

金属ナノ粒子を起点とするビルドアップ型光触媒を用いた 可視光エネルギー変換

山梨大学 クリーンエネルギー研究センター 高嶋敏宏

Development of Structurally-Ordered Heterojunction Photocatalysts for Solar-to-Chemical
Energy Conversion

Toshihiro Takashima

Clean Energy Research Center, University of Yamanashi

可視光を利用した光水素製造の高活性化に向けて、金属ナノ粒子を介して二種類の光触媒を接合した全固体型二段階励起光触媒の効率的合成手法の開発を行った。同光触媒では三種類の無機ナノ粒子の空間的配列をナノスケールで制御することが活性の発現に極めて重要であるため、本研究では各粒子の表面に有機分子を修飾し、その特性を利用することでこれを実現することを目指した。各分子の修飾ならびに分子間に働く静電的相互作用を利用することで金属ナノ粒子に対して二種類の光触媒を段階的に接合させた複合体を構築することに成功した。

To achieve efficient solar-to-chemical energy conversion, we studied a method for synthesizing a structurally-ordered heterojunction photocatalyst consisting of two kinds of photocatalysts and conductive metal nanoparticles. For this heterojunction photocatalyst, the location of metal nanoparticles between an oxygen-evolution photocatalyst and a hydrogen-evolution photocatalyst is substantially important to drive overall water splitting. In this study, we modified the surfaces of the photocatalysts and metal nanoparticles with organic molecules to control their spatial arrangement. Using the electrostatic interactions between the molecules, three kinds of nanomaterials were sequentially organized in a specified sequence.

1. はじめに

光エネルギーを化学エネルギーへと変換する人工光合成の実現に向けて、半導体光触媒による水からの水素製造が近年精力的に研究されている。このエネルギー変換を高効率で実現するには可視光の利用が不可欠なため、バンドギャップが小さな2種類の光触媒を組み合わせて2段階で光励起を行うZ-スキーム型が多く検討されている。その中で、筆者らの研究室では酸素発生光触媒と水素発生光触媒の間に金属ナノ粒子を挿入した全固体Z-スキーム光反応系を開発した¹⁾。この光反応系では酸素発生光触媒と水素発生光触媒のそれぞれで生成する反応に関与しない励起電子および正孔を、導電性のある金属ナノ粒子を介して消費することで光水分解反応が進行する。このため、光反応活性の発現ならびに高活性化のうえでは、2種類の光触媒と金属ナノ粒子すべてについて同一種類の粒子だけ

で凝集してしまうことを抑制するだけでなく、適切な順序で整列させて光反応系を構築することが極めて重要である。しかしながら、3種類の無機ナノ粒子の空間的配置を制御する手法は光触媒分野に限らず報告がなく、新たな手法の開拓が必要である。

そこで本研究では、光触媒と金属ナノ粒子の粒子配列を制御可能な接合方法を開発することを目的として研究を行った。具体的には、近年筆者らの研究室にて可視光応答性光触媒として報告している $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ を酸素発生光触媒に、 ZnRh_2O_4 を水素発生光触媒に用い²⁾、これらと導電材として働く Au ナノ粒子に対してそれぞれ粒子表面への有機分子修飾を利用することによって粒子間の相互作用を制御し、各粒子を段階的に複合化することを目指した。

2. 実験方法

2.1 合成スキーム

本研究では図1に示すスキームにより接合構造を制御した全固体型二段階励起光触媒の開発を行った。

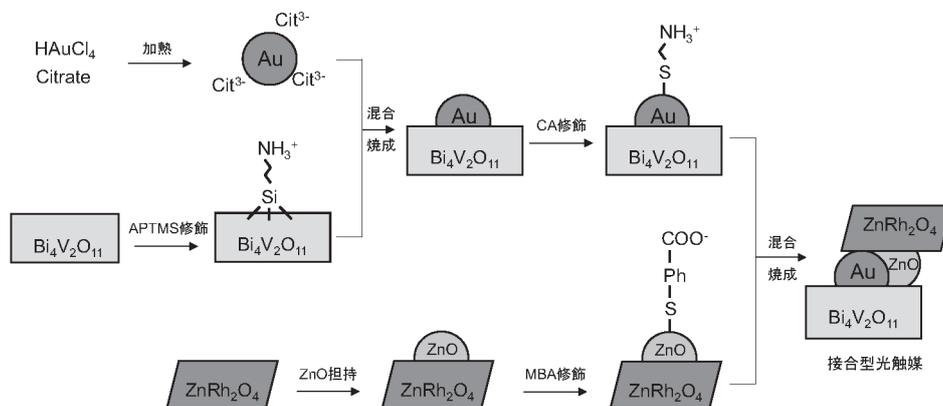


図1 本研究で開発した全固体型二段階励起光触媒の合成スキーム

すなわち、まずクエン酸還元法によりクエン酸イオンが表面配位した Au ナノ粒子を製作し、この Au ナノ粒子と 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) を表面修飾させた $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ を反応させ、焼成することで Au 担持 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ を合成した。続いて、担持した Au ナノ粒子の表面をアンモニアと過酸化水素の混合溶液を用いた APM 洗浄により洗浄し、システアミン (CA) を改めて修飾した。一方で、 ZnRh_2O_4 には含浸担持した ZnO ナノ粒子を足掛かりに 4-メルカプト安息香酸 (MBA) を修飾した。そして最後に、これらを純水中で混合し、官能基同士の静電的引力により集積し、焼成することで接合光触媒を得た。

