

可視光により活性を再生する固定合金ナノ粒子触媒



研究ノート

白石 康浩*, 平井 隆之**

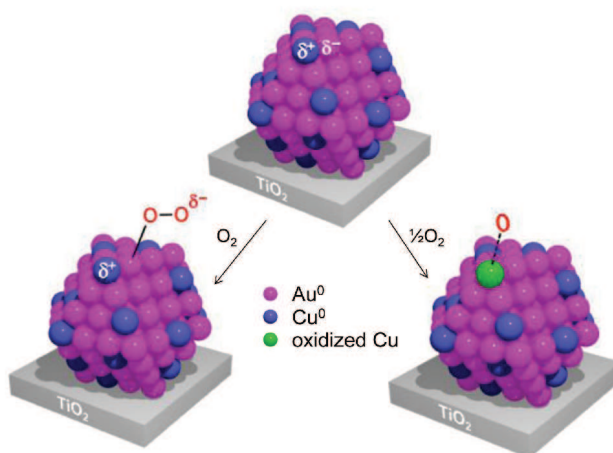
Supported Alloy Nanoparticle Catalyst with Regenerable Activity
by Visible Light Irradiation

Key Words : 合金, ナノ粒子, 触媒, 可視光

はじめに

数 nm 程度のサイズをもつ金 (Au) ナノ粒子は、バルクとは異なる様々な性質を示す¹。特に、触媒機能は大きな注目を集めており、担体上に固定化した Au ナノ粒子は、水素化、還元、カップリングなどの様々な反応を効率よく触媒する。特に、分子状酸素 (O_2) を酸化剤とする酸素酸化反応では、一酸化炭素、アルコール、炭化水素などの様々な基質の酸化に対して高い活性を示す。

最近では、固定化 Au ナノ粒子触媒の酸素酸化活性をさらに向上させることを目的として、他の金属を合金化する方法が盛んに研究されている。特に Au と銅 (Cu) からなる合金ナノ粒子は、図 1 に示すように、 O_2 を効率よく活性化する合金効果を発現することにより酸化反応を著しく向上させる。Cu はベースメタルであり、触媒製造にかかるコストを低減できる可能性がある。ところが、図 1 に示

図1 AuCu 合金ナノ粒子触媒の O_2 活性化と失活

すように、ナノ粒子表面の Cu 種が O_2 により酸化されるため合金効果が消失し、活性が低下してしまう。すなわち、高活性を発現させるには、表面 Cu の酸化を抑え、合金効果を維持することが不可欠である。

我々のグループではこれまで、金属ナノ粒子/半導体からなるヘテロ接合界面の光機能に関する研究を進めてきた²⁻⁵。我々は、Au-Cu 合金ナノ粒子を固定化した P25 二酸化チタン (AuCu/P25) を可視光照射下で酸素酸化反応に用いると、活性を低下させることなく、反応を効率よく進行させることを明らかにした⁶。

触媒調製とキャラクタリゼーション

固定合金ナノ粒子触媒は、塩化白金酸および硝酸銅を前駆体として合成した。前駆体を含む水溶液に P25 粒子を加えて加熱攪拌し、金属種を P25 表面に析出沈殿させた。続く、乾燥・水素還元により $Au_{1-x}Cu_x/P25$ 触媒を調製した。触媒上の全金属量は 1 mol % としており、x は Cu のモル分率を示し



* Yasuhiro SHIRAISHI

1973年3月生
大阪大学大学院 基礎工学研究科 博士
後期課程修了 (2000年)
現在、大阪大学 太陽エネルギー化学研
究センター 准教授 博士(工学)
光触媒・光化学
TEL: 06-6850-6271
FAX: 06-6850-6273
E-mail: shiraish@cheng.es.osaka-u.ac.jp



