

平成30年6月18日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H01993

研究課題名(和文) 二次元半導体ナノ結晶を用いた光エネルギー変換材料の創製

研究課題名(英文) Preparation of light energy conversion materials using 2D semiconducting crystals

研究代表者

伊田 進太郎 (Ida, Shintaro)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・教授

研究者番号：70404324

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,800,000円

研究成果の概要(和文)：層状化合物の剥離によって得られる二次元ナノ結晶は、表面が原子レベルで平滑でありその厚さも原子レベルで均一であるという特徴を持つ。このようなナノシートを利用すると、従来の手法では作製が非常に難しい極限のデバイスや触媒構造等を作成・評価することができる。本研究では、ナノシートの特徴を活かして厚さ1nm程度のナノシートpn接合体の作製に成功し、極薄の接合体が光エネルギー変換機能を有することを明らかにした。また、ナノシートを用いることで、光触媒の水素生成サイトとなる1原子反応サイトの直接観察に成功し、ヒドリド種が水素生成反応の中間体に関与していることを計算と実験の両方のアプローチから明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Two-dimensional crystals prepared by exfoliation of layered compounds have homogeneous surface and thickness. It is possible to create extreme devices and catalyst structures using the nanosheets. In this study, we prepared nanosheet pn-junction photocatalyst with a 1-nm thickness, and it was found that the pn-junction showed light energy conversion property. In addition, we investigated a photocatalytic hydrogen evolution reaction pathway on a cocatalyst site using TiO<sub>2</sub> nanosheets doped with Rh at Ti sites as one-atom co-catalysts. A hydride species adsorbed on the one-atom Rh dopant cocatalyst site was confirmed experimentally as the intermediate state for hydrogen evolution, which was consistent with the results of density functional theory (DFT) calculations.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ナノシート pn接合 光触媒 ヒドリド 水素生成

1. 研究開始当初の背景

層状化合物の剥離によって得られる二次元ナノ結晶は、表面が原子レベルで平滑でありその厚さも原子レベルで均一であるという特徴を持つ。このようなナノシートを利用すると、従来の手法では作製が非常に難しい極限のデバイスや触媒構造等を作成・評価することができる。例えば、pn 接合は太陽電池、発光デバイスなどの光デバイスだけでなく、最近では光触媒などの化学反応が関与する分野にもその応用研究が広がりつつある。接合部付近ではキャリアの拡散により電位勾配が形成されているため、光励起により生成した電子と正孔は電位勾配を駆動力として、正孔は p 型側、電子は n 型側に移動する

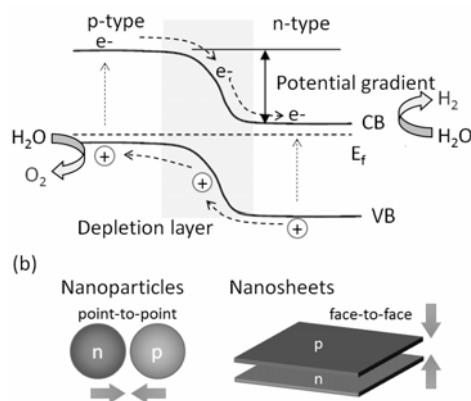


図 1. (a)pn 接合における電荷分離のモデル、(b) 粒子-粒子接合、シート-シート接合のモデル図。

(図 1 a). そのため、pn 接合は再結合が起こりにくい光触媒の構造として古くから検討されてきた。しかしながら、通常の触媒は粒子状であるため、接合箇所は点と点の接合であり、その接合状態を評価することは非常に難しかった (図 1b)。また、ナノ半導体を光エネルギー変換反応に用いる上で議論になることは、ナノ粒子を接合させても、空乏層を形成するだけの空間的スペースがないため、接合部には電位勾配は形成されないという議論が存在する。そのため、接合間で空乏層が形成されているかどうか疑問な点もあり、ナノ材料の pn 接合が電位勾配を形成し、それが駆動力となり異なる化学反応の場を与えているかどうかよくわからないという課題があった。

