金－チタニア系プラズモニック光触媒における酸化還元サイトの可視化と反応メカニズムの解明

Investigation of catalyses on Au-TiO_2 plasmonic photocatalyst by visualizing redox reaction sites

研究代表者　豊橋技術科学大学　助教　河村剛
Go Kawamura

Photocatalyst is widely used in the environmental and energy fields because of its sustainable characteristics. Recently, plasmonic photocatalyst which can absorb more photons has been invented in order to enhance photocatalytic activity of conventional photocatalyst (such as TiO_2). However, the reported activities are not that high as expected, one of the reason of which is that the mechanism of photocatalysis is not very well understood yet. Thus, here, Redox reaction sites on Au nanoparticle-deposited TiO_2 (Au/TiO_2) plasmonic photocatalyst are visualized using a chemical microanalytical technique for investigating charge behaviors in Au/TiO_2. Ag and Mn oxide are employed to be deposited on the surface of Au/TiO_2 by reduction and oxidation reactions, respectively. The numbers of Ag and Mn oxide deposited on different sites of Au/TiO_2 are counted to clarify the percentage of consumption of generated charges at each site. A probable charge behavior is proposed based on the results obtained in this work.

要旨

環境やエネルギーの分野で広く利用されている光触媒において、近年、プラズモニック光触媒が注目されている。プラズモニック光触媒は、チタニア光触媒などに表面プラズモン共鳴現象を示す貴金属ナノ粒子を析出させたものであり、その大きな光捕集能が特徴である。しかしながら、その光触媒反応メカニズムは未だ解明されていない部分があり、さらなる特性向上のための基礎研究が必要とされている。本研究では、金ナノ粒子を析出させたチタニアプラズモニック光触媒を作製し、その光触媒反応メカニズムを詳細に調査した。特に、酸化還元サイトに酸化マンガンおよび銀を析出させたのちに、電子顕微鏡で析出箇所を観察することで、反応サイトを可視化し、その情報を基に反応機構を考察した。

1.　研究背景

プラズモニック光触媒は2008年に命名された比較的新しい材料である[1]。これまでに銀－ハロゲン化銀系や金－チタニア系、銀－チタニア系などに関する基礎研究がなされてきており、従来の光触媒と比べて、貴金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に起因するホットエレクトロントランスファーやプラズモン－フォノンカップリングによるエナジートランスファーが起こることで、高い光触媒活性を示すことが報告されてきている[2-4]。特に、プラズモニックデバイスを用いることで、太陽光を完全に捕集できる可能性が近年報告されたことで、プラズモニック光触媒の注目度はさらに増している[5]。また、ホットエレクトロントランスファーについては、その遷移にかかる時間を時間分解赤外分光法などで解析した例や[6,7]、遷移の発生を制御した例[8]などの報告があり、その詳細に注目が集まっている。

そこで本研究では、金ナノ粒子が析出したチタニアプラズモニック光触媒を作製し、そこに銀や酸化マンガンを光触媒反応で析出させることで、酸化還元サイトを可視化し、その情報を基にプラズモニック光触媒中での電荷の振る舞いを考察した。紫外光と可視光を別々に照射することや、照射光の強度を変えることなどを行い、様々な条件における光触媒反応を調査した。

２．実験方法

２．１　試料作製

まずチタニア粉末（ルチル型、Wako 製、粒径~200 nm）を塩化金酸の水－エタノール混合溶液に分散させて、紫外光を照射することで、金－チタニアプラズモニック光触媒を作製した。その後、酸化還元サイトを可視化するために、銀および酸化マンガンをプラズモニック光触媒上に析出させた。銀の析出は、硝酸銀の水－エタノール混合溶液にプラズモニック光触媒を分散した上で、紫外光または可視光を照射して行った。一方酸化マンガンの析出は、硫酸マンガンとヨウ素酸ナトリウムが溶解した水溶液にプラズモニック光触媒を分散させて紫外光または可視光を照射して行った。