** Takayuki HIRAI

1963年5月生
大阪大学大学院 工学研究科 博士前期
課程修了 (1988年)
現在、大阪大学 太陽エネルギー化学研
究センター 教授 博士(工学)
光触媒・光化学
TEL: 06-6850-6270
FAX: 06-6850-6273
E-mail: hirai@cheng.es.osaka-u.ac.jp

ている。TEM 観察により、触媒上には平均径 3 ~ 4 nm の金属ナノ粒子が生成していることが確認され、ナノ粒子のサイズは Cu 量に依存しないことが分かった。また、個々のナノ粒子の EDX 測定により算出した Au/Cu 比は、ICP 測定により求め触媒上の全金属量の Au/Cu 比とほぼ等しく、ナノ粒子中の Au および Cu 種は均一に混合されていることが分かった。

触媒活性

2-プロパノールの酸素酸化反応をモデルに触媒活性を調べた。2-プロパノール (5 mL) に触媒 (5 mg) を懸濁させ、O₂ (1 atm) 雰囲気下、暗所下または可視光照射下 ($\lambda > 450$ nm) で攪拌することにより反応を行った。各触媒を用いた場合のアセトン生成量を図 2 に示す。暗所下 (黒棒) で反応を行うと、Au または Cu ナノ粒子を担持した触媒はほとんど活性を示さない。ところが、合金触媒は高い活性を示し、合金効果が発現することが分かる。一方、可視光照射を行うと (白棒)、合金触媒は極めて効率よく反応を進行させ、活性は暗所下と比較して 4 倍

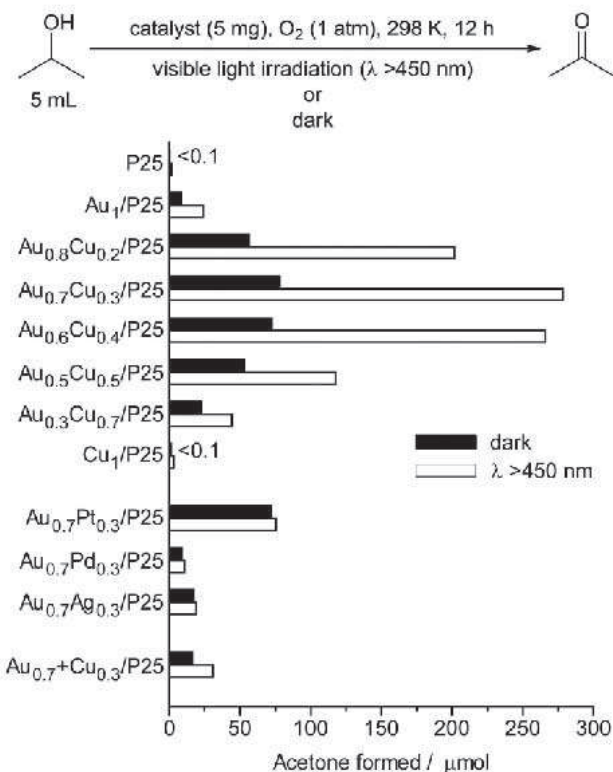


図 2 各触媒により (黒) 暗所下および (白) 可視光照射下 ($\lambda > 450$ nm; Xe ランプ) で 2-プロパノールの酸素酸化を行った場合のアセトン生成量

程度も大きくなった。他の合金ナノ粒子触媒 (Au-Pt, Au-Pd, Au-Ag) では、このような可視光照射による活性の向上は見られない。また、Au および Cu ナノ粒子を別々に担持した触媒 (Au_{0.7}+Cu_{0.3}) の場合にもこのような効果は発現しない。したがって、Au および Cu 種が均一に混合された合金ナノ粒子が、可視光照射下での酸素酸化反応の促進に対して重要であることが分かる。

