

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2023

課題番号：18K04877

研究課題名(和文) 光触媒/多波長吸収金属ナノワイヤーコアシェルアレイによる可視光利用高効率水素生成

研究課題名(英文) Hydrogen generation using photocatalysis / Au nanowire with multi-level

研究代表者

高瀬 浩一 (TAKASE, Kouichi)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：10297781

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、紫外線のみに対応する光触媒物質である酸化チタンを可視光応答させるために、金ナノ粒子に誘起される局在表面プラズモンで生成された半導体/金属界面のエネルギー障壁を越えることのできる高エネルギー電子の利用を目指し、酸化チタン薄膜/金ナノワイヤー複合体の作製を行い、その光触媒能を評価した。金ナノ粒子に比べ、金ナノワイヤーは、複数の波長の光を吸収できる特徴をもつとともに、光触媒反応の被表面積が大きい特徴をもつ。作製した複合体を水中に入れ、可視光下で生成された気体を分析した結果、当初の期待通り水素が発生していることが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ポーラスアルミナ底部にある絶縁層を除去したナノ細孔を鋳型として用い、これに金ナノワイヤーを埋め込んだ。周囲のアルミナを化学エッチングした結果、自立した金ナノワイヤーを得ることができ、これに対して原子層堆積法にてTiO₂の堆積を行った。得られた金ナノワイヤーが密集していたため、TiO₂はナノワイヤーの上面のみに堆積した。当初の計画とは異なる構造であったが、作製した半導体/金属ナノ複合体を可視光下で用いて水分解の試験を実施した結果、わずかではあったが水素の生成を確認できた。当初のアイデアで酸化チタンの可視光応答に成功したことは、次世代エネルギー政策を考える上で大きな成果である。

研究成果の概要(英文)：In this study, in order to make titanium dioxide, a photocatalytic material that responds only to UV light, responsive to visible light, we aimed to utilize the high-energy electrons that can cross the energy barrier at the semiconductor/metal interface generated by the localized surface plasmon induced in the gold nanoparticles, and fabricated titanium dioxide thin film/gold nanowire composites to evaluate their photocatalytic potential. fabricated and their photocatalytic ability was evaluated. Compared to gold nanoparticles, gold nanowires are capable of absorbing multiple wavelengths of light and have a larger surface area for photocatalysis. The fabricated composites were placed in water and the gases produced under visible light were analyzed, and it was confirmed that hydrogen was generated as initially expected.

研究分野：ナノ構造物理

キーワード：局在表面プラズモン 金ナノワイヤー 酸化チタン 水分解 水素生成

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光触媒は、光で生成された電子とホールを利用して化学反応を促進する物質であり、その効果により滅菌や水分解に利用できる。このような光触媒のうち、化学反応の自虐効果で自身が分解することなく安定的に存在できる物質として酸化チタン (TiO_2) があるが、この物質の場合、触媒作用に用いられる光は 380 nm 程度の紫外線で、太陽光下での反応が弱いことが問題になっている。この問題を解決するためには、太陽光に含まれる強度の高い可視光に光触媒物質を対応させる必要がある。

半導体物質を可視光に反応させるためには、そのバンドギャップを調整すれば良い訳であるが、 TiO_2 の 3.2 eV のバンドギャップを可視光に対応する 2.3 eV に変化させることは不可能であるため、他の半導体との併用で光吸収と化学反応の役割分担を行う Z スキームなどの方法が提案されている。しかしながら、光吸収を担う半導体にも TiO_2 と同様、自虐性がないこと及びバンドギャップが可視光程度という 2 つの制約条件があり、物質選択性が乏しい。いずれにしても、 TiO_2 を可視光に対応させるためには、光吸収と化学反応の役割分担を行う必要があり、効率よく光を吸収できる材料の探索が急務である。

高効率光吸収材料として金属ナノ粒子が挙げられる。金属物質が光の波長よりも小さくなるとナノ粒子全体で分極を生じ、強い共鳴吸収を示す。このとき金属内には、分極電場を利用して高エネルギー電子が生成され、この電子を光触媒物質に移動させることで、触媒反応を促進できると考えられる。特に、金ナノ粒子は、540 nm 程度の光をよく吸収することが知られており、 TiO_2 の可視光応答を実現するには最適な物質であると考えられる。また、ナノ粒子は、大きさが等方的であるため 1 種類の光吸収しか示さないが、ナノワイヤーになると、径方向と長手方向で大きさが異なることから 2 種類の吸収を示す。このため、太陽光を有効利用するためには、ナノ粒子よりもナノワイヤーの方がより適していると考えられる。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、光触媒物質 TiO_2 の可視光応答を目指し、 TiO_2 / 金ナノワイヤー複合体の作製を行い、 TiO_2 の可視光応答性を検証することを目的とする。