２．２　試料観察、解析、特性評価

試料の形体は、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、エネルギー分散型 X 線分析装置が付随した走査型透過電子顕微鏡により行った。作用スペクトルは、モノクロメーターと組み合わせた 300 W のキセノンランプを光源として、ガスクロマトグラフィにより 2-プロパノールが分解して生成したアセトンの量を測定することで作成した。X 線回折装置は、析出した金、銀、酸化マンガンの結晶状態の解析に用いた。X 線光電子分光装置は、酸化マンガン中のマンガンの価数を調査するために利用した。

３．結果と考察

３．１　形体観察と結晶状態評価

本研究では、チタニアと金ナノ粒子の形状やサイズがある程度異なっていることで、以後の観察が容易になるため、チタニアのサイズ（~200 nm）に対して、金ナノ粒子のサイズを（~20 nm）とした（Figure 1）。ここで、金ナノ粒子は、チタニアで光励起された電子により還元析出しているため、金とチタニアの界面は電子の移動が容易な状態となっており、ホットエレクトロントランスファーが起きやすいと考えられる[7]。つまり、本研究のような、ホットエレクトロントランスファーの調査をするのに適している試料であると言える。X 線回折の結果から、面心立方格子構造の金が析出していることがわかった。

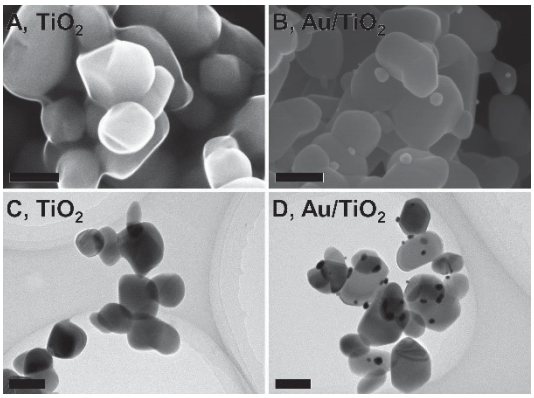

図 1 購入したチタニア粉末およびそこに金ナノ粒子を析出させたプラズモニック光触媒の走査型および透過型電子顕微鏡像

３．２　光および光触媒特性

金－チタニアプラズモニック光触媒は 355 と 560 nm に大きな消光を示すことが Figure 2（実線）の消光スペクトルからわかる。これらの消光はそれぞれ、チタニアのバンドギャップによるものと、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴によるものに帰属される。このプラズモニック光触媒を用いて測定した 2-プロパノールの光酸化に対する作用スペクトル（Figure 2、破線）を見ると、光触媒反応が起きている波長が、消光の起きている波長と一致していることがわかる。つまりこれは、チタニアが吸収した光子と、金ナノ粒子が吸収した光子のエネルギーが別々に利用されていることを示している。この現象に関して、チタ

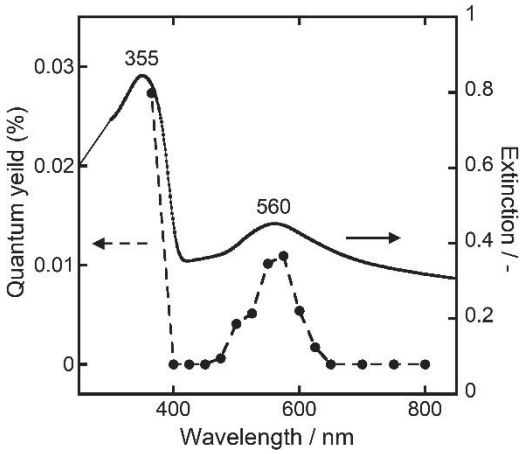

図 2 作製したプラズモニック光触媒の消光スペクトル（実線）と 2-プロパノールの光酸化反応に対する作用スペクトル（破線）

ニアで生成した励起電子は、金に遷移した後に光触媒反応に利用されることと、金で生成した励起電子（ホットエレクトロン）はチタニアに遷移した後に光触媒反応に利用されることが報告されている[9]。しかしながら、実際には全ての励起電子が物質間を遷移するとは考えられないことや、生成した正孔に関する詳細な調査報告例がないため、本研究では、それらの点について、エネルギー分散型X線分析装置が付随した走査型透過電子顕微鏡を用いた、酸化還元サイトの直接観察により考察を深めることとした。

