

太陽光照射下、プラズモニック光触媒を用いた廃棄バイオマスからの水素生成反応

研究代表者 近畿大学理工学部応用化学科 助教 田中 淳皓

1. はじめに

1.1. 可視光応答型光触媒

酸化チタン (TiO_2) 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 年台より、 TiO_2 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、近年では太陽光を有効利用するために、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のタイプに分類できる。

タイプ 1 (ドーピング型) : N ドーピング TiO_2 ¹⁾, S ドーピング TiO_2 ²⁾, Rh ドーピング SrTiO_3 ³⁾, など

タイプ 2 (バンドギャップ励起型) : 助触媒担持 WO_3 ⁴⁾

タイプ 3 (有機半導体型) : 窒化炭素 (C_3N_4)⁵⁾

タイプ 4 (界面電荷移動型) : 銅イオン担持 TiO_2 ⁶⁾

タイプ 5 (増感剤修飾型) : Rh^{3+} 修飾 TiO_2 ⁷⁾, 有機基修飾 TiO_2 ⁸⁾ など

新たなタイプの光触媒として、金 (Au), 銀および銅の金属ナノ粒子の SPR により誘起される光触媒が報告された。

1.2. プラズモニック光触媒

バルクの状態の Au は金箔などの装飾品に代表されるように金色であるが、その直径が可視光の波長, 800 nm 以下の微粒子になると金属光沢はなくなり、紫から赤紫に変わる。さらに直径が 2 nm 以下のクラスターになると色はなくなる。このように Au 粒子はサイズによって見た目 (光学的特性) が著しく変わる。Au に限らず、いくつかの金属微粒子の呈色は、表面プラズモン共鳴 (SPR : Surface Plasmon Resonance) によるものである。通常、金属中の電子は光と相互作用しないが、金属表面や微粒子中の電子は、ある条件で光と相互作用する。SPR は金属微粒子の種類や大きさ、形状により変化し、その結果、共鳴する (吸収される) 光の波長が変化する。これまで、SPR の用途として、顔料などの色材やセンサ等への応用が提案されてきた。一方、Tian & Tatsuma⁹⁾ は、Au ナノ粒子を酸化チタン(IV) (TiO_2) 電極上に担持し、SPR の共鳴波長に対応する可視光を照射すると Au 粒子から TiO_2 への光誘起電子移動が起こることを報告した。また、Kowalska ら¹⁰⁾ は、可視光照射下、Au/ TiO_2 による 2-プロパノールの酸化 (アセトンの生成) 反応を報告した。これまでに、可視光を利用したプラズモニック光触媒反応の例として、有機化合物の無機化反応、アルコールのカルボニル化合物への選択酸化反応¹¹⁾、水素 (H_2) 生成反応、芳香族化合物の還元反応¹²⁾ などが報告されている。両者は、物理現象である SPR と化学反応 (電子移動反応) を結びつけた研究であるといえる。近年は、SPR による光吸収を利用す

る光触媒を“プラズモニック光触媒”と呼ぶことが多いので、本研究でもこの呼称を使用する。プラズモニック光触媒の中では Au 粒子を用いたものが最も研究されている。これは、Au の安定性によるところが大きい。一般に、Au は波長 500 nm 以上の可視光（緑～赤）に共鳴（応答）するため、Au プラズモニック光触媒は太陽光を有効に利用できる可能性を秘めている。しかし、現状の Au プラズモニック光触媒の研究報告は、担体として使用している半導体化合物を同時に励起する光を照射しているものが多く、この場合、観察している反応が SPR によってのみ起こっているのかの判断が難しい。また、金属ナノ粒子が、単に、助触媒として機能している可能性も残る。さらに、可視光照射下、Au プラズモニック光触媒による色素の脱色反応の評価も難しい。これまでに Au プラズモニック光触媒のメカニズム (Fig. 1) として、1) Au 粒子に光が照射されると電子が TiO₂ の伝導帯に移動する、2) TiO₂ の伝導帯で還元反応が進行する、3) 電子が失われた Au 粒子上で酸化反応が進行する、ことが報告されている。

