

構造の精密制御による高機能半導体ナノ粒子光触媒の開発と環境浄化への応用

研究代表者 名古屋大学大学院工学研究科 鳥本 司

概要

ジングルベル型構造をもつシリカ被覆硫化カドミウムナノ粒子複合体に存在する内部空隙は、ナノフラスコとして利用することができる。コアである半導体の光触媒反応を利用し、空隙に金属ナノ粒子を光析出させることができ、金属-半導体ヘテロ接合粒子を作製することができた。その金属粒子サイズは、空隙サイズにより制御できた。さらに、得られた複合体粒子は、光触媒として高い活性を示し、ニトロベンゼンを光触媒的に還元することによりアゾキシベンゼンを合成することができた。還元生成物の生成量および選択性は用いる複合体粒子のナノ構造に依存して変化した。

1. 緒言

半導体光触媒を用いて、太陽光エネルギーを効率よく化学エネルギーに変換する試みが活発になされている。これまで、その研究の多くは、調製が容易な比較的粒径の大きな半導体粒子を用いて行われている。一方、粒径が10 nm以下の半導体ナノ粒子では、量子サイズ効果により粒径減少に伴って伝導帯下端および価電子帯上端の電位がそれぞれ負側および正側にシフトし、バルク粒子よりも大きな還元力および酸化力をもつ。しかしながら、ナノ粒子は大きな比表面積を持ち凝集しやすいために、何らかの安定化剤を粒子表面に強く吸着させて粒子の凝集を防ぐ必要がある。このために、半導体ナノ粒子を光触媒として利用した場合には、粒子表面の安定化剤層が少なからずその光触媒活性に影響を与え、真の光触媒活性を評価するには適さない。

私たちの研究グループでは、単分散半導体ナノ粒子の新規作製法として、サイズ選択的光エッチング法を開発した。吸収端付近の波長の単色光照射により大きな半導体粒子のみを選択的に光エッチングしより小さいナノ粒子に粒径をそろえる方法である⁽¹⁾。さらに、硫化カドミウムなどの半導体粒子の表面をシリカ薄膜で被覆することによりコア-シェル構造体を作製した後、サイズ選択的光エッチング法を適用することで、シリカシェルと半導体ナノ粒子コアとの間にナノサイズの空隙が形成されることを報告した。得られた粒子は、鈴に似た構造を持つことから“ジングルベル型構造体”と名付けた。また、内部空隙のサイズは光エッチングに用いる照射単色光波長により制御可能であることを見いだした⁽²⁾。また、コアである半導体ナノ粒子は、シェル内部表面とコア粒子がほとんど接触しておらず、未修飾のままナノ粒子表面が露出しているために、メタノール脱水素反応の光触媒としてもちいと非常に高い活性をしめすことを報告した⁽³⁾。

そこで本研究では、このジングルベル型構造をもつシリカ被覆硫化カドミウムナノ粒子の内部空隙をナノフラスコとして利用することによる、新規金属-半導体ナノ粒子複合体の作製

を試みた。また、得られた複合体粒子を、光触媒とするニトロベンゼンの還元反応を行い、複合体粒子のナノ構造が光触媒活性に及ぼす影響を評価した。

2. ジングルベル型粒子の内部空隙をナノフラスコとする半導体-金属ナノ接合形成

2-1. 実験

2-1-1. シリカ被覆硫化カドミウムナノ粒子 (SiO_2/CdS) の作製

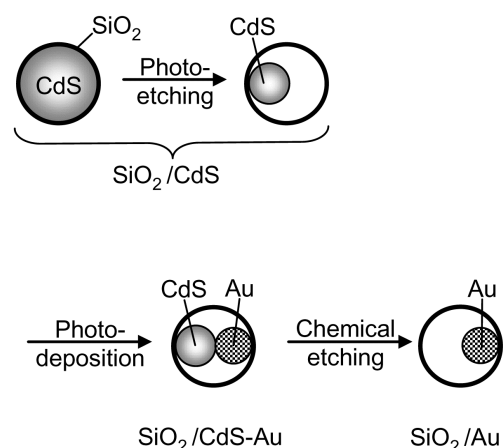
AOT逆ミセル法をもちいて、CdSナノ粒子（平均粒径 5.0 nm）のトルエン溶液を作製した。この溶液に、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTS) を添加し、粒子表面を化学修飾した。さらに、MPTS修飾CdSナノ粒子トルエン溶液 ($[\text{CdS}] = 3.3 \text{ mmol dm}^{-3}$) 400 cm^3 に、テトラエチルオルトケイ酸 (TEOS) 2.3 cm^3 と25%アンモニア水0.50 cm^3 を添加し、一晚攪拌した。この溶液を還流しながら、水400 cm^3 を滴下し、アルコキシシリル基を完全に加水分解し、脱水縮合させた。得られた沈殿を遠心分離により回収し、真空乾燥した ($\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{CdS}$)。一方、薄いシリカシェルをもつ複合粒子 ($\text{SiO}_2(\text{thin})/\text{CdS}$) を、TEOSを添加せずに上述の方法で作製し、対象サンプルとした。

