambda_{\max}=460$ nm)のみがWO₃を励起し、緑色LEDの光($\lambda_{\max}=530$ nm)とAuナノ粒子が強く共鳴すると考えられる。

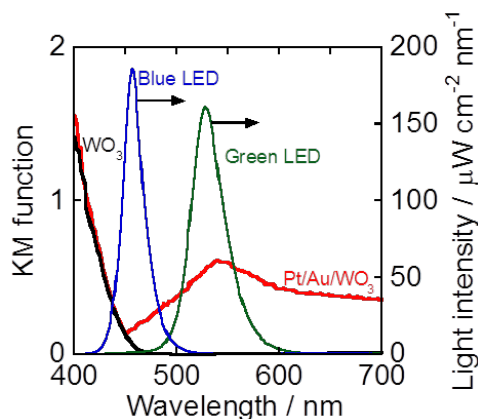


図2 WO₃およびPt(0.5)/Au(3.0)/WO₃の吸収スペクトルおよび青色と緑色LEDから照射される可視光

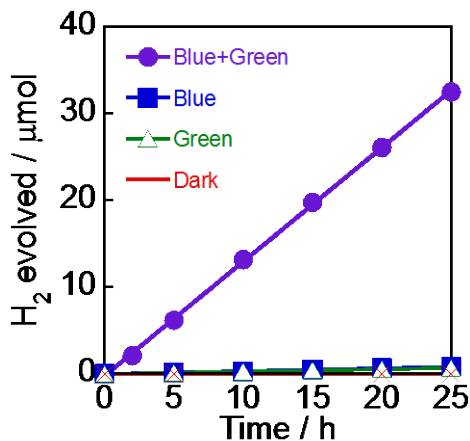


図3 青色および緑色LEDからの光照射下におけるPt(0.5)/Au(3.0)/WO₃の2-プロパノール-水懸濁液からのH₂生成

②H₂生成反応

青色LEDと緑色LEDの光を単独または同時に照射した時、2-プロパノールからのH₂生成反応の結果を図3に示す。緑色光あるいは青色光の一方をPt/Au/WO₃に照射した場合、H₂の生成速度は非常に小さかった(青色: 0.034

$\mu\text{mol h}^{-1}$ 、緑色: $0.028 \mu\text{mol h}^{-1}$)のに対し、両者を同時に照射すると生成速度は約40倍($1.3 \mu\text{mol h}^{-1}$)になった。この結果より、大きなH₂生成速度を得るには、WO₃のバンドギャップ励起とAuナノ粒子のSPRの両方が必要であることがわかった。

