

—小特集 プラズモニック材料の基礎と最新展開 (II)—

金ナノ粒子—半導体プラズモニック光触媒による
ソーラー物質エネルギー変換：金粒子サイズ効果

納谷 真一*・多田 弘明**†

*近畿大学管理部施設管理課有害物質処理室 大阪府東大阪市小若江3-4-1 (〒577-8502)

**近畿大学理工学部応用化学科 大阪府東大阪市小若江3-4-1 (〒577-8502)

† Corresponding Author, E-mail: h-tada@apch.kindai.ac.jp

(2018年2月8日受付, 2018年2月14日受理)

要 旨

Auナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴により駆動するAu/半導体プラズモニック光触媒は、これまでの半導体光触媒とは大きく異なる駆動メカニズムをもち、太陽光スペクトルとよくマッチした吸収をもつことから、その有効利用が期待できる新たな光触媒として、最近、活発に研究がなされている。その活性に対するキーパラメーターは、Au粒子のサイズである。本解説では、Au/半導体プラズモニック光触媒による可視光を利用した有機物の物質変換と、水の酸化、還元、さらに完全分解における活性とAu粒子サイズの関係について述べる。

キーワード：プラズモニック光触媒, サイズ効果, ソーラー物質変換

1. 緒 言

金 (Au) はバルクでは化学的に不活性であるが、ナノメートルサイズまで微小化することで、一酸化炭素の低温酸化などの多くの反応に対して高い熱触媒活性を示すことが知られている¹⁾。その活性の鍵を握るのが、Au粒子のサイズ (d_{Au}) であり、実験および理論の両面から数多くの研究がなされている。一方、ナノメートルサイズに微小化したAuは、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) により鮮やかな赤色を呈する。半導体とカップリングさせたAuナノ粒子のLSPRを利用する光触媒が“プラズモニック光触媒”である。これまでの半導体光触媒とはまったく異なる機構で作動し、太陽光スペクトルとよくマッチした吸収をもつことから、その有効利用が期待できる新たな光触媒として、最近、活発に研究がなされている²⁾。プラズモニック効果には、(1) 近接場効果、(2) ホット電子移動、(3) 光散乱、(4)

局所光熱変換効果、(5) 触媒作用、が知られており、いずれも d_{Au} の影響を強く受ける。このため、プラズモニック光触媒においても d_{Au} が重要なパラメーターとなる。この場合、担体の種類やAuの担持方法および担持量を一定に保ったままで、 d_{Au} のみを変化させて光触媒活性を調べることが望ましい。

本総説では、さまざまな反応系におけるAu/半導体プラズモニック光触媒活性と d_{Au} との相関パラメーター R を式 (1) で定義する。

$$R(d_{min} < d < d_{max}) = \pm \left(\frac{a_{max}}{a_{min}} - 1 \right) \left/ \left(\frac{d_{Au, l}}{d_{Au, s}} \right) \right. \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 a_{max} 、 a_{min} は、 $d = d_{min} \sim d_{max}$ の範囲における、それぞれ最大および最小の活性を示す。また、 a_{max} および a_{min} に対応する d_{Au} 値のうち、大きいほうを $d_{Au, l}$ 、小さいほうを $d_{Au, s}$ とあらわす。また、+符号は d_{Au} の増加にともなって活性が増加することを示し、-符号は d_{Au} の減少にともなって活性が増加することを示す。

R 値は、その符号が光触媒活性の d_{Au} への依存傾向を、また、その絶対値が d_{Au} 依存度をあらわす。

増加するエネルギー消費と地球温暖化にともなう気候変動という世界規模の問題を解決するため、クリーンで持続可能なエネルギー源である太陽光を利用して有用な物質を合成・有害な物質を分解する“ソーラー物質変換プロセス”を開発することが急務である。これまでに、Auナノ粒子担持酸化チタン (Au/TiO₂) に代表されるAu/半導体プラズモニック光触媒の物質変換への応用として、アルコールからカルボニル化合物³⁻⁷⁾、チオールからジスルフィド⁸⁾、アミンからイミン⁹⁾、そしてベンゼンからフェノール¹⁰⁾ への酸化反応などが報告されている。その活性に大きな影響を与えるのが、担体とAuナノ粒子のサイズ効果である。そこで、3節では、物質変換に対する



〔氏名〕 なや しんいち
〔現職〕 近畿大学管理部施設管理課有害物質処理室技術主任
〔趣味〕 食事、お酒
〔経歴〕 2001年3月に早稲田大学大学院理工学研究科博士課程を修了し、博士(理学)の学位を取得。2000年4月から早稲田大学理工学部助手、2003年4月早稲田大学理工学術院客員研究助手、2006年青山学院大学COE研究員を経て、2007年4月より現職。



〔氏名〕 ただ ひろあき
〔現職〕 近畿大学理工学部応用化学科 教授
〔趣味〕 音楽鑑賞
〔経歴〕 1982年京都大学大学院工学研究科石油化学専攻修士課程修了、日本板硝子(株)。1997年近畿大学環境科学研究所、2005年より現職。