2-1-2. サイズ選択的光エッチングによるジングルベル型構造粒子の作製

得られた SiO_2/CdS 粉末 (80 mg) を酸素が飽和したメチルピオロゲン水溶液 (50 $\mu\text{mol dm}^{-3}$) 50 cm^3 に分散させた。光源としてアルゴンイオンレーザーを用い、この懸濁液に激しく攪拌しながら、514, 488, あるいは458 nmのレーザー光を照射した。光照射は、粉末の拡散反射スペクトルが変化しなくなるまで行った (約8時間)。光エッチング後の SiO_2/CdS 粉末 (ジングルベル型構造体) を、真空乾燥して以後の実験に用いた。

2-1-3. 金属ナノ粒子の光析出による半導体-金属ナノ複合粒子の作製

ジングルベル型構造 SiO_2/CdS のCdSナノ粒子コアの光触媒作用を用い、CdS粒子表面上に金属粒子を光析出させた。 SiO_2/CdS をメタノール水溶液 (50%) に分散させ、種々の量の貴金属塩を添加した。400 W超高压水銀ランプを用いて、300 nm以上の光を、アルゴン雰囲気下でこの懸濁液に光照射することにより、金属ナノ粒子を光析出させた。貴金属塩として、金およびロジウムを光析出させる場合には、シアン化金カリウムおよび塩化ロジウムをもちいた。また、必要に応じて、複合体中のCdSナノ粒子を化学エッチングにより除去するために、0.1 mol dm^{-3} 硫酸水溶液



スキーム1 ジングルベル型 SiO_2/CdS の作製と、金属ナノ粒子の光析出によるナノ構造制御。

に、複合体粒子を分散させた（スキーム1）。

2-2. 結果と考察

得られた SiO_2/CdS 粒子の元素分析を行い、シリカシェル膜厚を求めた。光エッチング前の CdS コア粒子の粒径が5.0 nmであるので、その周りに均一にシリカシェルが形成されていると仮定してシリカシェル膜厚を計算すると、 $\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{CdS}$ は、平均0.9 nmのシリカシェルを持っていたのに対し、 $\text{SiO}_2(\text{thin})/\text{CdS}$ ではシェルの厚みが0.3 nmと求まり、非常に薄いシリカシェルが形成されていることがわかった。

$\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{CdS}$ の拡散反射スペクトルを図1に示す。調製直後の粒子は、 CdS ナノ粒子に由来する吸収端を540 nmにもち、バルク CdS 粒子とほぼ同じ光化学特性を示すことが示唆される。一方、488 nm光照射により光エッチングした後の粒子は、その吸収端が490 nmにまで短波長シフトした。この結果は私たちの以前の研究報告から考えると⁽²⁾、光エッチングによって、コアである CdS ナノ粒子のサイズが減少し、 CdS コアとシリカシェル間に空隙が形成されたことを示唆している。また、シアン化金カリウムを添加して、光触媒的に金粒子を析出させた複合体粒子では、金(Au)ナノ粒子の表面プラズモン吸収に由来する540 nm付近のブロードな吸収帯が現れた。金ナノ粒子の光析出前後で、 CdS ナノ粒子の吸収端がほぼ同じであったことから、Auナノ粒子の光触媒的析出反応では、 CdS コア粒子のサイズに変化が無く安定に存在していることがわかった。また、300-500 nmにおける CdS ナノ粒子の吸収ピークがAuナノ粒子の光析出によって減少しているが、これはおそらく、Auナノ粒子が CdS 粒子表面に直接光析出したために、Au- CdS 粒子間に電子的な相互作用が発現したためであると考えられる。

488 nmで光エッチングした $\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{CdS}$ へのAuの光析出反応を行い、複合体粒子の拡散反射スペクトルの経時変化を求めた。図2