３．３　酸化還元サイトの可視化

酸化還元サイトの可視化のために、銀または酸化マンガンを還元または酸化析出させたプラズモニック光触媒をエネルギー分散型X線分析装置が付随した走査型透過電子顕微鏡で観察した。Figure 3には銀を還元析出させた際の可視化結果を示す。銀が金と同等のサイズ（20-30 nm）で析出している様子がわかる。銀ナノ粒子の析出位置をヒストグラムから見ると、一見銀は金上にもチタニア上にもまんべんなく析出したように思われる。しかし実際には、観察した全ての金の上に、銀が析出していることがわかった。一方で、チタニア上に銀が析出している個所を見ると、その周囲100 nmには金が存在していないこともわかった。紫外光照射では、チタニアの電子のみが励起され、その励起電子が金に遷移すると言われているが、本研究結果より、チタニアの励起電子は100 nm程の範囲に金がある場合は、100%の確立で金に遷移するが、それよりも金が遠い位置に存在する場合、金に遷移することなく、チタニア上で銀の還元反応に利用されることが明らかとなった。

銀を可視光照射で析出させる場合、金の励起電子（ホットエレクトロン）が還元反応に利用される。Figure 4に示すように、銀のサイズは紫外線で析出させた場合と同等の20-30 nmとなるように照射強度と時間を調整した。銀の析出位置のヒストグラムを見ると、可視光照射下では、大多数（89%）の銀がチタニア上に析出していることがわかる。残りの大部分も金とチタニアの界面に析出していた。界面に析出した銀は、元々金のひょうめんで析出したものが成長してチタニアと接した可能性もあるため（逆ももちろんありえる）考察対象から外すと、ほぼすべての銀がチタニア上に析出したことになる。これにより、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴により生成したホットエレクトロンは、ほぼ100%の確立でチタニアに遷移することが分かった。しかし一方で、金上に析出した銀も2.1%超存在した。金ナノ粒子単体に可視光を照射しても銀を析出させることはできないため、本研究でのケースは、一旦ホットエレクトロントランスファーにより金からチタニアへ遷移した電子が、再度金に遷移したものが銀の還元析出に利用された可能性を示している。この点については、今後のさらなる検討が必須である。

ここまで、銀の還元析出に利用された電子の数と、析出した銀ナノ粒子の数を同じものとして扱ってきたが、実際には、析出した銀のサイズや形状も考慮に入れて考察しなくてはならない。さらに、光の照射強度を変化させた際の銀の析出状態の変化も大変興味深い点である。そこで、照射光の強度を変えた