我々はこれまで、Au プラズモニック光触媒を様々な手法を駆使して調製し、その光触媒特性を検討してきた¹³⁾。本研究では、可視光照射下、Au プラズモニック光触媒による水素 (H₂) の生成について、報告する。また、反応効率を向上させるための機能化の方法や光触媒の新しい評価法についてあわせて報告する。

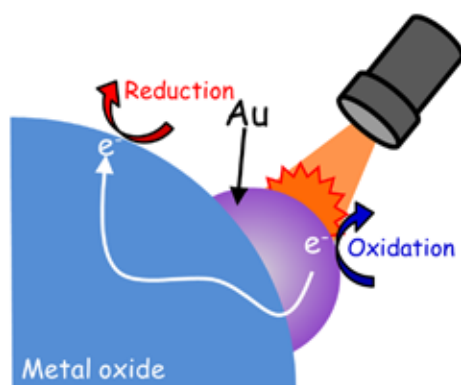


Fig.1 Au プラズモニック光触媒の駆動想定図

2. 本研究

2.1. Au/TiO₂ を用いた水素生成反応

太陽光に多く含まれる可視光を利用した光触媒的な H₂ および 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、精力的に研究が行われている。プラズモニック光触媒を用いた H₂ 生成反応についても報告例がある。Silva ら¹⁴⁾はメタノールなどの犠牲剤存在下、Au/TiO₂ による H₂ 生成を報告した。Yuzawa ら¹⁵⁾は Au/TiO₂ がエタノールからの H₂ 生成に活性を示し、Au 粒子の形状が球状のものに比べて、ロッド状のものが高い H₂ 生成速度を示すことを報告している。Mubeen ら¹⁶⁾は Au ナノロッド上に TiO₂ を積層させた材

料による水の分解反応を報告した. 研究代表者らは, 複数回にわけて Au を担持するマルチステップ光析出 (MS) 法を開発し, 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 (Fig. 2).

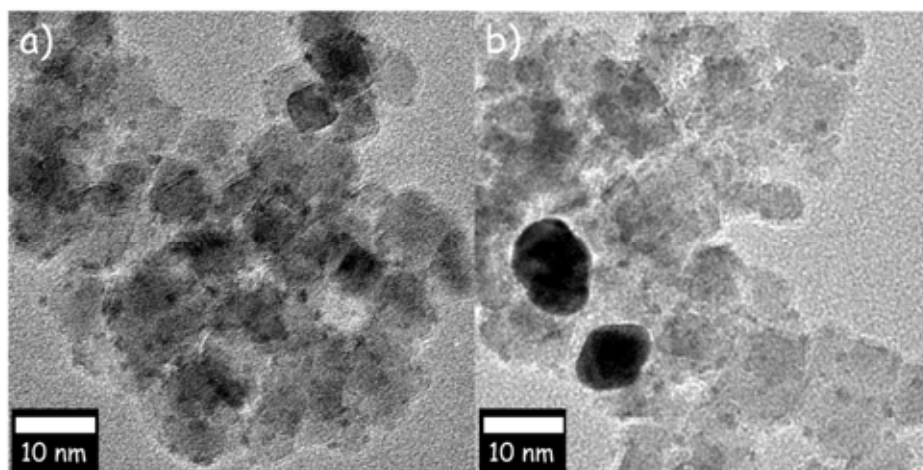


Fig. 2 Au/TiO₂のTEM画像, (a) SS-Au/TiO₂, (b) MS-Au/TiO₂

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, 一度に所定量を担持するシングルステップ光析出 (SS) 法で調製した材料 (SS-Au/TiO₂) よりも強い SPR 吸収を示した. つぎに, Y48 カットフィルターを装着したキセノンランプの可視光照射下, 2-プロパノールからの H₂ 生成反応を行ったところ, MS-Au/TiO₂ は SS-Au/TiO₂ と比較して, きわめて高活性であった (Fig. 3).

