

銅ナノ粒子プラズモニック光触媒薄膜材料の開発と その特性評価

近畿大学 理工学部応用化学科 田中淳皓

Preparation of Cu Plasmonic Photocatalyst Exhibiting Strong Surface Plasmon Resonance
Effective for Photoinduced Selective Oxidation under Irradiation of Visible Light

Atsuhiko Tanaka

Faculty of Science and Engineering, Kindai University

可視光照射下、銅(Cu)プラズモニック光触媒を用いたアルコールの選択酸化反応を検討した。Cu ナノ粒子は調製後の大気暴露で酸化物になりやすく、金属ナノ粒子を得にくいためプラズモニック光触媒に用いられた例はほとんどない。そこで、Cu ナノ粒子の表面を酸化物シェル層で保護したCu プラズモニック光触媒を調製し、光触媒反応へ用いた。光析出法により、 CrO_x シェル Cu コア粒子担持酸化チタン($\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$)を調製した。 $\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ のキャラクタリゼーションとして、TEM 観察およびXPS測定を行った。TEM 像および大気下における $\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ 粉体のUV-vis測定の結果、大気下でCuのSPR吸収が安定であることから、 $\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ はCu粒子が CrO_x で覆われているコア-シェル構造であると示唆される。活性評価として、 $\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ を触媒、2-プロパノールを基質として酸化反応を行ったところ、20 hまで持続的にアセトンが生成された。また、反応前と反応後の光吸収特性スペクトルにほとんど差異はなく、Cr種が光触媒駆動中も安定にCuを保護していることがわかった。以上のことから、 CrO_x シェル導入により、大気中でも安定なCuプラズモニック光触媒の調製に成功し、アルコールの酸化反応に活性を示すことが明らかになった。

Nanoparticles of metals such as gold (Au), silver (Ag), and copper (Cu) have been studied extensively because of their unique properties, which are associated with their strong photoabsorption in the visible light region, due to surface plasmon resonance (SPR). The photoabsorption peaks due to SPR of Au, Ag, and Cu nanoparticles are generally observed around 550, 450, and 600 nm, respectively. In contrast to reports on supported Au nanoparticles, there have been few reports on chemical reactions induced by SPR of Cu nanoparticles, probably due to their instability under working conditions. By using a multistep photodeposition method, we succeeded in the preparation of copper nanoparticles supported on TiO_2 with Cr species ($\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$), which exhibit photoabsorption caused by SPR at around $\lambda = 580$ nm. Here, we report the preparation and photoabsorption properties of the thus prepared $\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ and the selective oxidation of alcohols under irradiation of visible light.

1. はじめに

1.1. 可視光応答型光触媒

酸化チタン(IV) (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表面プラズモン共鳴(SPR : Surface Plasmon Resonance)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、SPR 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 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¹²⁾、芳香族化合物の還元反応¹³⁾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(Fig. 1)。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く、Ag や Cu などの金属粒子の安定性が Au に比べ低いことが原因である。特に Cu ナノ粒子は大気暴露で酸化物になりやすく、金属ナノ粒子を得にくいいため、Cu の SPR を応用した例は少ない。Linic らは Cu/

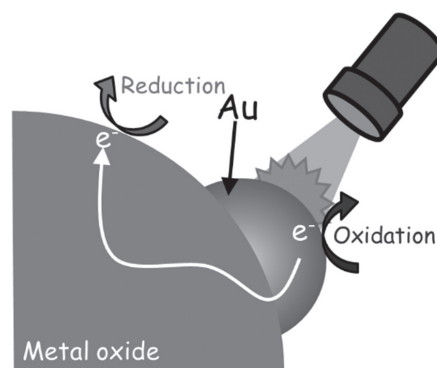


Fig.1 プラズモニック光触媒の駆動想定図

SiO₂を用いたプロピレンのエポキシ化反応における光加速効果を報告した¹⁴⁾。この報告では、高温条件下、触媒的に進む反応を光照射により加速したものであり、純粋なCu粒子のSPR吸収による効果を論じていない。また、CuはAuと比べて安価であり、そのSPRはAuに比べて長波長に吸収を示す特徴をもつことからプラズモニック光触媒として魅力的な材料である。Cuを可視光吸収部位とするプラズモニック光触媒を得るためにはCuナノ粒子の安定化が必要不可欠である。したがって、本研究ではCuナノ粒子の表面を酸化物シェル層で保護したCuプラズモニック光触媒を調製し、可視光照射下、酸素雰囲気におけるアルコールの選択酸化反応を試みた。

