

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 16 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810114

研究課題名(和文) 太陽光利用を目指した金属酸化物メソ結晶光触媒の開発

研究課題名(英文) Development of metal oxide mesocrystals for solar active photocatalysis

研究代表者

立川 貴士 (Tachikawa, Takashi)

神戸大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20432437

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)：太陽光を電気的もしくは化学的エネルギーに高効率に変換することができる光エネルギー変換システムの構築は、基礎的にも応用的にも重要な研究課題である。本研究では、分子吸着能と電子輸送能に優れた金属酸化物メソ結晶に様々な機能性ナノ材料を修飾することで、従来のナノ粒子系を超える反応活性を有する光触媒材料を開発した。例えば、二酸化チタンメソ結晶に金ナノ粒子を位置選択的に担持することで、従来のナノ粒子系の性能を凌駕する可視光光触媒を創製できることがわかった。さらに、二酸化チタン以外の金属酸化物や複数の金属酸化物からなるメソ結晶の開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：It is important to fabricate innovative photofunctional materials and understand the fundamental reaction mechanisms for developing an efficient light energy conversion system. In this project, we have synthesized porous metal oxide mesocrystals and modified them with various nanomaterials to improve the photocatalytic activity. For example, plasmonic Au nanoparticle-modified titanium dioxide mesocrystals were found to have greatly improved visible light photocatalytic activity owing to an efficient interparticle electron migration in the mesocrystal structure. Furthermore, we have developed a facile method for synthesizing different kind of mesocrystals and their composites.

研究分野：光化学

キーワード：光触媒 電子移動反応 ナノ粒子 メソ結晶

### 1. 研究開始当初の背景

クリーンで豊富なエネルギー源である太陽光を電気的もしくは化学的エネルギーに高効率に変換することができる光エネルギー変換システムの構築は、基礎的にも応用的にも重要な研究課題である。例えば、色素増感太陽電池では、光照射によって吸着した色素分子から半導体ナノ粒子に注入された電荷をいかにロスすることなく電極まで運ぶかが鍵となる。しかしながら、これまで用いられてきたTiO<sub>2</sub>などのナノ粒子薄膜では、粒子の無秩序な凝集によって生じる表面積の低下や界面の不整合が電荷分離効率を低下させる一因となっている。したがって、分子吸着能と電荷輸送能に優れたナノ粒子系の構築は、光エネルギー変換システムの高効率化を達成する上で欠かすことができない。そのような中、我々は、TiO<sub>2</sub>結晶の構造をナノスケールレベルで制御することで、光触媒反応効率を大幅に向上させることに成功し、そのメカニズムを分子論的に解明してきた。ナノスケールで構造制御されたTiO<sub>2</sub>ナノ粒子の有する自己組織化力を利用することによって機能的かつ理想的な同種・異種材料間接合界面を構築することができれば、光エネルギー変換システムの更なる高効率化が期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、多孔性と構造規則性を備えた結晶性半導体ナノ粒子集合体(メソ結晶と呼ぶ)を合成し、光触媒などの光エネルギー変換システムに適用することを目的とした。ナノ粒子を高密度かつ規則的に配列することで、無秩序な凝集によって生じる表面積の低下や界面の不整合を避け、反応の高効率化を達成できる(図1)。結晶構造がナノスケールで配向制御されたナノ粒子では、表面エネルギーの差により各結晶面での物質間相互作用の大きさに違いが生じる。この異方性を利用して、TiO<sub>2</sub>ナノ粒子が規則正しく並んだマイクロメートルサイズの多孔質メソ結晶を創製する。また、他の機能性材料と複合化させることで、光機能性の更なる向上と多機能化を達成する。例えば、可視光領域に表面プラズモン共鳴を示す金(Au)ナノ粒子をTiO<sub>2</sub>メソ結晶表面に修飾することで、可視光応答性を付与する。

さらに、本研究では、メソ結晶で起こる界面電荷移動過程を時間分解拡散反射法によって観測することで光エネルギー変換機構を明らかにする。得られた知見を材料設計にフィードバックすることで、光エネルギー変換に最適な同種・異種材料界面を構築する。

### 3. 研究の方法

#### (1) TiO<sub>2</sub>メソ結晶の合成

TiF<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Fを含む水溶液をシリコン基板上に滴下し1~2ミリメートルの液層を形成させる。次に、この基板を空気雰囲気下