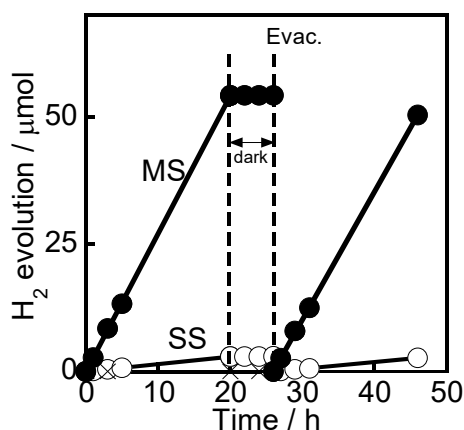


Fig.3 Au/TiO₂を用いた2-プロパノールからの可視光 H₂生成反応

ちなみに, この可視光照射下では TiO₂ のバンドギャップ励起による反応は起こらないことを確認している. 両者は暗所下で活性を示さず, 脱気後, 再度, 光照射を行ったところ, H₂ 生成は安定に進行した. H₂ 生成速度の違い (約 18 倍) は Au 粒子が大きくなったこと

による SPR 吸収強度の違い（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. 4)。

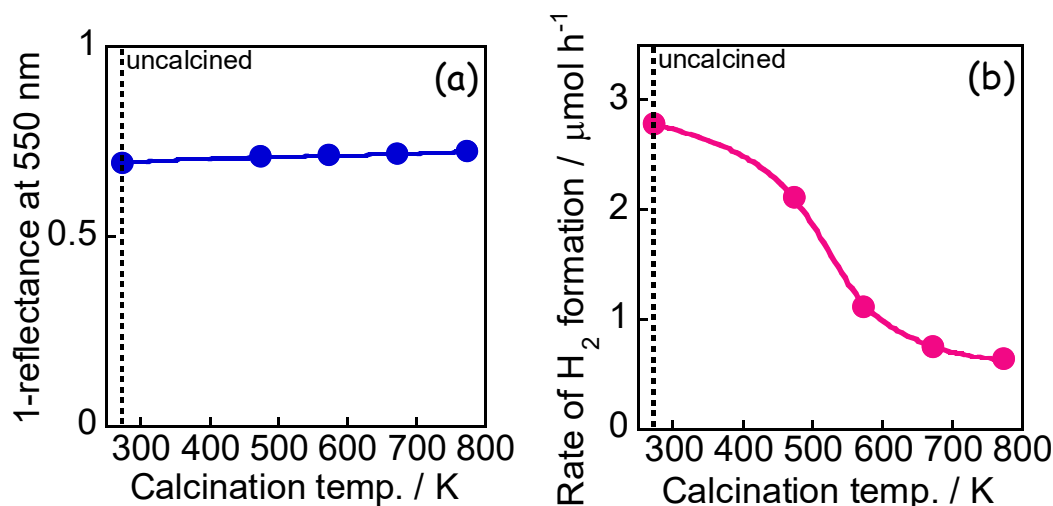
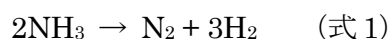


Fig. 4 Au/TiO₂に対する後焼成の影響, (a) 光吸収特性, (b) 水素生成活性

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。可視光照射下における、MS-Au/TiO₂ を用いたアンモニア (式 1) からの水素生成を試みた経時変化を Fig. 5 に示す。



光照射とともにアンモニアから H₂ が生成し、10 時間で 10 μmol の H₂ を得た。また、同時に生成する N₂ も検出されており、概ねその量 (3.2 μmol) が H₂ の生成量の 3 分の 1 になっており、この光触媒反応が式 1 のとおり量論的に進行していることが明らかとなった。

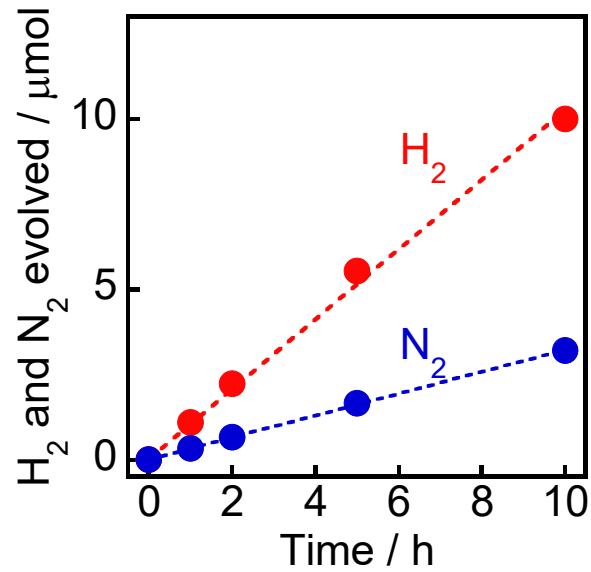


Fig.5 MS-Au/TiO₂を用いたアンモニアからの可視光水素生成反応

2.2. Pt/Au/WO₃を用いた水素生成反応

Au/TiO₂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。Au/WO₃, Pt/Au/WO₃およびAu/WO₃-PtのTEM写真をFig. 6に示す。