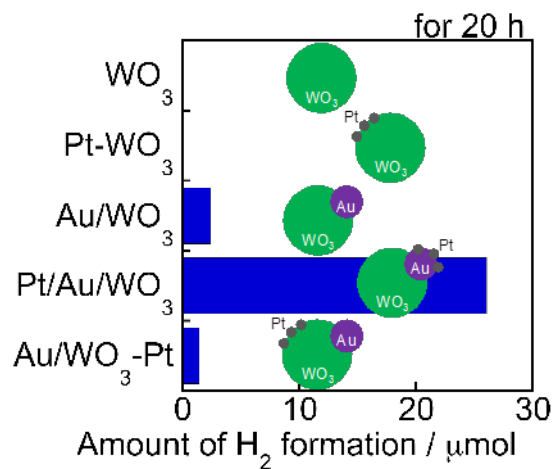


図4 青色および緑色LED光照射下における2-プロパノールからのH₂生成

また、各種光触媒を用いた青色および緑色LEDの光照射20時間後のH₂生成量を図4に示す。WO₃およびPt/WO₃からはH₂は生成せず、WO₃のバンドギャップ励起のみではH₂を生成できない(励起電子のポテンシャル不足)ことを示している。これに対し、Au/WO₃からはH₂が生成し、Pt/Au/WO₃からはさらに多くのH₂が生成した。これらの結果は、Auナノ粒子のSPRがH₂生成において必須であることを示している。Au/WO₃やPt/Au/WO₃において、青色光でWO₃を励起することによりH₂生成速度が大きくなったことから、WO₃のバンドギャップ励起がH₂生成を加速させることを示している。また、Au/WO₃-PtからのH₂生成量は、同じ組成のPt/Au/WO₃と比較して、大きく低下した。この結果より、光触媒中のPt粒子の位置もH₂生成においてきわめて重要であることがわかった。また、青色LEDおよび緑色LEDの光照射下、Pt/Au/WO₃からのH₂生成に与えるPt量の影響を図5に示す。0.5 wt%までは担持量の上昇にともないH₂生成速度は大きくなったが、それ以上の担持量では小さくなった。図5(b)にPt(2.0)/Au(3.0)/WO₃のTEM像を示す。この図より、Ptの高担持領域では、Pt粒子はAu粒子上だけでなく、WO₃上にも担持されているのがわかる。したがって、WO₃のバンドギャップ励起により生成した電子がPt/Au粒子だけでなく、WO₃上のPt粒子に移動するためにH₂生成速度が減少したと考えられる。

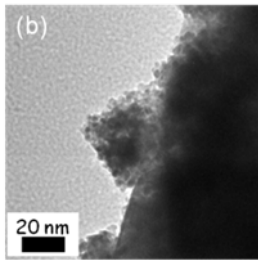
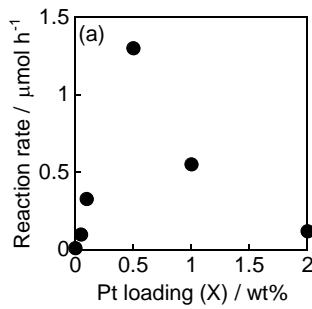


図 5 (a) Pt(X)/Au(3.0)/WO₃試料によるH₂生成速度に与えるPt担持量の影響、(b) Pt(2.0)/Au(3.0)/WO₃のTEM写真

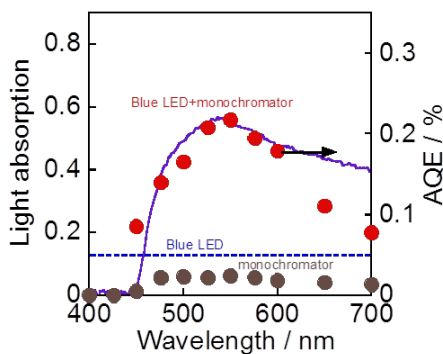
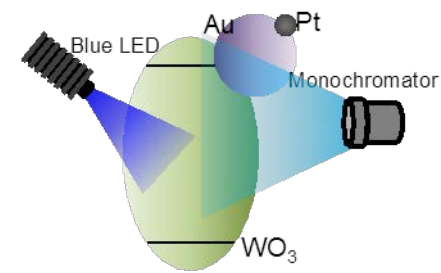


図 6 青色LED光照射および未照射下、Pt(0.5)/Au(3.0)/WO₃によるH₂生成の光波長依存性

③反応メカニズム

H₂生成におけるAuのSPRとWO₃のバンドギャップの励起の寄与を確認するために、Pt/Au/WO₃を用いた、青色あるいは緑色の支援光照射下におけるアクションスペクトルを測定した(図6)。アクションスペクトルは各波長におけるみかけの量子効率(AQE)を下記の式を用いて算出し、プロットした。

$$AQE = \frac{2 \times \text{the amount of H}_2}{\text{the amount of incident photon}} \times 100$$

まず、LEDの支援光がない、単色光のみで測定したアクションスペクトルはAuのSPR吸収とよく似た傾向を示したことから、AuのSPRがH₂生成に寄与していることが明らかである。つぎに、青色光でWO₃を励起させながら測定するとAQEが大幅に向上し、WO₃のバンドギャップ励起がSPR誘起H₂生成を加速させることが再確認された。そのときのアクションスペクトル(図6)もAuのSPR吸収スペクトルと似ており、AuのSPRがH₂生成に強く関与していることが確認された。さらに、WO₃のバンドギャップ励起の寄与を明らかにするため、緑色光でAuのSPRを誘起しながら、アクションスペクトル(図7)を測定したところ、WO₃の吸収スペクトルと同様の傾向が見られ、青色光の追加照射によるAQEの上昇にはWO₃のバンドギャップ励起が大きく寄与していることがわかった。これらの結果より、AuのSPR誘起とWO₃のバンドギャップ励起の協奏がH₂生成において重要であることが明らかになった。