図 3 には、Au_{0.7}Cu_{0.3}/P25 触媒により 2-プロパノールの酸素酸化を行った場合の経時変化を示している。暗所下 (●) では、活性は反応初期には高いが、時間経過とともに低下する。これはナノ粒子表面の Cu 種が O₂ により酸化され、合金効果を失うことによる。一方、可視光照射を行った場合 (○) には、活性は全く低下しない。すなわち、可視光照射下では、表面 Cu 種の酸化が抑制されることが分かる。また、暗所反応により活性が低下した後、光照射を行うと (△)、反応は再び進行した。したがって、可視光照射によりナノ粒子表面の酸化された Cu 種が還元されることが分かる。このため、合金効果が維持され、高い触媒活性を示すと考えられる。

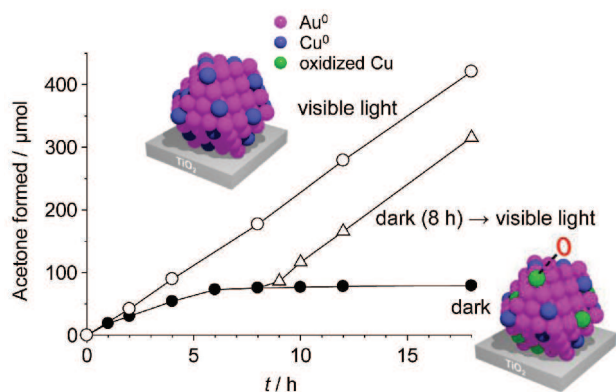


図 3 (●) 暗所下または (○) 可視光照射下、Au_{0.7}Cu_{0.3}/P25 触媒により 2-プロパノールの酸素酸化反応を行った場合のアセトン生成量の経時変化、ならびに (△) 暗所下で 8 時間の反応を行った後に可視光照射を行った場合の結果

活性再生のメカニズム

可視光照射による表面 Cu 種の還元は、ESR 測定により確認できる (図 4)。(a) に示すように、Au_{0.7}Cu_{0.3}/P25 触媒を O₂ に暴露してスペクトルを測定すると、Cu²⁺ に由来するシグナルが確認される。すなわち、表面 Cu 種が O₂ により酸化されること

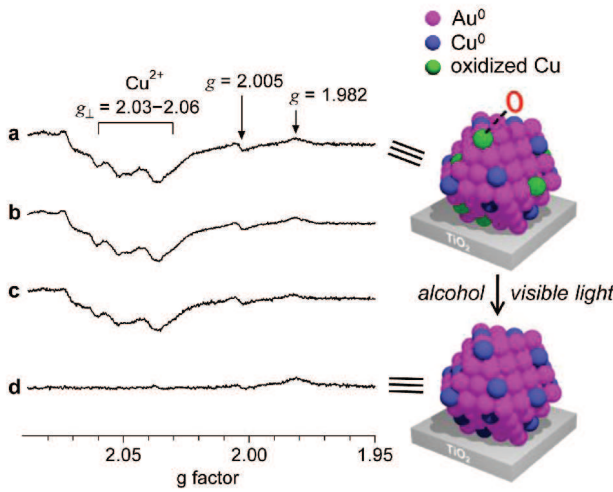


図4 Au_{0.7}Cu_{0.3}/P25 触媒の ESR スペクトル：(a) O₂ 存在下で処理した場合、(b) サンプル a に可視光を照射した場合、(c) サンプル b に 2-プロパノールを添加した場合、(d) サンプル c に可視光を照射した場合 (g = 2.005 のシグナルは TiO₂ 上の酸素欠陥サイトにトラップされた電子に由来する。g = 1.982 のシグナルは TiO₂ 上の Ti³⁺ サイトに由来する。)

が分かる。一方、(b) に示すように、このサンプルに可視光を照射しても、スペクトルは変化しない。また、(c) に示すように、このサンプルに 2-プロパノールを加えてもスペクトルはほとんど変化しない。ところが、(d) に示すように、2-プロパノールの存在下で可視光を照射すると、Cu²⁺ に由来するシグナルは完全に消失する。この際、アセトンと水の生成が確認されるため、図4に示すように、合金触媒への可視光照射により、アルコールを電子源として表面 Cu²⁺ が還元されることがわかる。