また、水分解光触媒の研究は数多く報告されているが、反応の活性中心で水の 2 電子還元や 4 電子酸化が具体的にどのように起こっているのか等の光機能の根本に関する機構は良くわかっていない。計算化学の発展により、上記の課題は計算的なアプローチによりその機構解明の手がかりが示されるかもしれないが、一般的な水分解反応を計算しようとする、構造が複雑すぎるという課題がある。例えば、光の光還元反応では、半導体内で励起された電子が不特定の結晶面に担

持された助触媒 (これも結晶面は特性できない) に移動し水を還元するとされている。そのため、計算すべき構造の数に無限の可能性があり、どの構造を計算のスタートとして選べばよいか特定できず、正確な計算ができないという課題があった。

2. 研究の目的

我々は上記課題に対して、ナノシートを用いて 1nm の厚さの pn 接合を作製して、そのナノシート接合体が光エネルギー変換機能を有するかどうかを調査しながら、1) 世界最薄の pn 接合の作製と触媒への応用を目指した。また、光触媒の反応サイトの特定と反応機構の解明を目指して、1 原子反応サイトを持つ半導体光触媒を合成して、光触媒反応における反応中心の直接観察と水の光還元機構の提案を目指した。

3. 研究の方法

n 半導体ナノシートとして厚さ 0.7nm の酸化チタンナノシートと p 型半導体として 0.3nm の酸化ニッケルナノシートを層状体の剥離と熱処理を利用して合成し、それらを基板上で張り合わせることで、厚さ 1nm 程度のナノシート pn 接合を作製し、光エネルギー変換特性を調査した。光触媒反応の 1 原子反応サイトの観察に関しては、水の還元反応サイトを持つ Rh サイトを酸化チタンナノシートにドーピングした Rh-doped 酸化チタンナノシートを合成し、透過型電子顕微鏡を用いた反応サイトの 1 原子観察と得られた構造を用いた第一原理計算により、光触媒反応における水素生成の反応機構を考察した。

4. 研究成果

厚さの 1nm のナノシート pn 接合の光エネルギー変換機能については、0.7nm の n 型-酸化チタンナノシートと 0.3nm の p 型-酸化ニッケルナノシートを張り合わせにより、予定通り厚さ 1nm の酸化チタン/酸化ニッケルナノシートからなる pn 接合体が得られた。接合の厚さが 1.0nm 程度になっているかどうかの評価は原子間力顕微鏡を用いて評価し、約 1.5nm 程度の厚さであることが分かった。理論的な厚さ 1.0nm よりも厚い結果となったが、これは表面吸着水の影響であり、目的とする極薄の pn 接合体が作製できたことを確認した。次に作成した極薄の pn 接合体が光エネルギー変換素子として機能するかどうかの実証は光堆積反応を用いて行った。pn 接合が形成された場合、光励起した電子と正孔は接合部に生じた電位勾配を駆動力として電子は n 型半導体側へ、正孔は p 型半導体側へ移動する。つまり、作製した pn 接合が光エネルギー変換素子として機能する場合、光酸化還元サイトが空間的に明確に分かれる。光還元サイトと光酸化サイトの確認は Ag<sup>+</sup>イオンの還元に伴う Ag 金属の堆積箇所と、Mn<sup>2+</sup>イオンの酸化に伴う MnO<sub>x</sub> の堆積箇所をオー

ジェ電子分光法により確認した。その結果、Ag と  $MnO_x$  の堆積箇所が異なることが分かった。接合箇所に電位勾配が形成しているかどうかについては、ケルビンフォース顕微鏡により評価し、接合箇所と未接合箇所では明確な電位勾配が形成されていることを確認した。これらの結果から、厚さ 1nm のナノシート pn 接合が光エネルギー変換機能を持つことが明らかとなった。