3. 研究の方法

金ナノワイヤーの作製には、図 1 の陽極酸化ポーラスアルミナのナノ細孔をテンプレートに用い、その細孔に金を電解メッキにて埋め込んだ。ポーラスアルミナの底部には、バリア層と呼ばれる絶縁層があるため、電解メッキを実施するには、このバリア層を除去する必要がある。このため、陽極酸化終了後、電圧を徐々に低減させる電圧降下処理を施し、導電性を有するポーラスアルミナナノテンプレートを準備した。金の埋め込みは、図 2 に示す非対称パルス電解メッキで行った。

作製した金ナノワイヤーは、ポーラスアルミナの中に埋め込まれたままであるので、アルミナ層を化学エッチングし、ナノワイヤーを露出させ、 TiO_2 薄膜を原子層堆積法にて堆積させた。

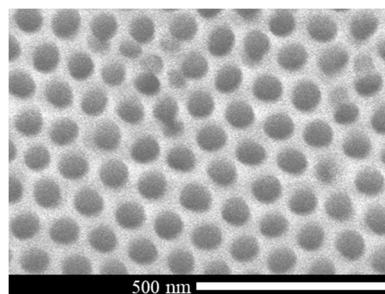


図 1 陽極酸化ポーラスアルミナの表面 SEM 像

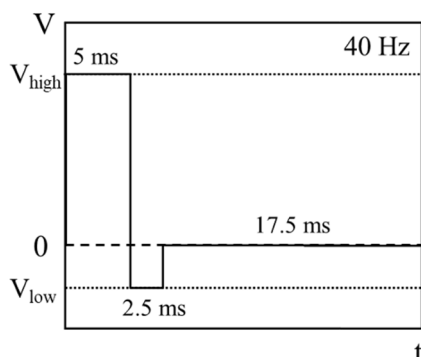


図 2 パルスメッキの電圧パターン

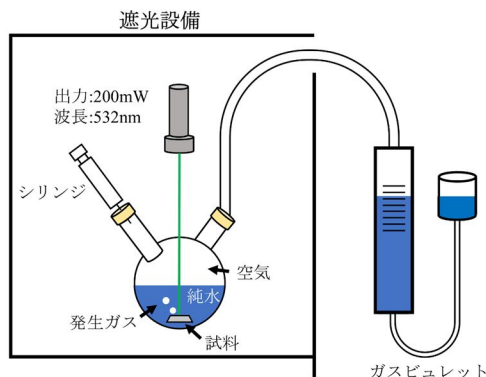


図 3 ガス捕集装置

TiO_2 / 金ナノワイヤー複合体の光触媒能を検証するために、図 3 に示すように、複合体を純水の入ったフラスコに入れ、532 nm の光を照射して、発生するガスを捕集したのち、ガスクロマト装置で分析を実施した。

4. 研究成果

図4にポーラスアルミナに金を埋め込んだ様子を示す。この埋め込みは、 $V_{\text{high}}=8\text{ V}$ 、 $V_{\text{low}}=-2\text{ V}$ で行った。ポーラスアルミナの底部に比較的均一に金が埋め込まれていることがわかる。図5にポーラスアルミナを化学エッチングで除去し、ナノワイヤーを露出させた結果を示す。ポーラスアルミナがわずかに残存しているためか、金ナノワイヤーは、自立しており、目指した理想の形状になっている。また、このSEM像から平均長さが約194 nm、平均直径が約107 nmであることがわかり、アスペクト比は1.8程度であった。

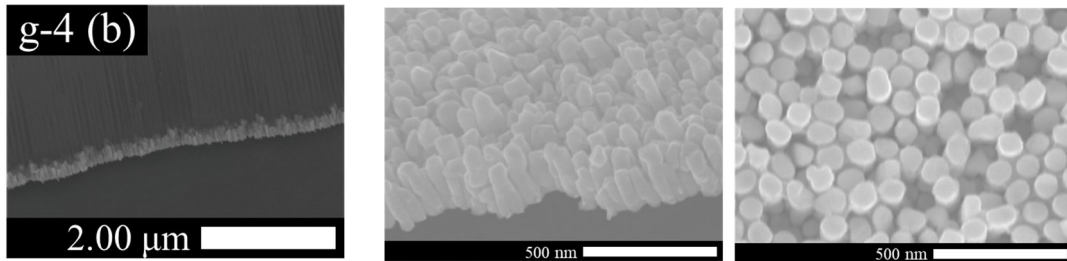


図4 ポーラスアルミナに埋め込まれた金ナノワイヤー 図5 自立した金ナノワイヤー：(左)全体像(右)表面像

図6に作製した金ナノワイヤーの光吸収スペクトルを示す。600 nm 近傍に強い光吸収が観測されることから期待した局在表面プラズモンが生成されていることがわかる。当初の思案では、ナノワイヤーにすることで2波長吸収を期待したが、今回観測された吸収は1つだけであった。これは、図5に示したように金ナノワイヤーが密集することで、光が長手