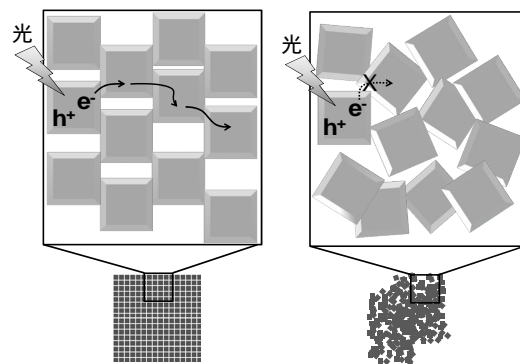


図1. 電子移動に対する粒子配列の影響. 構造が無秩序のナノ粒子系(右)と比べ、メソ結晶(左)では大きな電荷移動度が期待される(e<sup>-</sup>は電子、h<sup>+</sup>は正孔)。

250 °Cで焼結することによってNH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub>結晶を合成し、さらに酸素雰囲気下400 °C以上で焼結することによって多孔質TiO<sub>2</sub>メソ結晶(MesoTiO<sub>2</sub>)を得た。同様の手法を複数の金属酸化物(ZnO, NiO, CuO)に適用することで、2種類の金属酸化物からなるヘテロなメソ結晶を合成した。結晶構造は電子顕微鏡や粉末X線回折法により、比表面積は窒素ガス吸着法により求めた。

#### (2) TiO<sub>2</sub>メソ結晶の機能化

貴金属ナノ粒子担持TiO<sub>2</sub>メソ結晶(M/MesoTiO<sub>2</sub>)は光担持法によって合成した。光担持法とは、TiO<sub>2</sub>への紫外光照射によって生じた電子によって表面吸着した貴金属イオンを光化学的に還元することでナノメートルサイズの微粒子を担持させる方法である。ここで、光照射によってTiO<sub>2</sub>中に生成する正孔はメタノールによって捕捉される。具体的には、TiO<sub>2</sub>粉末とHAuCl<sub>4</sub>もしくはH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>を含む10 vol%メタノール水溶液を混合し、365 nmの紫外光を照射した。次に、遠心分離機によって粉末のみを回収し、得られた粉末を空气中で焼結した。また、MesoTiO<sub>2</sub>をAuコロイド溶液と混合し、100 °Cで溶媒を蒸発させた後、500 °Cで焼結することによってAuナノ粒子修飾TiO<sub>2</sub>メソ結晶(Au/MesoTiO<sub>2</sub>)を得た。比較のため、代表的なTiO<sub>2</sub>光触媒であるP25についても同様にAuナノ粒子を修飾した。その他、コバルトリン酸(Co-Pi)や二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)ナノシートとの複合化を行った。

#### (3) 光触媒活性の評価

メチレンブルーなどの有機分子を含むTiO<sub>2</sub>分散溶液に紫外光や可視光を照射し、紫外可視分光法を用いて基質分子の残存濃度を定量化することで光触媒反応の効率を評価した。また、光照射下において生成した水素をガスクロマトグラフによって定量化した。

#### (4) フェムト秒時間分解拡散反射測定

Auナノ粒子を修飾したTiO<sub>2</sub>については、チ

タンサファイヤレーザー (Spectra-Physics, MaiTai VFSJW; 80 fs fwhm) を用いて Au ナノ粒子を選択的に光励起することで過渡吸収スペクトルの測定を行った。測定は空気雰囲気下で行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) メソ結晶の合成と構造解析

図 2a に合成した MesoTiO<sub>2</sub> の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す (図 2b は図 2a の四角で囲った部分の拡大図)。MesoTiO<sub>2</sub> は、一辺の長さが 3~5 μm、厚さが約 150 nm のシート状構造を有しており、粒径が 30~40 nm のナノ粒子の集合体であることがわかった。また、図 2b に示した領域で得られた制限視野電子線回折像の解析から、メソ結晶を構成するナノ粒子はアナターゼ TiO<sub>2</sub> ナノ結晶であり、それらが配向を揃えて三次元的に配列していることが明らかになった (図 2c)。粉末 X 線回折パターンからも試料がアナターゼ型の結晶構造を有していることが確認された。図 2d にメソ結晶構造が崩壊した部分で得られた電子線回折像を示す。図 2c で示したような明確なスポットは観測されず、ランダムに配向したナノ結晶の凝集体でみられるリング状の回折パターンが得られた。