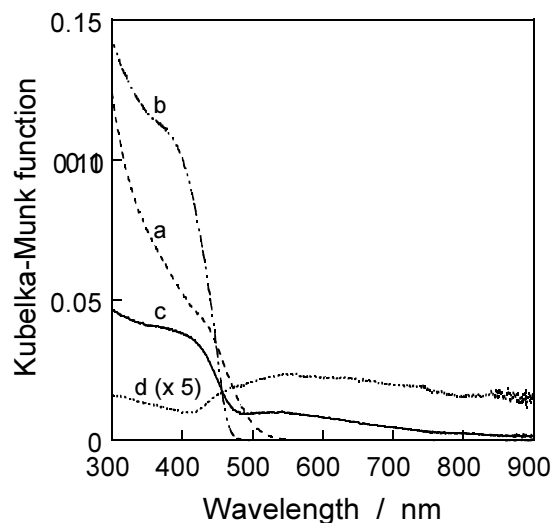


図1 種々の $\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{CdS}$ の拡散反射スペクトル。(a)光エッチング前、(b)488 nm光エッチング後、(c)2wt% Au担持後、(d)酸処理後の粉末。

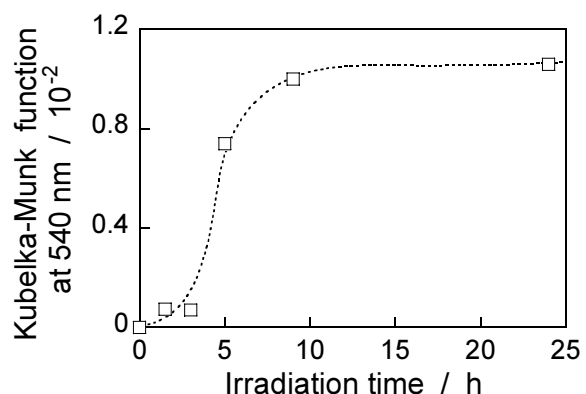


図2 $\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{CdS}$ に担持された金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴ピーク強度の時間変化。

に示すように、水銀ランプ光照射によって、光触媒的にAu粒子が析出し、表面プラズモン吸収に由来する540 nmの吸収が増加していることがわかる。また、約9時間の光照射後からは、吸収の増大が見られないことから、溶液中のシアン化金イオンが完全に還元されたことがわかる。

光エッチング前のSiO₂(thick)/CdSを用いてAuナノ粒子の光析出を試みても、Au粒子の表面プラズモン共鳴ピークは観察されず、金の光析出も起こらなかった。しかし、SiO₂(thin)/CdSを用いると、光エッチングの有無にかかわらず、Auナノ粒子の光析出が観察された。光エッチング前の複合体粒子は、シェル内部に空隙をもたないことから考えて、シリカシェル厚みが0.9 nmに大きくなることによって、シリカシェルの外表面へのAu光析出が阻害されたといえる。従って、光エッチングによってSiO₂(thick)/CdSの内部に形成された空隙が、Auナノ粒子の析出には必要であり、結果としてシリカシェルの中にAu-CdSヘテロ接合ナノ粒子(SiO₂(thick)/CdS-Au)が形成されることが示唆された。

SiO₂(thick)/CdS-Auを酸で処理すると、CdSに由来する吸収ピークは消失したが、Auナノ粒子の表面プラズモン共鳴ピークには変化がなかった。このことは、酸処理によっても、シリカシェルが破壊されることなく存在し、内部のAuナノ粒子コアの凝集を妨げていることがわかった。また、このことから、スキーム1のように、シリカシェル内に金ナノ粒子をコアとしてもつ複合体(SiO₂(thick)/Au)が形成されたことが示唆された。

488 nmで光エッチングしたSiO₂(thick)/CdS、およびこの粒子を用いて作製したSiO₂(thick)/Auについて、透過型電子顕微鏡観察をおこなったところ、いずれの場合も球状粒子のみが観察された。図3に、複合体中のCdSおよびAuナノ粒子のサイズ分布を示す。CdS粒子は、平均粒径(d_{av})が3.6 nmであり、その標準偏差(σ)は0.47 nmであったことから、比較的粒径分布が狭いことがわかる。一方、Au粒子は、比較的幅広い粒径分布をもち、 d_{av} は3.5 nm、 σ は0.88 nmと求めた。光エッチング前のCdS粒子サイズは5.0 nmであることから、シリカシェル内部の空間は5.0 nmと見積もることができる。ここで得られたCdS粒子とAu粒子の平均粒径の和は、7.1 nmと、シリカシェルの内部空隙サイズより大きくなるものの、CdS粒子とAu粒子の各々の体積の和を求めたものは、シリカシェルの内部空隙体積よりも十分に小さくなった。このことは、CdSコア粒子表面に析出したAuナノ粒子が、異

