

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05644

研究課題名（和文）水分解光触媒機能を有するSrTiO₃ナノキューブ粒子の創製研究課題名（英文）Synthesis of SrTiO₃ nanocube photocatalyst for water splitting

研究代表者

中島 光一（Nakashima, Kouichi）

茨城大学・理工学研究科（工学野）・准教授

研究者番号：70420411

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：太陽光を利用して水から水素を取り出す技術開発は「持続可能かつ環境調和型社会の構築」と「温室効果ガス（CO₂）を排出しないクリーンエネルギーの創出」へと導き、近未来の水素エネルギー社会の到来を可能にする。この水素製造技術が水分解光触媒による人工光合成である。そこで本研究では、水素製造の性能に直結する水分解光触媒粒子の材料設計に取り組んだ。対象は、ペロブスカイト型構造を有するチタン酸ストロンチウム（SrTiO₃）である。本研究では、ボトムアップ型アプローチが可能な水熱法を用いてSrTiO₃ナノキューブ化に取り組み、分散性が良好で粒径が50nm以下のSrTiO₃ナノクリスタルを創り出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水から水素を取り出す水素製造の技術開発は、水素エネルギーを用いた発電技術や燃料電池自動車などへの利用に直結し、近未来の水素エネルギー社会の到来を可能にする。そこで本研究では、石油エネルギー（化石燃料）に代わる再生可能エネルギーである水素エネルギーに着目し、水素製造の性能に直結する高効率水分解光触媒チタン酸ストロンチウム（SrTiO₃）ナノキューブ粒子を生み出すことを目的として研究を遂行した。温室効果ガスである二酸化炭素（CO₂）フリーな発電技術を使って燃料電池自動車や水素ステーション等への利用につなげていく。

研究成果の概要（英文）：Sustainable hydrogen (H₂) evolution via water splitting which utilizes solar energy can create a renewable energy society. H₂ produced via photocatalytic water splitting is a clean energy alternative for creating a society harmonious with the environment. In the present work, SrTiO₃ nanocrystal with perovskite structure was synthesized using hydrothermal method. The particles size of SrTiO₃ nanocrystals was below 50nm.

研究分野：無機化学

キーワード：チタン酸ストロンチウム ナノキューブ 水分解光触媒

1. 研究開始当初の背景

太陽光を利用して水から水素を取り出す技術開発は「持続可能かつ環境調和型社会の構築」と「温室効果ガス (CO₂) を排出しないクリーンエネルギーの創出」へと導き、近未来の水素エネルギー社会の到来を可能にする。この水素製造技術が水分解光触媒による人工光合成である。そこで本研究では、水素製造の性能に直結する水分解光触媒粒子の材料設計に取り組み、太陽光を利用した水素エネルギー社会の実現を目指す。CO₂ フリーな発電技術を使って燃料電池自動車や水素ステーション等への利用につなげていく。

水から水素を取り出す水素製造の技術開発は、水素エネルギーを用いた発電技術や燃料電池自動車などへの利用に直結し、近未来の水素エネルギー社会の到来を可能にする。そこで本研究では、石油エネルギー (化石燃料) に代わる再生可能エネルギーである水素エネルギーに着目し、水素製造の性能に直結する高効率水分解光触媒チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) ナノキューブ粒子を生み出すことを目的とする。

2. 研究の目的

本研究の目的は、化石燃料 (石油) に変わる水素エネルギー社会の実現である。太陽光を利用して水から水素をつくり出す高性能 SrTiO₃ 光触媒ナノキューブ粒子を開発し、CO₂ フリーなクリーンエネルギーを創出する。具体的な達成目標は、粒径が 100nm 以下で立方体の形状をした SrTiO₃ 粒子を作製することである。

