

## 銀ナノ粒子・銀ナノシェルの合成とその物性評価

### 【代表者】

吉田朋子 大阪市立大学 複合先端研究機構 教授

### 【共同研究者】

矢嶋摂子 和歌山大学 システム工学部 教授

門晋平 和歌山大学 研究・社会連携課技術支援室 助教

### 【研究概要（申請書より抜粋）】

現在、水を電子源とした二酸化炭素還元（人工光合成）を実現するために、様々な半導体光触媒の開発が進められている。近年、水による二酸化炭素還元反応を進行させるうえで、銀ナノ粒子助触媒添加が CO 生成活性・選択性向上に有効であることが多くの研究者によって報告されてきた (K. Teramura et al., *J. Mater. Chem. A.* (2015) 11313; A. Kudo et al., *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 20863)。しかし、その効果は未解明であり、銀ナノ粒子が光触媒作用を発現するサイトであることを明示した研究も殆ど見当たらない。また銀ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴により可視光を吸収し、そのサイズや形状を変えることで、吸収する光の波長や吸光度まで制御できることから、紫外光照射下でしか作用しない光触媒に銀ナノ粒子を助触媒として添加させることで可視光応答化させることも期待される。

本研究では、大阪市立大学と和歌山大学において、それぞれ独自の手法で合成した銀ナノ粒子と、銀ナノシェル（中空型銀ナノ粒子）について、各種分光法によりそのサイズ・形状・酸化状態を解析し、その光学特性との関連性について明らかにすることを目的とする。

### 【研究成果（報告書より抜粋）】

銀ナノ粒子を合成するための前駆体として  $\text{AgNO}_3$  を選択し、含浸法で  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  に銀ナノ粒子が 0.5 wt%担持された光触媒 ( $\text{Ag}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) を調製した。また各光触媒を用いて水による  $\text{CO}_2$  還元反応実験を行った。反応実験においては、石英製の反応セルに試料 0.1 g と 1 M の  $\text{NaHCO}_3$  水溶液を 10 mL 加え、 $\text{CO}_2$  を 3.0 mL/min で流通させながら光照射し、生成物をガスクロマトグラフ (TCD-GC) で分析定量した。照射光には、300 W 超高压 Xe ランプからの光を各種光学フィルター(254bp, 33U, 34U, 37L)を通して波長選択したものを使用した。

各光触媒を用いて反応実験を行ったところ、全ての試料について二酸化炭素還元反応が進行した。反応前後の  $\text{Ag}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  光触媒中の銀の化学状態を調べるために  $\text{Ag L}_{3\text{-edge}}$  XANES スペクトルをあいちシンクロトロン光センターで測定した。その結果、反応前は銀が部分的に酸化された状態で担持されていることが明らかとなった。一方、反応後の光触媒のスペクトルは、光照射時に用いた光学フィルターの種類にかかわらず、すべて  $\text{Ag foil}$  すなわち銀バルクのスペクトルとほとんど一致していたため、反応中の光照射により銀金属粒子に変化したことが分かった。XANES スペクトルの吸収端直後の **post-edge peak** は、内殻電子からの多重散乱による定常波状態への遷移、または非占有軌道への遷移に帰属されるものであるが、反応後の試料には複雑な微細構造が観測されるのに対し、反応前のスペクトルはブロードであることから、反応前は反応後に比べて小さな  $\text{Ag}$  粒子が生成していることが示唆された。このように本研究により、光触媒表面に担持された銀は、反応前には、小さなナノ粒子で部分的に酸化されているが、反応中に金属状態へと変化し凝集しているという、動的な生成メカニズムを捉えることができた。

### 研究業績

※助成期間中に本研究課題を基に発表した著書、学術論文、学会発表、報告書等

著書名/論文名/発表タイトル 等	発表年	出版社名/掲載雑誌名/学会名等
T. Yoshida, N. Yamamoto, T. Mizutani, M. Yamamoto, S. Ogawa, S. Yagi, H. Nameki and H. Yoshida Synthesis of Ag nanoparticles prepared by a solution plasma method and application as a cocatalyst for photocatalytic reduction of carbon dioxide with water	2018	Elsevier/Catalysis Today,
M. Yamamoto, S. Yagi and T. Yoshida Effect of Ag co-catalyst on $\text{CO}_2$ adsorption states over $\text{Ga}_2\text{O}_3$ photocatalyst	2018	Elsevier/Catalysis Today,
Y. Kawaguchi, M. Akatsuka, M. Yamamoto, K. Yoshioka, A. Ozawa, Y. Kato, T. Yoshida Preparation of gallium oxide photocatalysts and their silver loading effects on the carbon dioxide reduction with water	2018	Elsevier/J.Photochem. Photobio. A