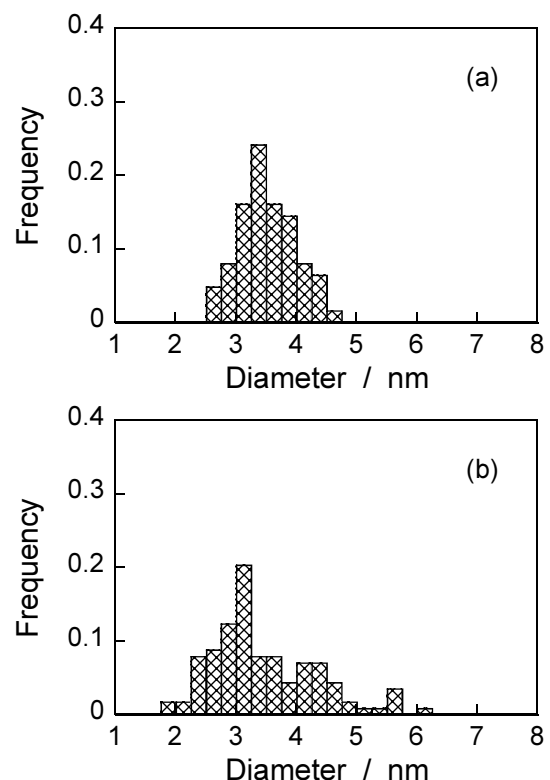


図3 ナノ粒子のサイズ分布。(a) 488 nmで光エッチングしたSiO₂(thick)/CdS中のCdS粒子、(b) SiO₂(thick)/Au中のAu粒子。

方性形状をもつとするとうまく説明できる。 $\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{CdS-Au}$ を酸で処理する過程で、金ナノ粒子の変形が起こり、より表面積の小さい球状のAuナノ粒子が、 $\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{Au}$ では形成されたことが示唆される。

種々の波長のレーザー光で光エッチングを行うことにより作製した $\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{CdS}$ を用いて、 $\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{CdS-Au}$ を作製した。得られた複合体粒子の拡散反射スペクトルを図4に示す。Auナノ粒子の表面プラズモン共鳴ピーク位置は、いずれの複合体粒子においてもほとんど変化無かったが、その強度およびピーク形状は大きく異なった。用いる $\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{CdS}$ の光エッチング波長が短くなるにつれ、光析出したAuナノ粒子の表面プラズモン共鳴ピーク強度が増大し、形状もシャープになることがわかる。Au粒子サイズが4.4 nmまでは、粒子サイズの増大とともに表面プラズモン共鳴ピークがシャープになることが、すでに報告されている。光エッチングの波長を514 nmから458 nmに短くすることにより、 $\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{CdS}$ のシェル内部に生成した SiO_2 シェルとCdSコアとの間の空隙サイズが、1.4から2.4 nmへと大きくなることを考えると⁽²⁾、図4の結果は、複合体中の空隙サイズが大きくなるほど、光析出するAuナノ粒子の粒径が増大することを示している。このことは、また、光エッチングする前の $\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{CdS}$ では、Auナノ粒子が光析出しないことから支持される。

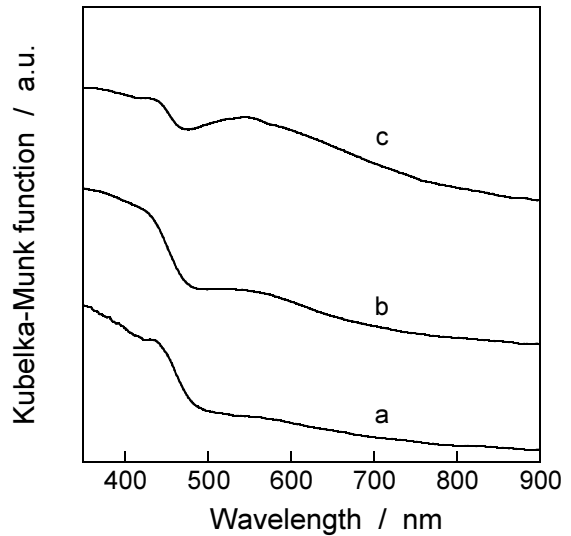


図4 種々の $\text{SiO}_2(\text{thick})/\text{CdS}$ にAuを担持した粒子の拡散反射スペクトル(金担持量2wt%)。光エッチング波長: 514(a), 488(b), 458 nm(c)。