光触媒の水素生成サイトの 1 原子反応サイトの観察と反応機構の解明について：光触媒反応における水素生成は、触媒表面上にナノサイズの金属粒子等を担持することで劇的に向上する。しかしながら、その反応機構については不明な点が多い。高効率の光触媒を開発するためには、それらの不明な点を解明し新しい設計概念を更新していく必要がある。そこで本年度は、光触媒反応における水素生成システムについて、実験と計算の両方のアプローチから詳細に検討した。具体的には、単原子 Rh 助触媒サイトをチタニアナノシートのチタンサイトに導入した光触媒を開発し、透過型電子顕微鏡を用いて、反応サイトの具体的な結晶構造を原子レベルで可視化することに成功した。図 2a-b にナノシートのモデル構造と可視化に成功した 1 原子反応サイトの実際のイメージを示す。

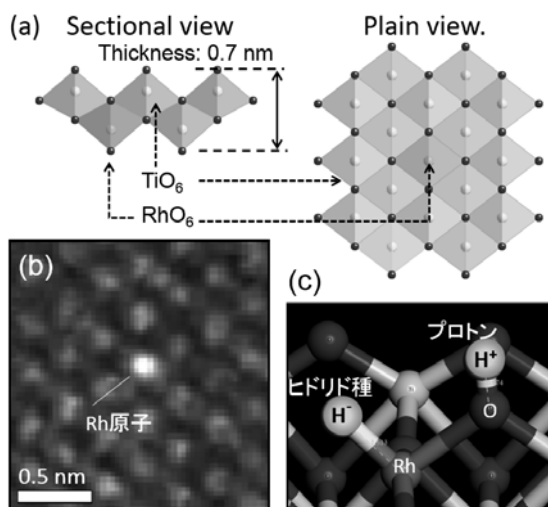


図 2. Rh-TiO<sub>2</sub> ナノシートの(a)モデル構造, (b)HAADF-STEM像, (c) Rh ドープメント周辺へのヒドリドとプロトンの吸着.

このナノシートの光触媒活性を評価すると、未ドープのサンプルにくらべて Rh ドープのサンプルは 5-10 倍程度高い水素生成活性を示したことから、Rh がドープされた単原子サイトは水素生成の活性点になっていると考えられる。次にその構造を用いた DFT 計算を行い、Rh 単原子反応サイトでどのようなプロトンの還元吸着がおこるか調査した。その結果、Rh-H と O-H の結合が表面にでき、さらに水素が結合している酸素とロジウムが結合を形成している吸着構造が最も安定であることがわかった(図 2c)。計算で最も安定

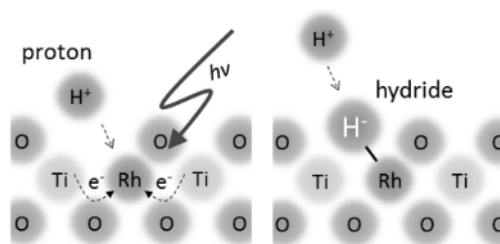


図 3. Rh-doped 酸化チタンナノシートの Rh 反応サイト上での水素生成の中間体の構造

な水素の還元吸着状態が明らかになったので、実験的に Rh-H と O-H の結合が形成されるか赤外分光法を用いて調査すると、それらの結合に対応するシグナルが検出された。また NMR を用いて分析したところ、Rh-H の結合が存在することを示すスペクトルが得られた。Rh-H の水素は溶液中のフリープロトンと反応して水素を生成することが予想されたので、ナノシート表面に Rh-H 結合を表面に形成して水と反応させたところ質量数 3 の水素が検出された。Rh-H の水素のような状態が助触媒サイトで観察されたのは本研究が初めてであり、本研究成果により助触媒表面における水素の生成機構にはヒドリド種が関与していることが明らかとなった。つまり、図 3 に示すように Rh 反応サイトでプロトンが還元され Rh-H が生成し、Rh-H の H (ヒドリド種) とプロトンが反応することで水素が生成していると考えられる。また、ヒドリド中間体の形成には Rh 反応サイトの酸素欠陥が重要な役割を果たすことも本研究成果は示唆している。これまで、光触媒の水素生成中間体としてヒドリド種が形成されていることを明確に示した報告はなく、本研究成果は助触媒上での水素生成機構の解明に大きく進展すると期待している。