2.2 試料合成

酸素発生光触媒および水素発生光触媒として用いる $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ と ZnRh_2O_4 はそれぞれ Bi_2O_3 と V_2O_5 、 ZnO と Rh_2O_3 を原料として、固相法により合成した。Au ナノ粒子は塩化金酸水溶液にクエン酸三ナトリウム水溶液を加えて沸騰させ、金イオンを還元することによりコロイド溶液として合成した。ZnO ナノ粒子は 2-メトキシエタノールに酢酸亜鉛と 2-アミノエタノールをそれぞれ溶解し、合成した。

2.3 キャラクターゼーション

光触媒および Au ナノ粒子の合成確認のための X 線回折 (XRD) 測定には Panalytical の PW-1700 を使用し、紫外可視 (UV-vis) 吸収スペクトル測定には日本分光の V-650 を用いた。有機分子修飾の確認のための赤外吸収 (IR) 測定では Shimadzu の FTIR-8700 にて拡散反射法を用いて測定を行った。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察には日本電子の JSM-6500F を利用した。水分解活性評価には閉鎖循環式水分解装置を用い、Ar 雰囲気下にて波長 700nm の LED を光源として光反応を行った。

3. 結果および考察

3.1 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ への Au ナノ粒子の担持

紫外可視吸収スペクトルよりクエン酸還元法により合成した Au コロイド溶液には粒径約 30nm 程度の Au ナノ粒子が含まれていることを確認し、これを用いて $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 上への担持を行うこととした。既往の報告より Au ナノ粒子表面に配位したクエン酸イオンの影響により、中性溶液中では負に帯電していると考えられる³⁾。したがって、これを静電的に引き付け担持する $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ の表面は正に帯電していることが好ましいため、本研究では APTMS の分子修飾を利用することとした。APTMS を始めとする有機シラン分子は、一般的に金属酸化物表面のヒドロキシ基とシラノール基が加水分解反応を起こすことにより結合することが報告されており、さらに APTMS の分子先端に付いているアミノ基の酸解離定数 (pKa) は 9.0 であり⁴⁾、溶液中で $-\text{NH}_3^+$ として正に帯電させることが可能である。以上を踏まえて、Au コロイド溶液と APTMS 修飾した $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ を反応させ、回収した粉末の UV-vis 吸収スペクトルを測定したところ、反応後のスペクトルからは $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ のバンド間遷移吸収に加えて、Au ナノ粒子のプラズモン共鳴に由来すると思われる吸収ピークが観測できた。一方で APTMS による修飾をせずに Au コロイド溶液と反応させた場合には吸収スペクトルには変化が見られず、APTMS の修飾の効果によって Au 粒子を担持できたことが分かった。実際にこれを支持する結果として、両試料の SEM 観察では APTMS 修飾有りの場合には $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 表面に高分散かつ均一に Au ナノ粒子が担持できているのに対し、修飾のない場合ではほとんど Au ナノ粒子の存在は確認できなかった。以上より、APTMS の分子修飾を利用することで $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 表面に Au ナノ粒子を担持することに成功した。

3.2 Au ナノ粒子および ZnRh_2O_4 への分子修飾

本研究で目指す配列制御した全固体型二段階励起光触媒を構築するには、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 上に担持した Au ナノ粒子をさらにもう一種類の光触媒である ZnRh_2O_4 と接合する必要がある。このため、Au ナノ粒子と ZnRh_2O_4 には相互が積極的に接近するような化学的設計をする必要があり、本研究では Au ナノ粒子に CA、 ZnRh_2O_4 に MBA をそれぞれ修飾し、その特性を利用することとした。

CA 修飾にあたっては、既往の Au 基板への CA 単分子膜形成の手法⁵⁾を参考に、まずアンモニアと過酸化水素の混合溶液により $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 上の Au 表面に付着している不純物を除去したのちに、CA との反応を行った。その後、IR スペクトルを測定したところ、反応後の試料においてアミノ基の NH 伸縮振動に対応する波数域にピークの出現が確認でき、CA を修飾できていることが分かった。なお、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ のみを CA と反応させたときには