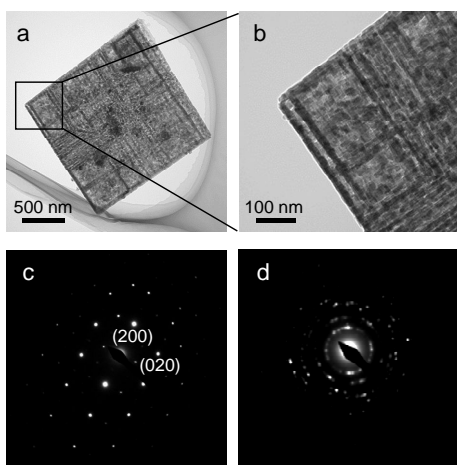


図 2. TiO<sub>2</sub> メソ結晶の (a, b) TEM 像および (c) 制限視野電子線回折像 d はメソ結晶構造が崩壊した部分で得られた電子線回折像である。

同様の合成手法を用いることで、ZnO、CuO、NiO のメソ結晶も合成できることを見出した。さらに、複数の金属酸化物、または合金酸化

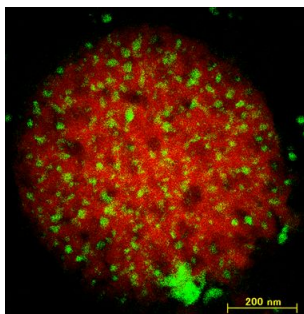


図 3. ZnO-CuO メソ結晶断面の元素分布像。赤色は Cu, 緑色は Zn である。

物からなるメソ結晶の合成にも世界で初めて成功した。図 3 は、走査型透過電子顕微鏡によるエネルギー分散 X 線分析 (STEM-EDX) 法によって得られた ZnO-CuO メソ結晶の元素マッピング像である。球形のメソ結晶が ZnO と CuO のナノ粒子から構成されていることが確認された。

##### (2) 貴金属ナノ粒子担持 TiO<sub>2</sub> メソ結晶の合成と構造解析

光還元法によって合成した白金ナノ粒子担持 TiO<sub>2</sub> メソ結晶 (Pt/MesoTiO<sub>2</sub>) の TEM 像を図 4 に示す。シート状のメソ結晶上に直径約 3.5 nm の Pt ナノ粒子が確認できる (図中の矢印の位置)。エネルギー分散型 X 線分光分析からも、Pt の存在が確認された。Pt ナノ粒子の空間分布に注目すると、メソ結晶の結晶端と表面に存在する細孔内部の側面部分でより多く担持されていることがわかる。これらは、いずれも TiO<sub>2</sub> ナノ結晶の {101} 面に対応しており、Pt ナノ粒子の前駆体である PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> が紫外光照射によって生じた TiO<sub>2</sub> 電子によって優先的に還元されていることを示唆している。同様の結晶面依存性が、TiO<sub>2</sub> のナノ結晶やマイクロ結晶でも観測された。

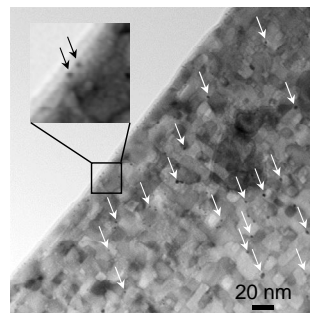


図 4. Pt ナノ粒子を担持した TiO<sub>2</sub> メソ結晶の TEM 像。

##### (3) 光触媒活性の評価

Au ナノ粒子を修飾した TiO<sub>2</sub> に可視光を照射することで電荷分離を引き起こし、生じた電子やホールを化学反応に利用することができるかと期待されている。ここでは、Pt ナノ粒子を助触媒として用い、光水素生成 (2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>) による光触媒活性の評価を行った。図 5a に可視光照射下における水素生成量の時間変化を示す。水溶液中にはホールを捕捉するための犠牲剤としてメタノールが添加してある。Au ナノ粒子のみを担持した Au/MesoTiO<sub>2</sub> では水素がほとんど生成しないのに対し、Au ナノ粒子と Pt ナノ粒子を担持した Au, Pt/MesoTiO<sub>2</sub> では約 0.45 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> の水素生成が確認された。P25 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子系との比較を図 5b に示す。Pt ナノ粒子のみを担持した試料 (Pt/P25 および Pt/MesoTiO<sub>2</sub>) に対して紫外光を照射した場合、P25 系がメソ結晶系より高い活性を示した。これは P25 で生成した電子が同一粒子上に担持された Pt ナノ粒子まで速やかに移動できるのに対