また、遷移金属もしくは貴金属ドープ TiO<sub>2</sub> ナノシートを用いて計算と実験のアプローチにより水の酸化がどのように進行するか調査し、ドープメントの電子軌道がその活性と相関があることを見出した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- 1) Ida, Shintaro, Sato, Kenta; Nagata, Tetsuya; Hagiwara, Hidehisa; Watanabe, Motonori; Kim, Namhoon; Shiota, Yoshihito; Koinuma, Michio; Takenaka, Sakae; Sakai, Takaaki; Ertekin, Elif; Ishihara, Tatsumi  
“Cocatalyst stabilizes a hydride intermediate during photocatalytic hydrogen evolution over rhodium - doped TiO<sub>2</sub> nanosheet”  
Angewandte Chemie International Edition  
DOI:10.1002/anie.201803214

- 2) Shintaro Ida  
“Study on Water Splitting Photocatalyst Using Semiconducting Nanosheets”  
Bulletin of the Ceramic Society of Japan, 53, 339, (2018)
- 3) Kim Namhoon, Turner Emily M., Kim Yoonyoung, Ida Shintaro, Hagiwara Hidehisa, Ishihara, Tatsum, Ertekin Elif,  
”Two-Dimensional TiO<sub>2</sub> Nanosheets for Photo and Electro-Chemical Oxidation of Water: Predictions of Optimal Dopant Species from First-Principles”,  
The Journal of Physical Chemistry C, 121, 19201-19208, (2017),  
DOI:10.1021/acs.jpcc.7b04725
- 4) Shintaro Ida,  
“Development of Light Energy Conversion Materials Using Two-Dimensional Inorganic Nanosheets”,  
Bulletin of the Chemical Society of Japan 88, 1619-1628 (2015),  
DOI:10.1246/ bcsj.20150183
- 5) 伊田進太郎,  
“二次元ナノシートの創製と光触媒機能,”  
Electrochemistry, 83, 637-641 (2015),  
DOI:10.5796/electrochemistry.83.637

[学会発表] (計 27 件) (招待講演のみ)

招待講演 (国際)

- 1) Shintaro Ida, Oxide Nanosheet Photocatalysts for Water Splitting, INTERNATIONAL CONGRESS ON PURE & APPLIED CHEMISTRY (ICPAC) 2018, Siem Reap, Cambodia, 2018,3,6-11
- 2) Shintaro Ida, Hidehisa Hagiwara, Tatsumi Ishihara, Exfoliation of rhodium-doped layered compounds and their photocatalytic activity, 16th INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE, Spain, granada, 2017, 7, 15-23
- 3) Shintaro Ida, Nanosheet Photocatalysts for Water Splitting, 16th Korea-Japan Symposium on CatalysisSapporo, Japan from Sapporo, 2017,5,15-17.
- 4) Shintaro Ida, Direct Observation of Single-Atom Photocatalytic Reaction Centers for Hydrogen Production Using Two-Dimensional Oxide Nanosheets, 2017 MRS Spring Meeting, Phoenix, 2017,4,17-24
- 5) Shintaro Ida, Development of Light Energy Conversion Materials Using Two-Dimensional Inorganic Nanosheets, 19th Edition of the International Symposium on Intercalated Materials, Italy, Assisi, 2017,5,27-6,2
- 6) Shintaro Ida, Direct imaging of photo functional centers in two-dimensional crystals and their luminescence and photocatalytic properties, 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Okinawa, 2017,02,18-19
- 7) Shintaro Ida, Direct imaging of light emission centers in two-dimensional crystals and their luminescence and photocatalytic properties, 41st International Conference & Expo on Advanced Ceramics (ICACC 2017),Florida, 2017-01-27.
- 8) Shintaro Ida, Design of photocatalyst for water splitting using nanosheet pn-junction, The 1st FIT-ME Symposium Chemistry and Applications of Inorganic Layered Materials, Fukuoka, 2016-05-16
- 9) Shintaro Ida, Nanosheet photocatalysts for water splitting, Japanese Swiss Energy Materials Workshop, Duuml;bendorf, Switzerland, 2016-03-08
- 10) Shintaro Ida, Development of light energy conversion materials using two-dimensional inorganic nanocrystals, Kumamoto Symposium on Two Dimensional Nanomaterials, Kumamoto, 2016-02-04
- 11) Shintaro Ida, Development of Photocatalysts Using Two - Dimensional Semiconducting Nanocrystals, UK-Japan Solar Driven Fuel Synthesis Workshop, Materials, Tokyo, 2016-06-23.
- 12) Shintaro Ida, Photocatalytic water splitting using inorganic nanosheets prepared by exfoliation of layered compound, 2nd International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes, Fukuoka, 2016-05-22-23
- 13) Shintaro Ida, Direct imaging of light emission centers in two-dimensional crystals and their luminescence and photocatalytic properties, The 2nd International Workshop on Luminescent Materials, Kyoto University, 2015-12-13.
- 14) Shintaro Ida, Development of Light Energy Conversion Materials Using Two-dimensional Nanocrystal, 2015 International Conference on Nanospace