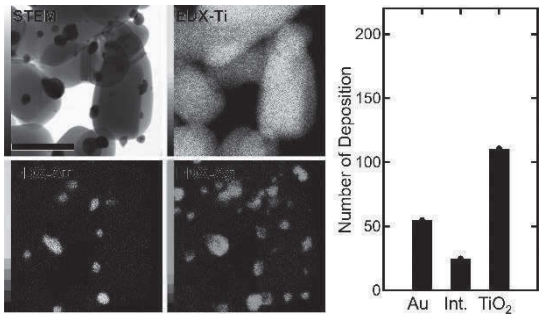

図3 紫外線照射により銀を析出させたプラズモニック光触媒の走査型透過電子顕微鏡像と元素マッピング像、および銀の析出位置のヒストグラム

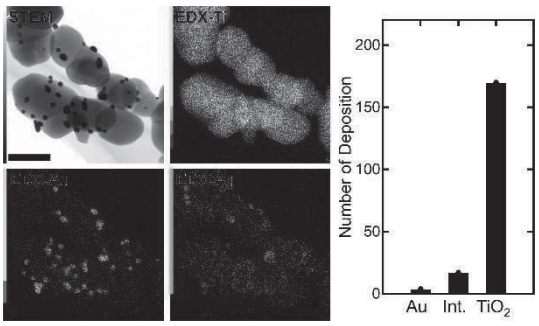

図4 可視光照射により銀を析出させたプラズモニック光触媒の走査型透過電子顕微鏡像と元素マッピング像、および銀の析出位置のヒストグラム

際の銀のサイズや形状の変化を調査した。その結果、銀のサイズや形状に大きな変化はなく、本研究においては、光還元反応に利用される電子の数を、析出した銀ナノ粒子の数で置き換えることはリーズナブルであるとの結論を得た。

金ーチタニアプラズモニック光触媒の酸化サイトの可視化には酸化マンガンの析出を利用した。今回析出した酸化マンガンはX線回折では検知されなかったため、アモルファス構造であることが示唆された。また、酸化マンガン中のマンガンは多数の価数を取りうるため、X線光電子分光によりマンガンの価数を調査した（Figure 5）。その結果、マンガンは主に3価および4価の状態で存在しており、出発物質中の2価から酸化された状態であることが示された。Figure 6には紫外線照射により酸化マンガンを析出させた試料の電子顕微鏡像と元素マッピング、析出位置のヒストグラムを示す。酸化マンガンは不定形の非常に小さなナノ粒子として析出している様子が観察された。ヒストグラムから、金上には一切析出していないこともわかった。紫外線照射により、チタニアで正孔が生成するが、その正孔は、チタニア表面でのみマンガンの酸化析出に使用されることが明らかとなった。これば、①生成した正孔は金ナノ粒子へは一切遷移しない、②正孔の金への遷移は起こるが、金表面における酸化ポテンシャルが小さく、酸化マンガンの析出は起きない、の二つの可能性が考えられる。また、可視光照射では、酸化マンガンの析出は起きなかった。これは、金で生成した正孔がチタニアに遷移しないことと共に、やはり金表面の酸化ポテンシャルが、マンガンの酸化析出に対して不足していることを示している。

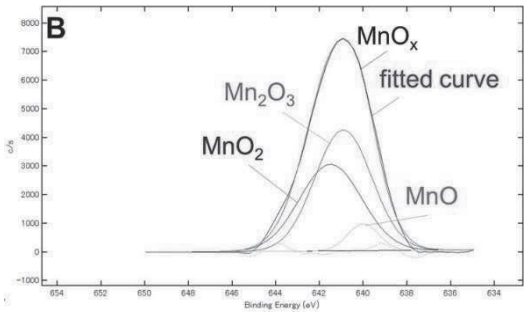

図5 紫外線照射により酸化マンガンを析出させた試料のX線光電子分光スペクトルおよびそのピーク分離、合成結果

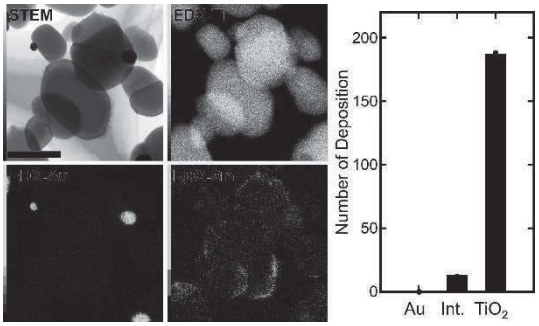

図6 紫外線照射により酸化マンガンを析出させたプラズモニック光触媒の走査型透過電子顕微鏡像と元素マッピング像、および酸化マンガンの析出位置のヒストグラム

３．４　電荷の振る舞いの考察

Figure 7に紫外線または可視光を照射した際の金ーチタニアプラズモニック光触媒における電荷の振る舞いのイメージ図を示す。Aに示すように、紫外線照射下では、チタニアで生成した励起子が電子と正孔に分離し、その内の30-40%がチタニア上での銀の還元析出に利用される。残りの60-70%の電子は、金に遷移した後、金上での銀の還元析出に利用される。一方、金上に酸化マンガンが析出しなかったとことから、生成した正孔は、全てチタニア上での酸化反応に利用されるものと考えられる。また、チタニア上で生成すると考えられる酸化能を有するラジカル類も、全てチタニア上で消費されることが示唆された。しかし、金表面がマンガンを酸化析出させるだけのポテンシャルを有していない可能性があり、実際には正孔の一部は金に遷移している可能性も完全には否定できない。