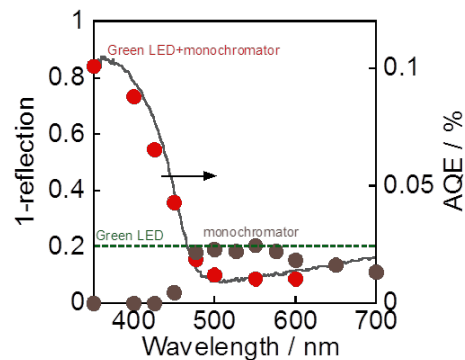
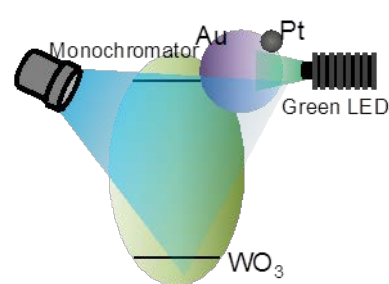


図 7 緑色LED光照射および未照射下、Pt(0.5)/Au(3.0)/WO₃によるH₂生成の光波長依存性

Pt/Au/WO₃を用いたH₂生成における駆動想定図を図8に示す。5つのプロセス; 1) AuのSPR吸収、2) AuからPtへの電子移動、3) Pt上でのH⁺の還元反応、4) WO₃のバンドギャップ励起によって生成した正孔による2-プロパノールの酸化反応、5) WO₃から生成した励起電子による(Au)_n⁺の(Au)_nへの還元反応、から成り立っていると考えられる。Zスキーム型

とは異なる新規な仕組みにより、本触媒系の電荷分離が促進されていると考えられる。

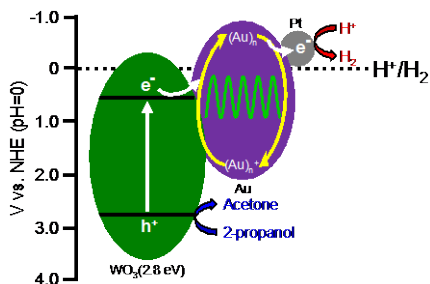


図 8 想定されるPt/Au/WO₃上でのH₂生成機構

(2) Au/TiO₂-M

可視光応答性光触媒材料を用いた水分解反応が精力的に研究されている。我々は、Au/TiO₂によるSPR誘起H₂生成反応が進行すること、また、助触媒(Ptなど)を添加することにより、還元反応とSPRによる光吸収(＋酸化反応)の機能が分離され、その結果、捕捉剤存在下におけるH₂生成(2-プロパノール)およびO₂生成速度が大きくなることを報告している。本研究はAu/TiO₂を用いた可視光照射下における純水からのH₂およびO₂生成反応を行った。また、助触媒の添加効果も検討した。