3. ジングルベル型 SiO_2/CdS を用いるニトロベンゼンの光還元反応

3-1. 実験

SiO_2/CdS 粒子は、上記2-1と同様の方法で合成し、514, 488, および458 nmの各波長のレーザー光を照射することによって、コアサイズの異なるジングルベル型構造体を得た。さらにこの粒子をロジウムイオン(Rh^{3+})を含む50 vol%メタノール水溶液中に分散させ、水銀ランプ光照射($\lambda > 300$ nm)によって、ロジウム(Rh)担持 SiO_2/CdS ナノ粒子(Rh担持量: 0.37 at%)を作製した。ニトロベンゼンの光反応は、光触媒粉末(10 mg)とニトロベンゼン(100 μmol)を、50 vol% 2-プロパノール水溶液(5 cm^3)に懸濁させ、アルゴン雰囲気下、436 nmの単色光を照射することによって行った。生成物の定量は、HPLCおよびGC-MSを用いて行った。

3-2. 結果と考察

いずれの SiO_2/CdS を含む懸濁液に光照射を行ったところ、ニトロベンゼンが還元され、ニ

トロソベンゼン、アニリン、アゾキシベンゼンおよびアゾベンゼンが生成した。さらにそれらの生成量は光照射時間とともに増加したことから、SiO₂/CdSが光触媒として働くことがわかった。Rh担持SiO₂/CdS粒子を用いて光触媒反応を行い、24時間後の各生成物量と光触媒粒子のナノ構造の関係を図5に示す。生成物の生成量及び選択性は、光触媒のナノ構造に依存して大きく変化した。Rh担持バルクCdSでは、アゾキシベンゼンが主生成物として生成した。また、CdS粒子サイズが2.4 nmである内部に空隙を持たないSiO₂/CdS粒子を用いた場合を除いて、0.3 nmの厚みのシェルをもつRh担持SiO₂/CdS粒子は、アゾキシベンゼンが主生成物として生成し、その生成量もCdSコア粒子サイズの減少とともに大きく増大した。これは、これは、CdSナノ粒子中に光生成した電子・正孔の還元力・酸化力が、粒子サイズの減少にともなう量子サイズ効果によって増大したためと考えられる。いっぽう、同じCdSコアサイズ (2.8 nm) を持っても、シリカシェルの厚みが0.3から0.9 nmに増大すると、光触媒活性が大きく低下し、また主生成物がアゾキシベンゼンからニトロソベンゼンへと変化した。詳細は現在のところ不明であるが、CdSナノ粒子表面で光触媒反応が進行することを考えると、シリカシェルの膜厚が増大したことにより、外部溶液相から構造体の空隙内部への分子の拡散速度が大きく低下し、CdSコア粒子から基質であるニトロベンゼンへの電子移動速度が低下したためであると推測できる。以上のことから、用いる光触媒のナノ構造を精密に制御することにより、光触媒反応の活性および選択性を自在に制御できることが示唆された。