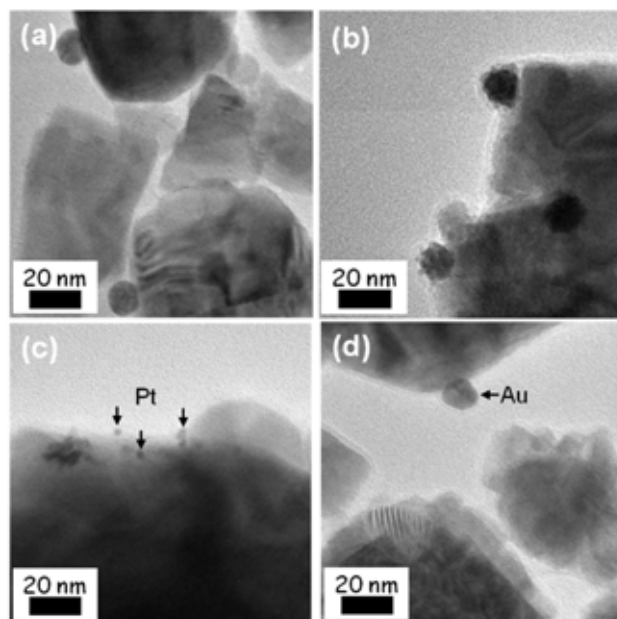


Fig.6 TEM画像, (a) Au/WO₃, (b) Pt/Au/WO₃, (c, d) Au/WO₃-Pt

Au/WO₃のTEM写真(Fig. 6(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(Fig. 6(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(Fig. 6(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Fig. 7に示す.

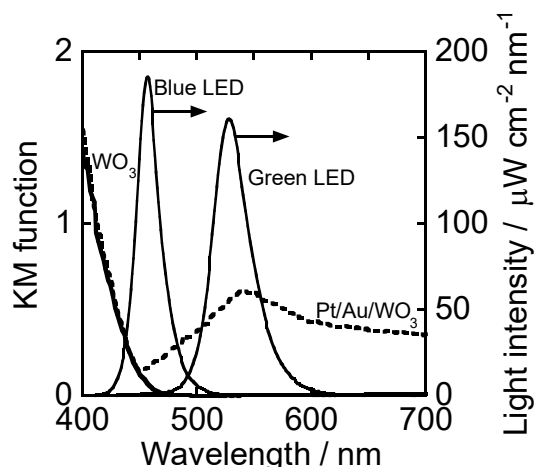


Fig.7 WO₃およびPt/Au/WO₃の光吸収特性, 緑色および青色LEDの照射スペクトル

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.

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Fig. 8に示す.

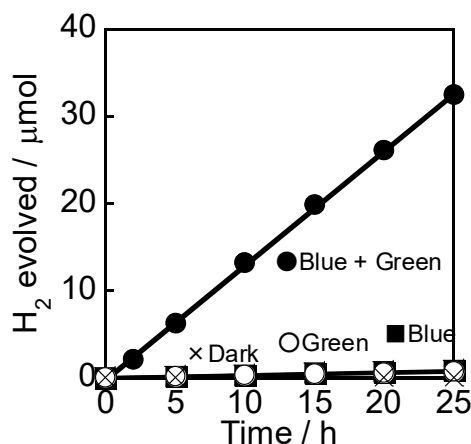


Fig.8 可視光照射下, Pt/Au/WO₃を用いた水素生成の経時変化

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 μmol h⁻¹，緑色：0.028 μmol 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 μmol 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．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 Fig. 9 に示す．