3. 研究の方法

一般的に SrTiO₃ は固相法により合成をされており、1,000°C 以上で焼成されている。固相法の場合、粒成長が生じて粒子の大きさが大きくなると同時に粒子の形態制御は難しい。一方、ボトムアップ型アプローチである溶液反応を用いると、溶解析出反応によりナノレベルの大きさから粒子を構築することができ、形態制御も可能になる。そこで、水熱法を用いて SrTiO₃ 粒子を合成し、そのナノキューブ化を目指した。水熱法は 100°C 以上の溶媒の存在下で物質を合成する手法であり、常温常圧の溶媒下の反応で得られる生成物の形態とは異なる粒子が得られる。

酸化チタンと水酸化ストロンチウムを原料とし、水熱法を用いて SrTiO₃ を合成した。その後、副生成物の除去のために酢酸処理を行い、生成物を得た。生成物の同定のために X 線回折測定および中性子回折測定を行った。X 線回折は原子番号が大きくなるにつれて原子散乱因子が大きくなるため、重元素の検出を得意としているが、水素のような軽元素の検出は困難である。一方、中性子回折は干渉性散乱長をもとに検出しているため、水素や酸素のような軽元素も観測することができる。そこで本研究では、X 線回折と中性子回折を用いて多角的に生成物を同定した。図 1 は生成物の X 線回折パターンおよび中性子回折パターンを示している。横軸は面間隔 d を表している。X 線回折の波長 1.5418 Å と 0.2015 Å を用いて測定を行った。中性子回折は白色光を用いて Time-of-Flight (TOF) 法で測定を行った。なお、0.2015 Å の波長を用いた X 線回折測定は大型放射光施設 SPring-8 で行い、中性子回折測定は大強度陽子加速器施設 J-PARC で行った。すべての回折測定において SrTiO₃ の生成を確認した。波長 0.2015 Å の X 線回折パターンと中性子回折パターンからリートベルト解析を行い、格子定数を算出した。