し、メソ結晶では電子が粒子間を拡散する必要がありことに起因している。一方、Au ナノ粒子と Pt ナノ粒子を担持した試料 (Au,Pt/P25 および Au,Pt/MesoTiO<sub>2</sub>) に可視光を照射した場合、メソ結晶系が P25 系より 2 倍以上高い活性を示した。Au ナノ粒子はメソ結晶の主面に、Pt ナノ粒子はメソ結晶の側面 (もしくは細孔内部の側面) に選択的に担持されていることから、Au ナノ粒子から TiO<sub>2</sub> に注入された電子は、メソ結晶内部を拡散し、Pt ナノ粒子まで到達したと考えられる。Au,Pt/P25 では、粒子間の電子移動効率が低く、Au ナノ粒子中のホールと再結合してしまうため活性が低下すると予想される。

さらに、可視光照射下における有機分子の分解速度について調べた。Au/MesoTiO<sub>2</sub> を用いた場合のメチレンブルーの退色速度は 0.25 s<sup>-1</sup> と見積もられ、他の試料と比べ、一桁以上大きいことがわかった。退色効率の波長依存性の実験から、退色は Au ナノ粒子の光励起に関係していることが示唆された。他の基質 (ローダミン B、4-クロロフェノール) についても同様に Au/MesoTiO<sub>2</sub> の高い光触媒活性が確認された。

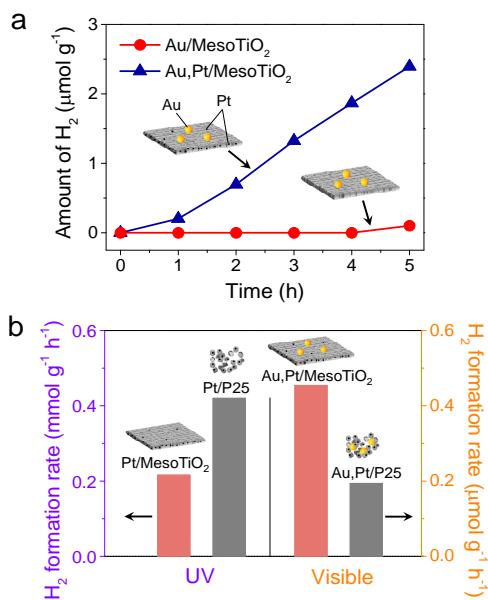


図 5. (a) 可視光照射下における水素生成量の時間変化. (b) 紫外光および可視光照射下における光触媒活性の比較.

#### (4) 光触媒反応機構の解明

反応機構を明らかにするため、時間分解拡散反射法を用いた反応ダイナミクスの解析を行った。図 6a に Au/MesoTiO<sub>2</sub> の 530 nm レーザー励起後に観測された時間分解拡散反射スペクトルを示す。近赤外領域に、TiO<sub>2</sub> 中の電子に帰属されるブロードな吸収帯が観測された。この結果は、Au ナノ粒子から TiO<sub>2</sub> への電子移動が起こったことを示している。さらに図 6b に示すように、TiO<sub>2</sub> 電子の過渡吸収はピコ秒からナノ秒のタイムスケールにわたって減衰している。多成分指数関数によ

るフィッティングの結果、最も長寿命の成分として、Au/MesoTiO<sub>2</sub> では 9.6 ns が得られた。この寿命は、Au/P25 や結晶端に選択的に Au ナノ粒子を担持した Au/MesoTiO<sub>2</sub>-PD について得られた値と比べ 3~4 倍長い。このことから、Au/MesoTiO<sub>2</sub> では TiO<sub>2</sub> ナノ粒子間の電子移動によって Au ナノ粒子中のホールとの再結合が抑制されていることが推測される。Au/MesoTiO<sub>2</sub>-PD では、電子が集まりやすいメソ結晶側面に Au ナノ粒子が担持されているため、TiO<sub>2</sub> に注入された電子が速やかにホールと再結合したものと解釈される。