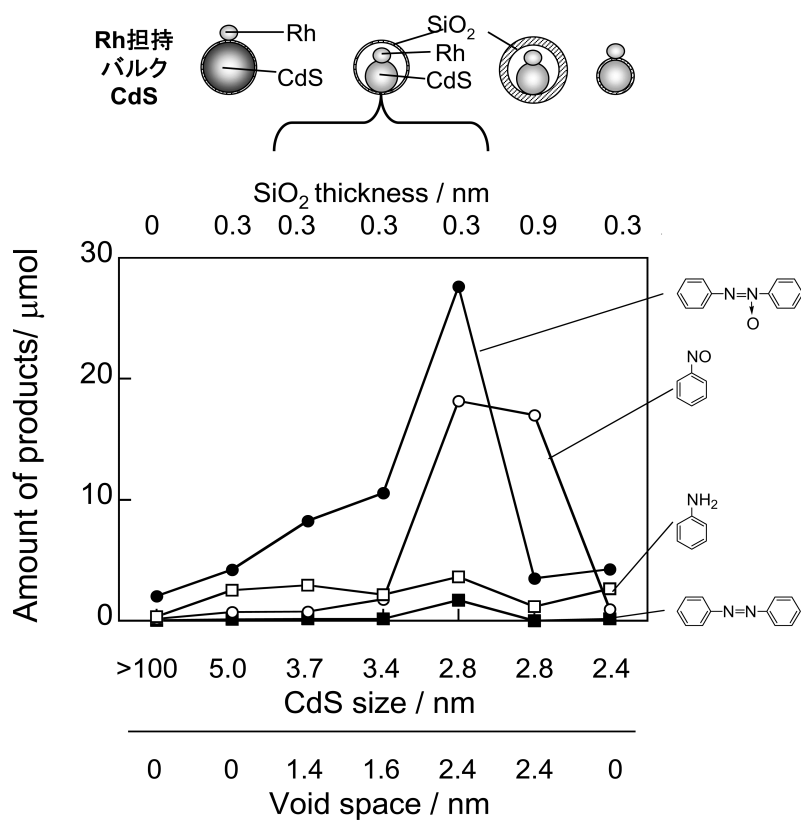


図5 種々のRh担持SiO₂/CdSを用いたニトロベンゼン光還元反応の還元生成物。光照射時間：24時間。

4. 結論

ジングルベル型構造をもつシリカ被覆硫化カドミウムナノ粒子複合体の内部空隙は、ナノフラスコとして利用することができ、金属を析出させることにより、金属-半導体ヘテロ接合粒子を作製することができた。さらに、析出する金属粒子サイズは、ジングルベル型構造内部の空隙サイズにより制御できた。また、これにより得られた複合体粒子は、光触媒として高い活性を示し、ニトロベンゼンを光触媒的に還元することによりアゾキシベンゼンを合成することができた。また、その生成量及び選択性は用いる複合体粒子のナノ構造に依存して変化した。本研究期間では達成できなかったが、テンプレート分子を用いてシェルに分子サイズの細孔を形成させることができれば、構造体内部と外部溶液相との物質移動を分子サイズ選択的に制御することが可能となるであろう。また、将来は、分子インプリント法を用いて目的分子の形状をシェルの細孔に転写し、ダイオキシン、環境ホルモンなど環境中に微量に存在する汚染物質を特異的に取り込むようなジングルベル型構造体を作製し、環境浄化のための高機能光触媒を開発することができると期待される。現在、これらの研究を推進中である。

参考文献

- (1) T. Torimoto, H. Kontani, Y. Shibutani, S. Kuwabata, T. Sakata, H. Mori, and H. Yoneyama, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6838-6845 (2001).
- (2) T. Torimoto, J. P. Reyes, K. Iwasaki, B. Pal, T. Shibayama, K. Sugawara, H. Takahashi, and B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 316-317 (2003).
- (3) B. Pal, T. Torimoto, K. Iwasaki, T. Shibayama, H. Takahashi, and B. Ohtani, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18670-18674 (2004).

発表論文

- (1) B. Pal, T. Torimoto, S. Ikeda, T. Shibayama, K. Sugawara, H. Takahashi, and B. Ohtani, "Photocatalytic Preparation of Encapsulated Gold Nanoparticles by Jingle-Bell-Shaped Cadmium Sulfide-Silica Nanoparticles", *Top. Cat.*, **35**, 321-325 (2005).

口頭発表

- (1) 岩崎健太郎・鳥本 司・柴山環樹・大谷文章、"シリカ被覆硫化カドミウムナノ粒子の集積化とサイズ選択的光エッチングによる構造制御"、(1C08)、2005年光化学討論会（福岡、2005.9.12-14）
- (2) 鳥本 司・パル ボナマリ・岩崎健太郎・大谷文章、"硫化カドミウムコア-シリカシェル複合体粒子を用いるニトロベンゼンの光還元反応"、(1F17)、2005年電気化学会秋季大会（千葉、2005.9.8-9）

- (3) 小西崇仁・鳥本 司・岡崎健一・柴山環樹・大谷文章、“金属担時硫化カドミウムナノロッドの調製とその光化学特性”、(3B05)、第 58 回コロイドおよび界面化学討論会(宇都宮, 2005.9.8-10)
- (4) 岩崎健太郎・鳥本 司・柴山環樹・西川智洋・大谷文章、“シリカ被覆硫化カドミウムナノ粒子集積膜の調製と光化学特性”、(F2-011-G)、第 16 回日本 MRS 学術シンポジウム(東京 2005.12.10-11) .
- (5) 岩崎健太郎・鳥本 司・柴山環樹・西川智洋・大谷文章、“ジングルベル型ナノ粒子集積膜の作製と硫化カドミウムコアの発光消光を利用する化学センシング”、(2G1-42)、日本化学会第 87 春季年会(船橋, 2006.3.27-30)