2. 実験方法

2.1 CrO_x/Cu/TiO₂の調製

TiO₂への2.0 wt % Cuの担持は光析出法で行った。TiO₂粉末を2-プロパノール(10 vol%)水溶液9 cm³に懸濁させ、試験管をアルゴン雰囲気とした。密閉した試験管にCuCl₂水溶液を注入し、磁気攪拌しながら高圧水銀灯を用いてλ>300 nmで3時間光照射した。二段階光析出法によるCrO_x(Y)/Cu(2.0)/TiO₂試料の調製は、Cu(2.0)/TiO₂に所定量のK₂CrO₄水溶液を注入し、混合物に光照射を行った。光析出後の液相を分析したところ、CuおよびCr源はTiO₂粒子上にCuおよびCrO_xとしてほぼ完全に(>99.9%)析出していた。この混合物をろ過し、回収した固体を蒸留水で洗浄した後、真空乾燥した。

2.2 可視光照射下におけるCrO_x/Cu/TiO₂を用いたアルコールの酸化反応

乾燥したCrO_x/Cu/TiO₂粉末(50 mg)を2-プロパノール(5 cm³)に懸濁させ、O₂でバブリングし、ゴム製のセプタムで密封した後、Y-48カットオフフィルターを装着したXeランプから可視光を照射した。

3. 結果と考察

3.1 TEM観察

調製したCrO_x/Cu/TiO₂のTEM画像および概要図をFig. 2に示す。TiO₂表面にCuコア-CrO_xシェル構造がみられた。また、Cuナノ粒子およびシェルとなったCrO_x種それぞれの粒度分布を測定し、Fig. 3に示した。粒子全体からコアのCu粒子およびシェルのCrO_x種の平均粒径・シェル厚を算出したところ、10 nmおよび3.2 nmであると見積もられた。

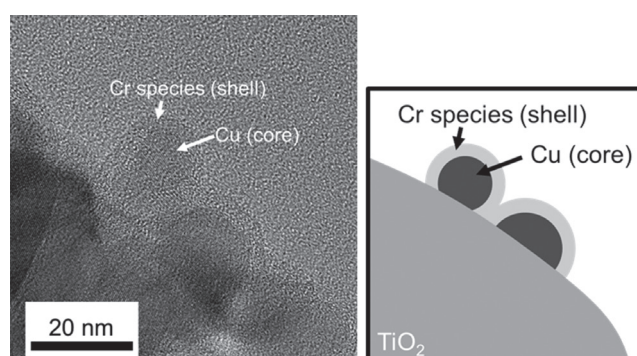


Fig. 2 CrO_x/Cu/TiO₂のTEM像

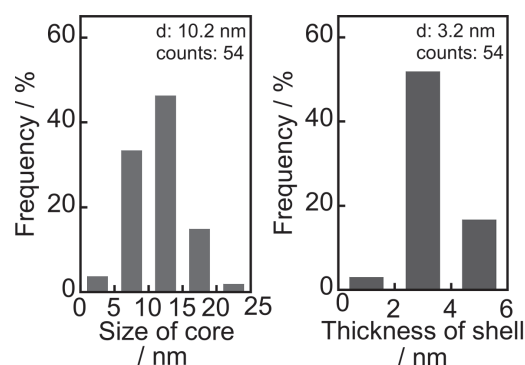


Fig. 3 Size distributions of CrO_x/Cu/TiO₂.