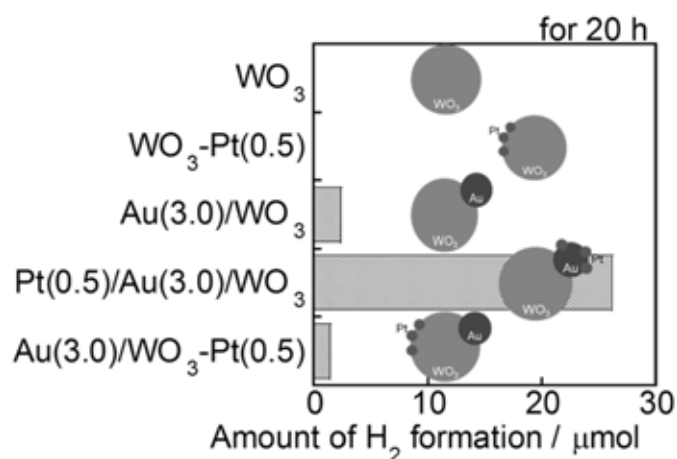


Fig.9 青色・緑色 LED 照射下，各種光触媒を用いた 20 時間後の水素生成量

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 Fig. 10 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．Fig. 10(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．

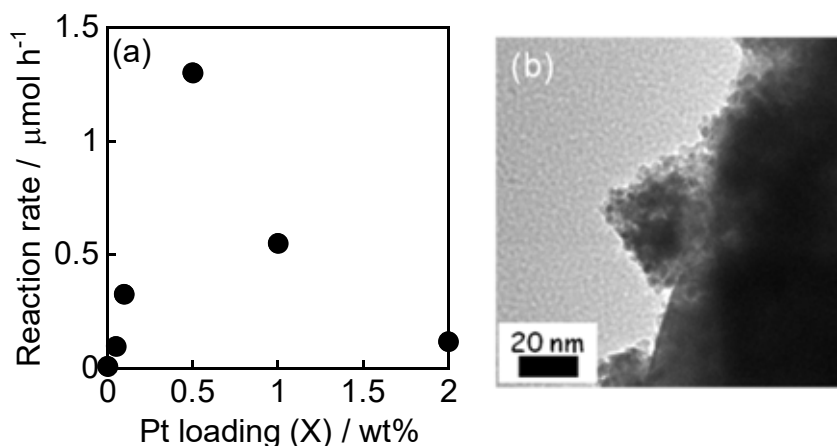


Fig.10 (a) 水素生成活性に対する白金の修飾量依存性, (b) TEM 像 (Pt(2.0)/Au(3.0)/WO₃)

Pt/Au/WO₃を用いた H₂生成における駆動想定図を Fig. 11 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.

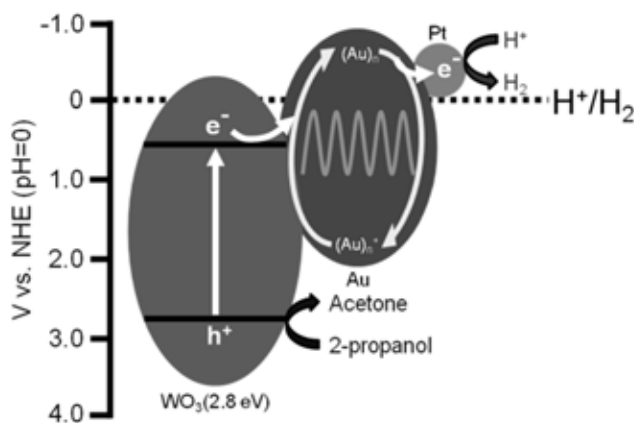


Fig.11 Pt/Au/WO₃の駆動想定図

可視光照射下における, この触媒を用いた水溶液中のグリセリン (10 μmol) からの水素生成を行った経時変化を Fig. 12 に示した.

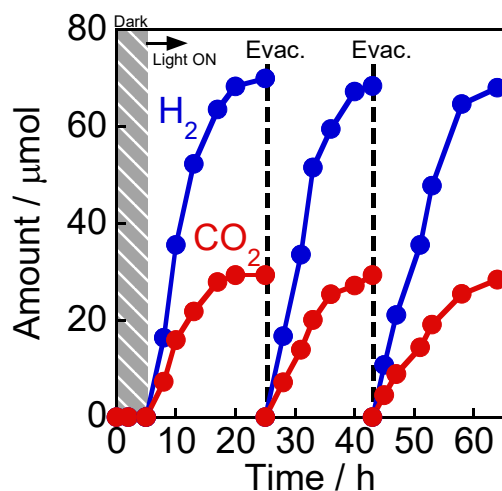
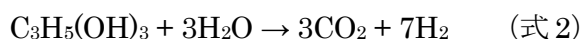