Materials, Taipei, 2015-06-23

招待講演 (国内)

- 15) 伊田進太郎, 酸化物ナノシートを用いた水分解光触媒の開発, 120 回触媒討論会, 2017, 9, 12-14
- 16) 伊田進太郎, 無機ナノシートの合成と光触媒への応用, 第 2 回 東日本キャタリシスセミナー, 新潟, 胎内, 2017, 9, 28
- 17) 伊田進太郎, ナノシート触媒のキャラクタリゼーション, 第 27 回キャラクタリゼーション講習会, 熊本, 2017, 12, 8
- 18) 伊田進太郎, 半導体ナノシートを用いた水分解光触媒の開発, 日本化学会 第 98 春季年会 2018, 3, 20-23
- 19) 伊田進太郎, 半導体ナノシートを利用した光触媒の開発, 錯体化学若手の会勉強会, 熊本, 2017, 12, 1
- 20) 伊田進太郎, ナノシートを用いた水分解光触媒の開発, 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第 5 回サマーセミナー in 島根, 松江市美保, 2016-09-27-28
- 21) 伊田進太郎, ナノシートを基材に用いた光触媒の設計, 平成 28 年度触媒科学技術セミナー(1)及び触媒科学研究発表会, 大分大学旦野原キャンパス, 2016-06-24.
- 22) 伊田進太郎, 層剥離を利用したナノシートの合成と光触媒への応用, 第 54 回セラミックス基礎科学討論会, 佐賀大学, 2016-01-07
- 23) Shintaro Ida, Synthesis of Rh-doped Titania Nanosheets and Their Photocatalytic Activities, 第 25 回日本 MRS 年次大会, Yokohama, 2015-12-09
- 24) Shintaro Ida, Preparation of nanosheet pn-junction and their photocatalytic properties, 65th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, Nara, 2015-09-21
- 25) 伊田進太郎, ナノシート pn 接合表面の電位勾配と光触媒反応の酸化・還元サイトの観察, ナノプロブテクノロジー第 167 委員会 第 79 回研究会, 東京工業大学 キャンパスイノベーションセンター 東京 1F 国際会議場, 2015-07-23
- 26) 伊田進太郎, ナノシートを基材に用いた触媒開発, 平成 27 年度 環境・エネルギー (グリーン) 分野 俯瞰とスコープ抽出のための検討会, JST 本部, 2015-07-22

- 27) 伊田進太郎, 無機ナノシートの合成と光触媒への応用, 触媒学会若手会 第 26 回フレッシュマンゼミナール, 早稲田大学, 2015-05-09

[図書] (計 2 件)

- 1) Shintaro Ida, Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials—Semiconductor Nanosheets, 409-418, Springer Japan (2017)
- 2) 伊田進太郎, 二次元物質の科学-無機ナノシート触媒, 224, 化学同人 (2017)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~idaken/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊田進太郎 (IDA Shintaro)

熊本大学・大学院先端科学研究部・教授  
研究者番号: 70404324

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

石原達己 (ISHIHARA Tatsumi)

九州大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 80184555

萩原英久 (HAGIWARA Hidehisa)

九州大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 30574793

(4) 研究協力者

酒井孝明 (SAKAI Takaaki)

九州大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 20545131

渡邊源規 (WATANABE Motonori)

九州大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 60700276