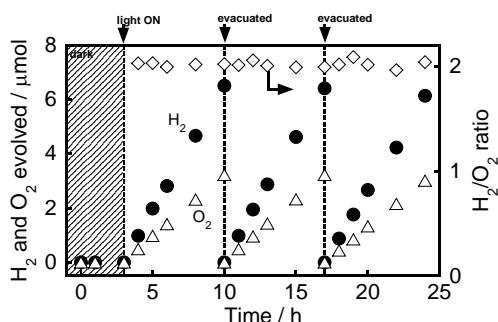


図 9 L-42 フィルターを装着したキセノンランプからの可視光照射下、Au(1.0)/TiO₂ による水からのH₂およびO₂の生成

TiO₂へのAuの担持法は、あらかじめ調製したAuコロイドを紫外光照射しながら酸化物上に担持するコロイド光電着法を用いた。また、各種助触媒の担持には光析出法(Pt, Au, Pd, Rh, Ag)および含浸法(Ni, Ru)を用いた。水の分解反応は、閉鎖循環系に接続した側方照射型反応容器を用いて室温で行った。光触媒 300 mgを純水 300 cm³中に懸濁させ、真空ポンプで系内の空気を脱気した後、L42 カットフィルターを装着した 300 W Xeランプを光源として可視光を照射した。生成したH₂およびO₂は閉鎖循環系に直結させたTCD-GC (MS-5Aカラム)を用いて定量した。

可視光照射下における、水分解によるH₂およびO₂生成反応の結果を図9に示す。3時間までの暗下において水分解反応は起らず、光照射開始とともにH₂とO₂が量論通り生成した。また、脱気後、再び光照射を行ったと

ころ、活性低下は見られず、水の分解反応は安定に進行した。

Au/TiO₂に各種助触媒を担持した場合の光照射 4 時間後までのH₂とO₂の総生成量を図10に示す。各生成物の量は助触媒の種類によって変化し、含浸法でNiを担持した試料(Au/TiO₂-NiO_x)が最も高いH₂、O₂生成量を示し、Au/TiO₂の5倍となった。対照実験として、同条件下におけるTiO₂-NiO_xおよびTiO₂を用いた反応を行ったが、H₂やO₂は検出されなかった。したがって、Au/TiO₂-NiO_xおよびAu/TiO₂による水分解反応はNiの触媒作用やTiO₂のバンドギャップ励起によるものではなく、AuのSPRに誘起されたものであるといえる。

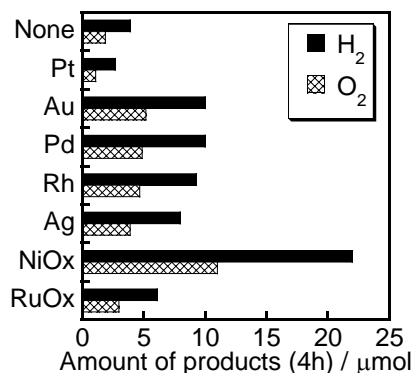


図 10 水分解反応に対するAu(1.0)/TiO₂ の助触媒 (0.5 wt%) 修飾効果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 19 件)

- ① A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, A very simple method for the preparation of Au/TiO₂ plasmonic photocatalysts working under irradiation of visible light in the range of 600–700 nm, *Chem. Commun.*, 査読有, **53**, 4759-4762 (2017). DOI: 10.1039/C7CC00645D.
- ② M. Fukui, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Visible light-induced heterogeneous Meerwein-Ponndorf-Verley-type reduction of an aldehyde group over an organically modified titanium dioxide photocatalyst, *Chem. Commun.*, 査読有, **53**, 4215-4218 (2017). DOI: 10.1039/C7CC00645D.
- ③ M. Fukui, H. Kouda, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Heterogeneous Meerwein-Ponndorf-Verley-type Reduction of Aromatic Aldehydes Having Other Reducible Functional Groups over a TiO₂ Photocatalyst, *Chem. Select*, 査読有, **2**, 2293-2299 (2017). DOI: 10.1002/slct.201602018.