Fig.12 可視光照射下, Pt/Au/WO₃を用いたグリセリンからの水素生成

グリセリンは石鹼などの製造の副生成物として生成する物質であり, 含水率が高いことから焼却処理にエネルギーを要することが知られている. 光照射直後から H₂と CO₂が生成した. 光照射とともに H₂と CO₂は直線的に生成し, その速度はそれぞれ 6.6, 2.8 μmol h⁻¹となった. CO₂の生成量は H₂の生成量の約 7分の3となり, 式 2 に示した化学反応式が量論的に進行した.



0~5 時間の暗の中では, H₂および CO₂は生成せず, 熱触媒的に H₂生成が進行したのではないことを確認した. また, 10 μmol のグリセリンが全て H₂および CO₂に変換された後, 再度 Ar バブリングを行い, 新たにグリセリンを加え, 光照射実験を行ったところ, 触媒の再利用が可能であった. 3 回の光照射実験の結果, H₂の量は約 210 μmol となり, Au の物質質量 (7.5 μmol) よりも大きくなった. この結果から生成した H₂は試薬的に生成したのではなく, (光) 触媒的に生成したものであることが結論された. さらに, 同様の実験を太陽光下で行った. 朝 8 時から夕方 18 時までの 10 時間太陽光を照射したところ, 太陽光照射下においても同様に H₂および CO₂が生成し, それぞれ 36, 15 μmol となった. 以上より, 太陽光照射下においても本触媒が駆動することが明らかとなった.

3. おわりに

本研究では, Au プラズモニック光触媒の機能化と可視光照射下における様々な基質を電子源とした H₂生成反応, さらに, 光触媒の新しい評価法を紹介した. プラズモニック光触媒材料およびそれらによる反応に関する報告例は, 近年, 急増している. ただし, 担持 Au ナノ粒子あるいはナノクラスターは優れた熱触媒作用を示すので, プラズモニック光触媒の評価において, 熱の影響を十分に評価しておく必要がある. 本研究でも示したように, プラズモニック光触媒の緻密な設計と機能化により, 光触媒特性が飛躍的に向上す

る。新しい材料との組み合わせや新たな調製法の導入により、画期的なプラズマモニック光触媒が得られるであろう。したがって、本研究費は飛躍的な進歩に貢献し、今後の発展も期待できる。

4. 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を受けて行われたものである。ここに謝辞を表す。

5. 参考文献

- 1) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269.
- 2) T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitui, M. Matsumura, *Appl. Catal. A* 265 (2004) 115.
- 3) R. Konta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8992.
- 4) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7780.
- 5) X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, X. Gang, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nature Mater.* 8 (2009) 76.
- 6) H. Irie, S. Miura, K. Kamiya, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.* 457 (2008) 202.
- 7) S. Kitano, N. Murakami, T. Ohno, Y. Mitani, Y. Nosaka, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka, H. Tada, K. Hashimoto, H. Kominami, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 11008.
- 8) H. Kominami, S. Kitagawa, Y. Okubo, M. Fukui, K. Hashimoto, K. Imamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 16076.
- 9) Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7632.
- 10) E. Kowalska, R. Abe, B. Ohtani, *Chem. Commun.* (2009) 241.
- 11) A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, *Chem. Commun.* 47 (2011) 10446.
- 12) A. Tanaka, Y. Nishino, S. Sakaguchi, T. Yoshikawa, K. Imamura, K. Hashimoto, H. Kominami, *Chem. Commun.* 49 (2013) 2551.
- 13) A. Tanaka, A. Ogino, M. Iwaki, K. Hashimoto, A. Ohnuma, F. Amano, B. Ohtani, H. Kominami, *Langmuir* 28 (2012) 13105.
- 14) C. G. Silva, R. Juarez, T. Marino, R. Molinari, H. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 595.
- 15) H. Yuzawa, T. Yoshida, H. Yoshida, *Appl. Catal., B* 115 (2012) 294.
- 16) S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Kramer, G. D. Stucky, M. Moskovits, *Nat. Nano.* 8 (2013) 247.