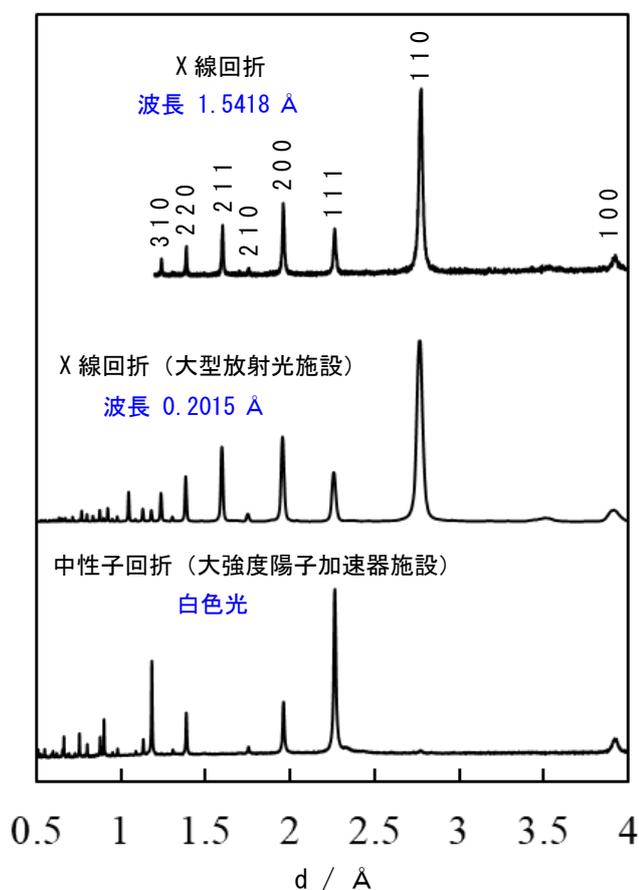


図1 生成物の回折パターン

図2は本研究で得られたSrTiO₃粒子の電子顕微鏡観察を行った結果を示している。はじめにSrTiO₃粒子の二次電子像観察を行った。二次電子像は粒子表面の凹凸を観察することに適しており、粒子を立体的に観察することができる。二次電子像観察を結果、分散性が良好なSrTiO₃粒子が得られていることがわかった。さらに結晶面(ファセット)が露出し、粒径が50 nm以下のSrTiO₃粒子が生成していることを確認した。つぎに透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて明視野(BF)像を観察した。二次電子像とBF-TEM像から50nm以下のSrTiO₃粒子が得られたことがわかった。さらに、制限視野電子回折像を観察したところ、回折パターンが見られ、結晶であることを確認した。そのため、本研究で得られたSrTiO₃はナノクリスタルであることがわかった。そして、走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いて粒子形態の観察を行った。TEM観察と高角散乱環状暗視野(HAADF)-STEM観察により、SrTiO₃内部が密であるナノクリスタルであることを確認した。なお、HAADF-STEMは原子番号に依存したコントラストを得ることができる。さらに、エネルギー分散型X線分光法(EDX)を用いて構成元素を調べた。EDXスペクトルおよびEDX元素マッピングより、SrTiO₃の構成元素であるストロンチウム(Sr)、チタン(Ti)、酸素(O)の存在を確認した。それに加えて、電子線トモグラフィ観察を行ってSrTiO₃粒子の三次元化を行ったところ、立体的にSrTiO₃ナノクリスタルの生成を確認することができた。なお、水熱合成して得られたSrTiO₃にPtを助触媒として光触媒特性を評価した結果、1時間あたり数百μmolの水素生成を確認した。

4. 研究成果

本研究では、原子レベルから粒子を構築することができるボトムアップ型アプローチの水熱法を用いてSrTiO₃粒子を合成した。その結果、ファセット(結晶面)が露出したキューブ状のSrTiO₃ナノクリスタル(粒径:約50 nm)を得ることができた。この粒子表面を詳細に観察した結果、表面再構成が生じていることを見出した。今後の展望として、粒子表面が水素生成の光触媒活性点になっていると考えており、水素が生成する結晶面(光触媒活性点)を明らかにして、高効率な水素製造につなげる。