次にBを見ると、可視光照射により生成した金の熱電子の95-98&がチタニアに遷移した後に銀の還元析出に利用されていることがわかる。しかし、2-5%

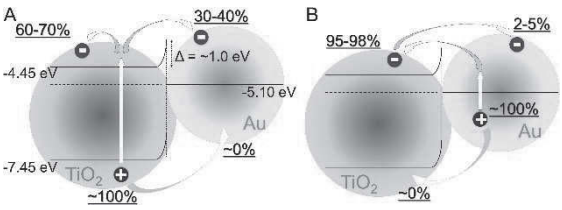

図7　紫外線（A）または可視光（B）照射下での金ーチタニアプラズモニック光触媒における電荷の振る舞いのイメージ図

の銀が金上で析出していたことから、熱電子のごく一部は、チタニアに遷移した後に金に戻っている可能性が示唆された。これは、金ナノ粒子のみでは、可視光照射による銀の還元析出が起きないため、熱電子を一旦金から遷移させる必要があるためである。一方、可視光照射では酸化マンガンが全く析出しなかったため、生成した正孔は、チタニアに遷移しないことが分かった。また、金の酸化ポテンシャルが、マンガンの酸化反応に対して十分でないこともわかった。

4．まとめ

金－チタニアプラズモニック光触媒上に、銀ナノ粒子または酸化マンガンを光析出させた。紫外線照射時には、銀は主に金ナノ粒子表面に析出したが、生成した電子の近傍（~100 nm）に金が存在しない場合は、チタニア表面にも銀が析出した。一方で、酸化マンガンは、全てチタニア上に析出した。これにより、生成したラジカルの液中拡散を考慮しなくても良いことがわかった。可視光照射下では、酸化マンガンは全く析出せず、銀がチタニア上に95-98%、金上に2-5%析出した。これらの結果から、可視光照射で生成した熱電子は、一旦チタニアに遷移するが、その内の極僅かは、金に逆遷移する可能性が示唆された。以上の結果は、プラズモン効果を利用した新規光電気化学デバイスの開発に大変有用な知見である。[1].

未発表論文

[1] G. Kawamura, T. Arai, H. Muto, A. Matsuda, “Charge behavior in plasmonic photocatalyst composed of Au and TiO_2,” Catalysis Science & Technology, Accepted (2018).

参考文献

（1） K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe, J. Am. Chem. Soc., 130, 1676-1680 (2008).
（2） C. Hu, T. Peng, X. Hu, Y. Nie, X. Zhou, J. Qu, H. He, J. Am. Chem. Soc., 132, 857-862 (2010)
（3） I. Bannat, K. Wessels, T. Oekermann, J. Rathousky, D. Bahnemann, M. Wark, Chem. Mater., 21, 1645-1653 (2009)
（4） H. Zhu, X. Chen, Z. Zheng, X. Ke, E. Jaatinen, J. Zhao, C. Guo, T. Xie, D. Wang, Chem. Commun., 7524-7526 (2009)
（5） S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Kramer, G.D. Stucky, M. Moskovits, Nature Nanotechnol., 8, 247-251 (2013).
（6） A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, J. Am. Chem. Soc., 129, 14852-14853 (2007)
（7） G. Kawamura, T. Okuno, H. Muto, A. Matsuda, J. Nanosci. Nanotechnol., 14, 2225-2230 (2014).
（8） N Shibata, A. Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, S.D. Findlay, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Phys. Rev. Lett., 102, 136105 4pages (2009).
（9） T. Okuno, G. Kawamura, H. Muto, A. Matsuda, J. Solid State Chem., 235, 132-138 (2016).