ピークは観測されなかったため、CAはAu表面に存在することが明らかとなった。続いてMBAの修飾では、 ZnRh_2O_4 は表面水酸基が少なく不活性で修飾が困難であったため、 ZnO の微細粒子を追加で担持し、その表面へMBAの修飾を行った。ここで ZnO を選定した理由は、 ZnO は10nm以下の非常に細かな粒子の合成が可能であり、さらに ZnRh_2O_4 の前駆体であるため最終的な接合での焼成の際に不純物相として界面に残存しにくいと期待されたためである。 ZnO 担持後にMBAと反応させた試料のIRスペクトルからはカルボキシル基のCOO伸縮振動および芳香環由来の吸収が観測でき、修飾に成功したことが分かった。また、SEM観察像からは今回担持した ZnO 粒子の粒径はAuナノ粒子と同等の30nm程度であり、 ZnRh_2O_4 上には分散して概ね均一に担持されていることが確認された。ここで重要なこととして、上記のCAおよびMBA修飾では、チオール基のSH伸縮振動由来のピークは観測されておらず、いずれの分子もチオール基の硫黄原子を介して吸着しており、表面にアミノ基やカルボキシル基が露出するような向きで配向していることが明らかとなった。

3.3 接合光触媒の合成および水分解活性評価

3.2でAu担持 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ に修飾したCAのアミノ基および ZnRh_2O_4 に修飾したMBAのカルボキシル基のpKaはそれぞれ8.2と4.2であることから^{6,7)}、化合物を添加しない純水(pH7)の条件でアミノ基は正に、カルボキシル基は負に帯電しており、静電的引力が働くことが期待できる。そこで、これらの粉末を純水中にて懸濁し、静置後に回収、焼成して接合光触媒を作製した。その結果、接合後のSEM観察では、分子修飾を用いない従来手法で作製した試料ではAu粒子と接合せずに単体で散在している ZnRh_2O_4 の粒子が多く見られた一方で、本研究で分子修飾を施して作製した試料ではほとんどの ZnRh_2O_4 粒子がAuの担持された $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 上に存在しており、各粒子の配列構造が制御されていることを示す様子が観察された。

以上を踏まえ、最後に本研究では波長700nmの可視光照射下での水分解活性評価を行った。測定には分子修飾を一切用いない従来手法で作製した試料、APTMSによるAuと $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ 間の接合までを制御した試料、そしてCAとMBAにより三種類の粒子すべての接合に制御を加えた試料の三種類を用い、活性の比較を行った。その結果、分子修飾を使用していない場合には水分解が進行しなかったのに対し、APTMSでの修飾を加えることで波長700nmの可視光照射下でも水素と酸素の化学量論比での発生を確認することができ、本研究で開発した配列制御によって光水分解活性を得ることに成功した。一方で、CAとMBAによる修飾まで行った場合には水分解の進行は確認できたものの、その反応速度は著しく低下してしまった。これは ZnRh_2O_4 へのMBA修飾のために用いた ZnO が原因で $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ と ZnRh_2O_4 間の電子移動が阻害されてしまったためであると考えられる。より詳しくは、 ZnO の伝導帯が $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ の伝導帯よりも負電位に位置するために $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ からAuへ移動した励起電子が ZnO へはエネルギー的に移動することができず、 ZnRh_2O_4 の正孔と対消滅することができなくなったことで光反応が進行しなくなってしまったものと考えられる。そこで、今後はこれに対する解決方法としてAu粒子の粒径増大が有効であると考えている。これは粒径を大きくすることで静電的相互作用による ZnO への位置制御を維持しながらAuが ZnRh_2O_4 と直接接触し、そこを電子伝導経路として利用できることを期待されるためであり、これによりAPTMS修飾のみの場合よりもさら

に高い活性が得られるものと考えられる。

4. 結論

全固体二段階励起光触媒の作製において、接合構造の制御に向けて Au ナノ粒子および光触媒に有機分子修飾の利用を検討した。その結果、修飾分子を適切に選択し、各分子の官能基間に働く静電的引力を利用することによって、同種の粒子同士による凝集を抑制でき、従来困難であった3種類の無機ナノ粒子の配列を制御した複合体の形成を示唆する結果が得られた。今後、Au ナノ粒子の粒径や担持量の最適化により光水分解の活性向上を達成できると期待される。

5. 謝辞

本研究は、2019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。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) R. Kobayashi, S. Tanigawa, T. Takashima, B. Ohtani, and H. Irie, *J. Phys. Chem. C*, 118, 22450 (2014).
- 2) K. Kamijyo, T. Takashima, M. Yoda, J. Osaki, and H. Irie, *Chem. Commun.*, 54, 7999 (2018).
- 3) J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, *Discuss. Faraday. Soc.*, 11, 55 (1951).
- 4) R. P. Bagwe, L. R. Hilliard, and W. Tan, *Langmuir*, 22, 4357 (2006).
- 5) M. Wirde, U. Gelius, and L. Nyholm, *Langmuir*, 15, 6370 (1999).
- 6) E. P. Serjeant, B. Dempsey, "Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution", Pergamon Press, Oxford; New York (1979).
- 7) J. Koivisto, X. Chen, S. Donnini, T. Lahtinen, H. Häkkinen, G. Groenhof, and M. Pettersson, *J. Phys. Chem. C.*, 120, 10041 (2016).