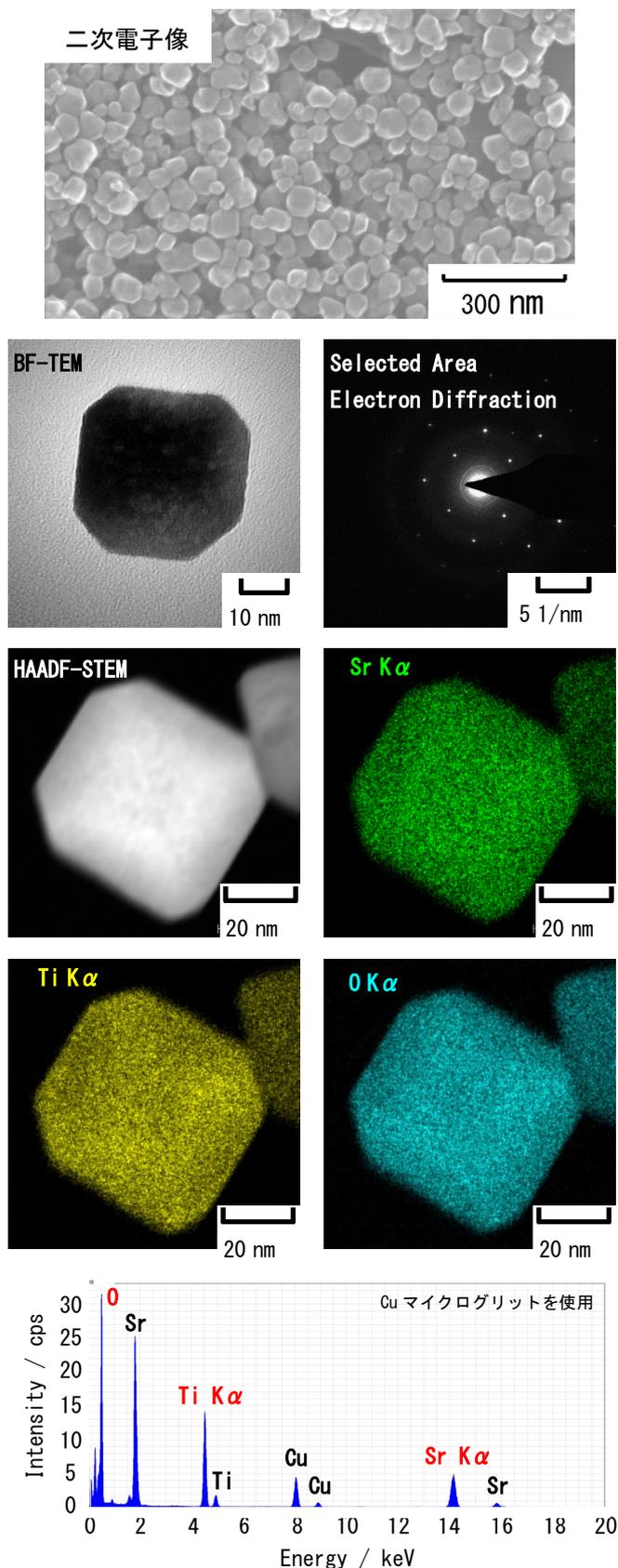


図2 SrTiO₃粒子の電子顕微鏡観察

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nakashima Kouichi, Onagi Kaito, Kobayashi Yoshio, Ishigaki Toru, Ishikawa Yoshihisa, Yoneda Yasuhiro, Yin Shu, Kakihana Masato, Sekino Tohru	4. 巻 6
2. 論文標題 Stabilization of Size-Controlled BaTiO ₃ Nanocubes via Precise Solvothermal Crystal Growth and Their Anomalous Surface Compositional Reconstruction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 9410 ~ 9425
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.0c05878	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 大河内尚弥、小林芳男、殷シュウ、垣花真人、関野徹、鈴木肇、阿部竜、中島光一
2. 発表標題 チタン酸ストロンチウムナノクリスタルの合成と表面再構成
3. 学会等名 第31回 日本化学会関東支部 茨城地区研究交流会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 廣中航太、小林芳男、殷シュウ、垣花真人、関野徹、中島光一
2. 発表標題 水溶性チタン錯体を起点としたペロブスカイト型酸化物の形態制御
3. 学会等名 第31回 日本化学会関東支部 茨城地区研究交流会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三ツ井嘉隆、小林芳男、中島光一
2. 発表標題 ペロブスカイト型酸化物の粒子表面の原子配列制御
3. 学会等名 第31回 日本化学会関東支部 茨城地区研究交流会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小名木海飛、小林芳男、石垣徹、石川喜久、米田安宏、殷シュウ、垣花真人、関野徹、中島光一
2. 発表標題 結晶の核生成と成長機構に基づいたチタン酸バリウムナノキューブの合成
3. 学会等名 第31回 日本化学会関東支部 茨城地区研究交流会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大河内尚弥、山崎玲奈、小林芳男、垣花真人、東正信、阿部竜、中島光一
2. 発表標題 チタン酸ストロンチウム水分解光触媒粒子の欠陥制御
3. 学会等名 第35回日本セラミックス協会関東支部発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kouichi Nakashima, Reina Yamazaki, Naoya Okouchi, Yoshio Kobayashi, Masato Kakihana, Masanobu Higashi, Ryu Abe
2. 発表標題 Electron microscopy of surface reconstruction of a SrTiO ₃ photocatalyst
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Reina Yamazaki, Yoshio Kobayashi, Masato Kakihana, Masanobu Higashi, Ryu Abe, Kouichi Nakashima
2. 発表標題 Detailed observation of Pt co-catalyst morphology and dispersion on SrTiO ₃ photocatalyst
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣中航太、山崎玲奈、大河内尚弥、小林芳男、垣花真人、中島光一
2. 発表標題 水溶性チタン錯体水溶液を出発原料とするチタン酸ストロンチウムの水熱合成
3. 学会等名 日本分析化学会関東支部第16回茨城地区分析技術交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大河内尚弥、山崎玲奈、小林芳男、垣花真人、阿部竜、中島光一
2. 発表標題 水熱法で合成したチタン酸ストロンチウム光触媒粒子の格子欠陥評価
3. 学会等名 第30回 日本化学会 関東支部 茨城地区 研究交流会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------