- ④ A. Tanaka, K. Teramura, S. Hosokawa, H. Kominami, T. Tanaka, Visible light-induced water splitting in an aqueous suspension of a plasmonic Au/TiO₂ photocatalyst with metal co-catalysts, *Chem. Sci.*, 査読有, **8**, 2574-2580 (2017). DOI: 10.1039/C6SC05135A.
- ⑤ S. Kitano, M. Sadakiyo, K. Kato, M. Yamauchi, H. Asakura, T. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Effects of the structure of the Rh³⁺ modifier on photocatalytic performances of an Rh³⁺/TiO₂ photocatalyst under irradiation of visible light, *Appl. Catal. B: Environ.*, 査読有, **205**, 340-346 (2017). DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.12.047.
- ⑥ H. Kominami, S. Kitagawa, Y. Okubo, M. Fukui, K. Hashimoto, K. Imamura, Organically modified titania having a metal catalyst: A new type of liquid-phase hydrogen-transfer photocatalyst working under visible light irradiation and H₂-free conditions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, **18**, 16076-16079 (2016). DOI: 10.1039/C6CP01847E.
- ⑦ H. Kominami, M. Higa, T. Nojima, T. Ito, K. Nakanishi, K. Hashimoto, K. Imamura, Copper-Modified Titanium Dioxide: A Simple Photocatalyst for the Chemoselective and Diastereoselective Hydrogenation of Alkynes to Alkenes under Additive-Free Conditions, *ChemCatChem*, 査読有, **8**, 2019-2022 (2016). DOI: 10.1002/cctc.201600290.
- ⑧ A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Control of Surface Plasmon Resonance of Au/SnO₂ by Modification with Ag and Cu for Photoinduced Reactions under Visible-Light Irradiation over a Wide Range, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **22**, 4592-4599 (2016). DOI:10.1002/chem.201504606.
- ⑨ S. Kitano, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Metal ion-modified TiO₂ photocatalysts having controllable oxidative performance under irradiation of visible light, *Appl. Catal. A: Gen.*, 査読有, **521**, 202-207 (2016). DOI:10.1016/j.apcata.2015.10.045.
- ⑩ H. Kominami, K. Kitsui, Y. Ishiyama, K. Hashimoto, Simultaneous removal of nitrite and ammonia as dinitrogen in aqueous suspensions of a titanium(IV) oxide photocatalyst under reagent-free and metal-free conditions at room temperature, *RSC Adv.*, 査読有, **4**, 51576-51579 (2014). DOI:10.1039/C4RA09900A.
- ⑪ S. Kitano, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Selective oxidation of alcohols in aqueous suspensions of rhodium ion-modified TiO₂ photocatalysts under irradiation of visible light, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, **16**, 12554-12559 (2014). DOI: 10.1039/C4CP00863D.
- ⑫ K. Imamura, K. Nakanishi, K. Hashimoto, H. Kominami, Chemoselective reduction of nitrobenzenes having other reducible groups over titanium(IV) oxide photocatalyst under protection-, gas- and metal-free conditions, *Tetrahedron*, 査読有, **70**, 6134-6139 (2014). DOI: 10.1016/j.tet.2014.04.067.
- ⑬ K. Imamura, Y. Okubo, T. Ito, A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, Photocatalytic hydrogenation of alkenes to alkanes in alcoholic suspensions of palladium-loaded titanium(IV) oxide without use of hydrogen gas, *RSC Adv.*, 査読有, **4**, 19883-19886 (2014). DOI: 10.1039/C4RA02275K.
- ⑭ H. Kominami, S. Yamamoto, K. Imamura, A. Tanaka, K. Hashimoto, Photocatalytic chemoselective reduction of epoxides to alkenes along with formation of ketones in alcoholic suspensions of silver-loaded titanium(IV) oxide at room temperature without use of reducing gas, *Chem. Commun.*, 査読有, **50**, 4558-4560 (2014). DOI: 10.1039/C3CC49340G.
- ⑮ 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**, 586-589 (2014). DOI: 10.1021/ja410230u.
- ⑯ A. Tanaka, S. Sakaguchi, K. Hashimoto, H. Kominami, Photocatalytic reactions under irradiation of visible light over gold nanoparticles supported on titanium(IV) oxide powder prepared by using multi-step photodeposition method, *Catal. Sci. Technol.*, 査読有, **4**, 1931-1938 (2014). DOI: 10.1039/C4CY00042K.

[学会発表] (計 80 件)

①八木稜祐、田中淳皓、橋本圭司、古南 博、アスペクト比を変えたAuナノロッドの安定固定化とそのプラズモニク光触媒作用の評価、第 119 回触媒討論会、2017 年 3 月 22 日、首都大学東京南大沢キャンパス (八王子市)

[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・教授

研究者番号 : 00257966