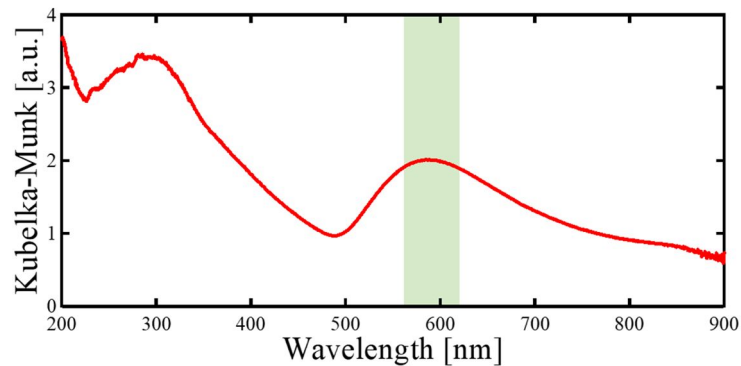


図6 金ナノワイヤーの光吸収スペクトル

方向の奥まで到達できなかったためと考えられる。準備した金ナノワイヤーに原子層堆積法で TiO_2 を堆積した結果を図7に示す。金ナノワイヤーが密集して形成されているため、ナノワイヤーの上面に TiO_2 が堆積しており、金ナノワイヤー全体を包み込むようなコアシェル構造にはなっていない。このような構造の半導体/金属ナノ複合体の水分解性能を確認するために、図3で示したガス捕集装置をもちい、光照射によって発生したガスをガスクロマトグラフィー装置で分析した結果を図8に示す。この結果より、わずかであるが水素の生成が確認された。

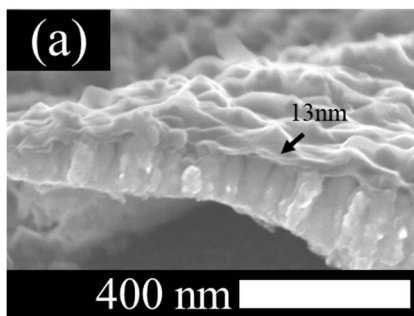


図7 金ナノワイヤーに TiO_2 を堆積させた様子

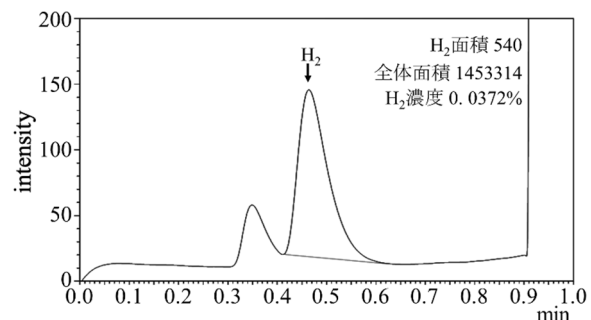


図8 ガスクロマトグラフィーによるガス分析の結果

本研究では、ポーラスアルミナ底部にある絶縁層を除去したナノ細孔を鋳型として用い、これに金ナノワイヤーを埋め込んだ。周囲のアルミナを化学エッチングした結果、自立した金ナノワイヤーを得ることができ、これに対して原子層堆積法にて TiO_2 の堆積を行った。得られた金ナノワイヤーが密集していたため、 TiO_2 はナノワイヤーの上面のみに堆積した。当初の計画とはことなる構造であったが、作製した半導体/金属ナノ複合体を可視光下で用いて水分解の試験を実施した結果、わずかではあったが水素の生成を確認できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 1件）

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Kaito Oshio ¹ , Takeshi Toyama ¹ , Kosuke Sugawa ¹ , Tomohiro Shimizu ² , Kouichi Takase ¹
2. 発表標題 Fabrication of Au nanowire / TiO ₂ core-shell array for visible light responsive photocatalyst
3. 学会等名 Material research meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kaito Oshio, Akihiro Katou, Takashi Touyama, Kosuke Sugawa, Shoso Shingubara, Tomohiro Shimizu, Kouichi Takase
2. 発表標題 Fabrication of Au nanowire / TiO ₂ core-shell array for visible light responsive photocatalyst
3. 学会等名 MNC2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroaki Kato, Kaito Oshio, Takeshi Touyama, and Kouichi Takase
2. 発表標題 RELATIONSHIP BETWEEN VACANCIES AND THE MAGNETISM IN PURE ZINC OXIDE NANOPARTICLES
3. 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
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
研究分担者	清水 智弘 (SHIMIZU Tomohiro) (80581165)	関西大学・システム理工学部・教授 (34416)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究 分 担 者	田中 啓文 (TANAKA Hirofumi) (90373191)	九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授 (17104)	

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