3.2 XPS測定

CrO_x/Cu/TiO₂ 試料の XPS および AES を測定した結果を Fig. 4 に示す. Fig. 4a には Cu の 2p の XPS を示し, 10 秒毎のエッチングすることで Cu の状態を調査したが, Cu の 2p 軌道を用いた価数の決定は困難であった. そこで, Cu の LMM を測定 (Fig. 4b) することで, Cu の価数を決定することを試みた. 10 秒毎でエッチングした際のスペクトルを観察すると Cu の金属に由来するピークとなり, Cu は CrO_x

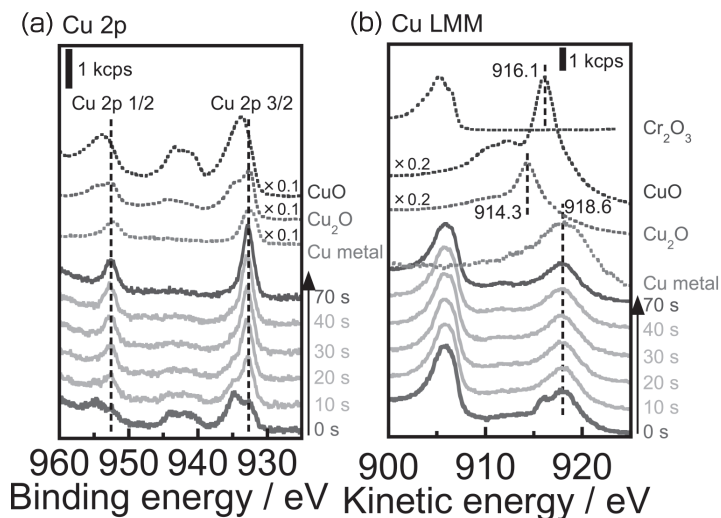


Fig. 4 XPS and AES spectra of CrO_x/Cu/TiO₂ sample.

シェルを形成することで, 金属 Cu が保たれることが明らかとなった. また, 900 eV 付近にいずれのエッチング時間の場合も Cr₂O₃ に基づくピークがあるが, これにより, Cr 種は Cu 以外にも TiO₂ 上に存在することが明らかとなった. 以上の結果は TEM の粒径・シェル厚から算出した物質質量比からも確認できた.

3.3 CrO_x/Cu/TiO₂を用いた2-プロパノールの光触媒的酸化反応

酸素雰囲気における 2-プロパノールのアセトンへの光触媒的選択酸化反応を行った結果を Fig. 5 に示す. この結果から光照射とともにアセトンが直線的に生成し, 20 時間まで活性は低下することなく 25 μmol 生成した. また, 暗下において同触媒を用いた 2-プロパノールの酸化反応を行ったところ, アセトンは得られなかった. この反応における TON (触媒回転数) を算出したところ, 2.2 となった. TON は 1 を大きく上回ったことから, この反応が触媒的に進行していることが示唆された. Fig. 6 に光触媒反応前および 4 時間および 20 時間光反応後の試料の UV-vis スペクトルを示す. この結果から, 反応前と反応後のスペクトルで, ほとんど差異はなく, Cr 種が光触媒駆動中も安定に Cu を保護していることがわかった. 以上のことから, Cr シェルで Cu を保護し, Cu の酸化を防ぐことで, Cu プラズマモニック光触媒の安定駆動を達成した.

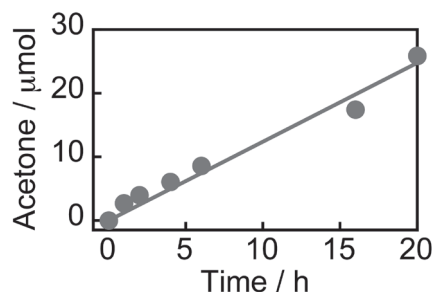


Fig. 5 Time course of formation of acetone from IPA over CrO_x/Cu/TiO₂ under irradiation of visible light with Y-48 cut filter.