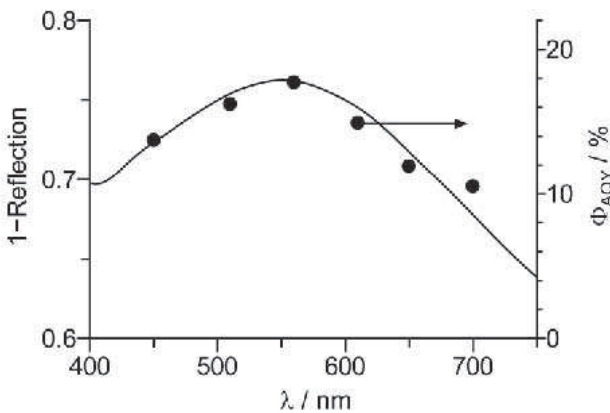


図5 Au_{0.7}Cu_{0.3}/P25 触媒による 2-プロパノールの酸素酸化におけるアクションスペクトルと触媒のプラズモン吸収の関係 (見かけの量子収率： $\Phi_{AQY} (\%) = \frac{[(Y_{vis} - Y_{dark}) \times 2]}{(\text{反応器に入射した光子数})} \times 100$, Y_{vis} および Y_{dark} は光照射下および暗所下におけるアセトン生成量を示す)

単色光を光源として反応を行い、アクションスペクトルを求めた (図5)。反応のみかけの量子収率 (Φ_{AQY}) は、合金触媒のプラズモン吸収とよく一致しており、ナノ粒子のプラズモンバンドによる可視光照射により表面 Cu²⁺ 種が還元されることが分かる。本触媒の電子移動メカニズムは、図6のように説明できる。まず、Au 表面の 6sp 電子のバンド内遷移により電子が励起される。ナノ粒子/TiO₂の接合界面には比較的高いショットキーバリア (ϕ_B) が形成されるため、TiO₂ への電子移動は起こらない。一方、Cu 種の還元電位はこれよりも卑な電位であるため、ナノ粒子内の励起電子は隣接する Cu 種へ電子を移動する。一方、ナノ粒子上に生成した正電荷は、アルコールの酸化によって消費され、触媒が再生されると考えられる。

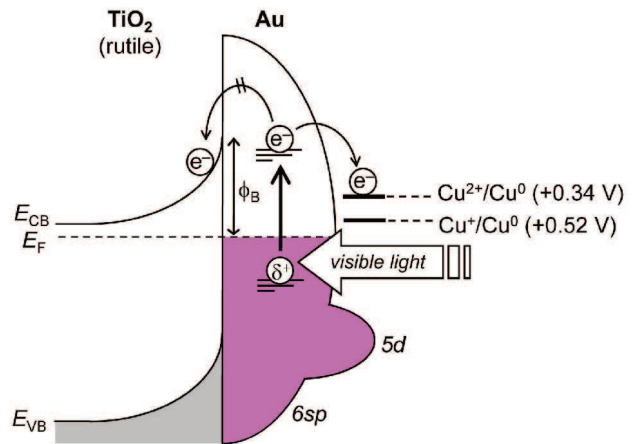


図6 AuCu/P25 触媒の可視光照射下におけるエネルギーダイアグラム (vs NHE)

したがって、可視光照射下における合金触媒の高い酸素酸化活性は図7のように説明できる。サイクル (A) に示すように、合金サイト上で O₂ が効率よく活性化され (a)、アルコールからの水素引き抜き (b)、アルコール種の生成 (c) を経て、対応するカルボニル化合物を与える。一方、ナノ粒子表面の Cu 種は O₂ により酸化されてしまう (d)。Au 種のプラズモン吸収により活性化された電子は、隣接する酸化された Cu 種へ移動し、基質を電子源として Cu 種を還元する。このような触媒の再生サイクル (B) が効率よく進行することにより、合金状態が維持され、高い酸素酸化活性が維持される。