図 3 で示した ZnO-CuO メソ結晶においても高効率な粒子間電荷移動が観測されており、メソ結晶構造の有効性が示された。

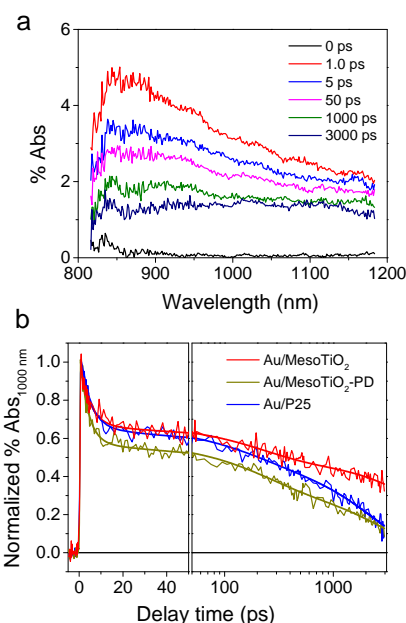


図 6. (a) Au/MesoTiO<sub>2</sub> 粉末の 530 nm レーザー励起によって観測された過渡吸収スペクトル. (b) 1000 nm で観測された過渡吸収の時間変化.

以上のように、多孔質構造を有する TiO<sub>2</sub> メソ結晶に貴金属ナノ粒子を位置選択的に担持することで、従来のナノ粒子系の性能を凌駕する光触媒を創製できることがわかった。メソ結晶構造は、高効率な粒子間電子移動を可能とし、コスト面から貴金属ナノ粒子の担持量を低減した場合にも、貴金属ナノ粒子を担持しない場合と比較して劇的に光触媒活性を向上させることができる。貴金属ナノ粒子以外にも、Co-Pi や MoS<sub>2</sub> ナノシートなど、近年注目されている光分解用助触媒との複合化にも成功し、高い光触媒活性を得ている。さらに、本研究により、これまで成し遂げられていなかった複数の金属酸化物や合金酸化物からなるメソ結晶の開発への糸口が得られた。今後、開発されたメソ結晶を用いることで光触媒や太陽電池などのエネルギー変換デバイスの更なる高効率化が期待される。

## 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)

(2) 研究分担者  
該当なし

[雑誌論文](計12件)

T. Tachikawa, P. Zhang, Z. Bian, T. Majima, Efficient charge separation and photooxidation on cobalt phosphate-loaded TiO<sub>2</sub> mesocrystal superstructures, Journal of Materials Chemistry A, 査読有, 2, 2014, 3381-3388.

DOI: 10.1039/c3ta14319h

Z. Bian, T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka, T. Majima, Au/TiO<sub>2</sub> A nanocomposite superstructure of metal oxides with effective charge transfer interfaces, Nature Communications, 査読有, 5, 2014, 3038.

DOI: 10.1038/ncomms4038

Z. Bian, T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka, T. Majima, Au/TiO<sub>2</sub> Superstructure-Based Plasmonic Photocatalysts Exhibiting Efficient Charge Separation and Unprecedented Activity, Journal of the American Chemical Society, 査読有, 136, 2014, 458-465.

DOI: 10.1021/ja410994f

(3) 連携研究者  
該当なし

[学会発表](計6件)

立川 貴士, Au ナノ粒子修飾 TiO<sub>2</sub> メソ結晶における長寿命電荷分離の観測、2014 年光化学討論会、2014 年 10 月 13 日、北海道大学 札幌キャンパス(北海道)

立川 貴士、二酸化チタンメソ結晶の合成と光触媒への応用、第 32 回 固体・表面光化学討論会、2013 年 12 月 12 日、早稲田大学 国際会議場(東京都)

立川 貴士、単一分子蛍光分光法による Au/TiO<sub>2</sub> 複合ナノ粒子の光触媒活性評価、光化学討論会 2013、2013 年 9 月 13 日、愛媛大学 城北地区(愛媛県)

[図書](計1件)

T. Tachikawa, T. Majima, John Wiley & Sons, Inc., The Chemistry of Peroxides, Volume 3, 2014, 421-435.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.sci.kobe-u.ac.jp/staff/Tachikawa/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

立川 貴士 (TACHIKAWA, Takashi)

神戸大学・理学研究科・准教授

研究者番号: 20432437