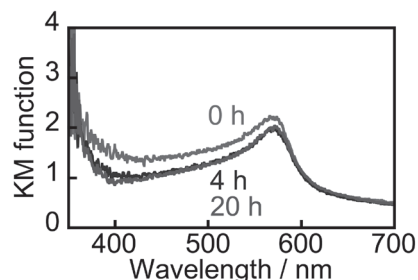


Fig. 6 UV-vis spectra of CrO_x/Cu/TiO₂ before and after reactions.

3.4 アクションスペクトル測定

光駆動波長を調べるために単色光を用いてアクションスペクトル測定を行った結果を Fig. 7 に示す。光触媒反応には酸素雰囲気における 2-プロパノールの酸化反応で行った。同時に Fig. 7 には $\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ の UV-vis スペクトルを示した。得られたアクションスペクトルは $\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ の吸収とほとんど同じ傾向が見られた。この反応は $\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ の光吸収によって誘起される光触媒反応であることがわかる。また、550 nm における AQE は 0.38% であり、最も高い値となり、最も長波長の 700 nm で AQE は 0.046% となった。

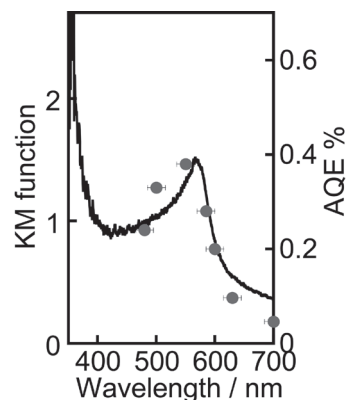
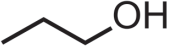
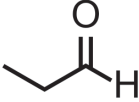
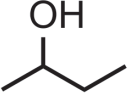
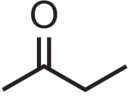
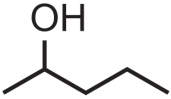
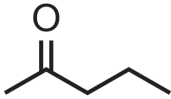
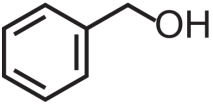
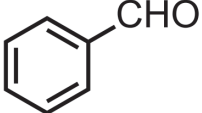
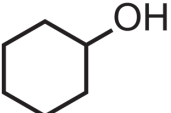
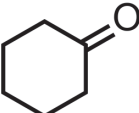


Fig. 7 Diffuse reflectance spectrum ($\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$) and action spectrum of acetone formation.

3.5 基質拡張

各種アルコール 1-プロパノール；entry 1, 2-ブタノール；entry 2, 2-ペンタノール；entry 3, ベンジルアルコール；entry 4, シクロヘキサノール；entry 5 を基質とした酸化反応 (20 h) の結果を Table 1 に示す。1 級および 2 級の直鎖のアルコール、炭素数の異なるアルコール、環状化合物など、いずれの基質においても酸化反応が進行した。この結果から、 $\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ を用いた光触媒的酸化反応には基質拡張性があることを確認した。

Table 1 Oxidation of various alcohols over $\text{CrO}_x/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ under irradiation of Xe lamp with Y-48 cut filter in the presence of O_2 .

Entry	Substrate	Product	Time / h	Products / μmol
1			20	41
2			20	15
3			20	33
4			20	40
5			20	3.0

4. 結論

本研究では, Cu 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アルコールからカルボニル化合物への酸化反応を実施した. 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 Cu 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.

5. 謝辞

本研究は, 平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである.

6. 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, S. Sakaguchi, K. Hashimoto, H. Kominami, *ACS Catal.* 3 (2013) 79; *Catal. Sci. Technol.*, 4 (2014) 1931.
- 13) A. Tanaka, Y. Nishino, S. Sakaguchi, T. Yoshikawa, K. Imamura, K. Hashimoto, H. Kominami, *Chem. Commun.* 49 (2013) 2551.
- 14) A. Marimuthu, J. Zhanq, S. Linic, *Science*. 339 (2013) 1590.