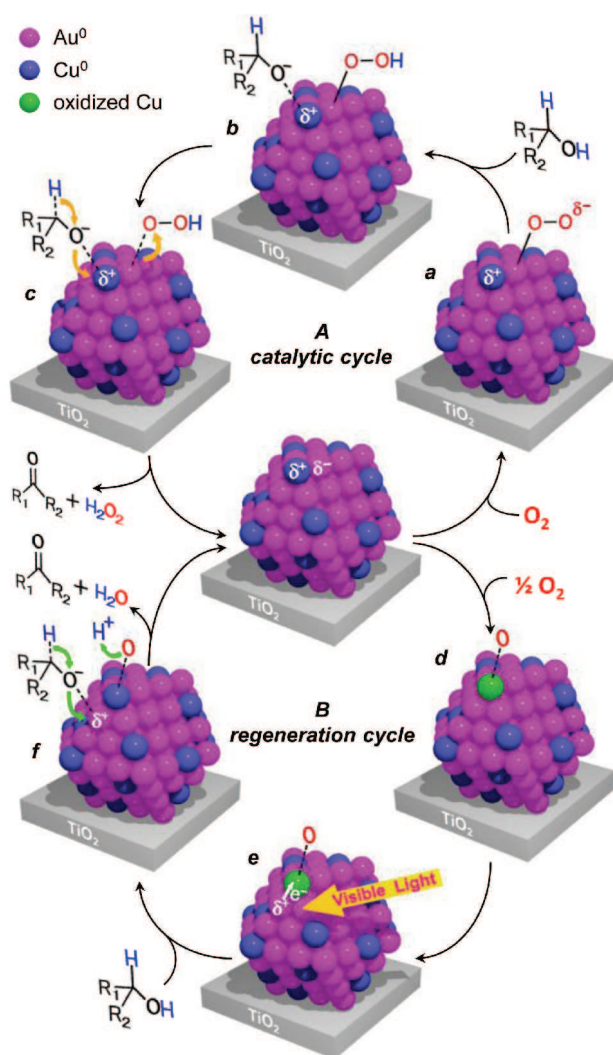


図7 AuCu/P25 触媒による可視光照射下での酸素酸化反応メカニズム

おわりに

AuCu 合金ナノ粒子 / P25 触媒への可視光照射に

より、活性を低下させることなく酸素酸化反応を効率よく進めることが可能であった。なお本触媒は、太陽光を光源とした場合にも、様々なアルコールの酸素酸化を効率よく進行させた。すなわち、太陽光により表面 Cu 種の再生サイクルを進めることが可能であり、より省エネルギーな酸素酸化プロセスへ発展させることが可能と考えられる。Au ナノ粒子のプラズモン吸収とその機能、ならびに電子移動メカニズムに関してはまだ不明な点が数多くある。それゆえ、基礎的な研究を通して、未だ明らかにされていない様々な機能を見出せる可能性が数多く残されていると考えられる。

References

- 1) Y. Shiraishi, K. Tanaka, E. Shirakawa, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *Angew. Chem. Int. Ed.* in press (2013); DOI: 10.1002/anie.201302430
- 2) Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Tanaka, T. Hirai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 1656 (2010)
- 3) Y. Shiraishi, M. Ikeda, D. Tsukamoto, S. Tanaka, T. Hirai, *Chem. Commun.*, **47**, 4811 (2011)
- 4) Y. Shiraishi, Y. Takeda, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, T., *Chem. Commun.*, **47**, 7863 (2011)
- 5) D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 6309 (2012)
- 6) Y. Sugano, Y. Shiraishi, D. Tsukamoto, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 5295 (2013)

