

令和元年6月4日現在

機関番号：32606

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2018

課題番号：15K13763

研究課題名(和文)強い酸化還元作用を持つ拡大ワイドバンドギャップ半導体光触媒の創製

研究課題名(英文) Extended wide-gap semiconductors for efficient photocatalytic activity

研究代表者

齊藤 結花 (Saito, Yuika)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：90373307

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：WO₃単一半導体ナノ粒子を測定：可視光触媒材料であるがバンドギャップの上端が水素発生順位に近い三酸化タングステンWO₃のナノ粒子をレーザーアブレーションで作成して、単一ナノ粒子の評価を行った。紫外レーザ散乱システムを用い、散乱スペクトルから粒子の電子状態(バンドギャップ等)を見積もることに成功した。原子間力顕微鏡で粒子のサイズを確認し、同じナノ粒子について散乱スペクトルを測定してサイズと電子状態の関連付けを行った。ナノ粒子のサイズが小さくなると同時に電子状態が変化し、散乱スペクトルのピーク位置およびスペクトルの立ち上がり位置が変化する様子を検出し、バンドギャップの拡大を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒WO₃は安定性と安全性が優れておりこれまで広く研究されている。バンドギャップ拡張光触媒は、従来よりもポテンシャルエネルギーの大きい酸化反応を進行することができるので、難分解性有害物質Noxやダイオキシンの分解に活用することができる。応用例として、年間50万台に及ぶ乗用車や特殊車両の排気ガスフィルター、日本に9700カ所存在するトンネルの通気孔、化学プラントの煤煙防止設備などに導入することができれば、将来的に環境浄化に大きな威力を発揮することが期待できる。本研究は、安全性と安定性が保証されている従来の光触媒材料の可能性を大きく広げるものである。

研究成果の概要(英文)： Individual semiconductor photocatalytic nanocrystals with bandgaps in the near to deep ultraviolet (NUV-UV) wavelength range were investigated using UV resonant Rayleigh scattering spectroscopy. Tungsten trioxide (WO₃), one of the candidate for visible photo-catalyst acting as a hydrogen creation were used as the sample. Individual WO₃ nanoparticles were measured by UV resonant Rayleigh scattering spectroscopy. The scattering peaks of each nanoparticle show variation indicating that the modification of the band-gap due to the particle size, shape, crystallization and the density of defects. Generally, as the size of the nanoparticle decreases, we observed the increase of the band-gap (band-edge) energy, which means that the band-gap energy was control by nano-structures.

研究分野：顕微分光

キーワード：顕微分光 半導体ナノ材料 紫外レーザ散乱分光 光触媒 バンドギャップ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光触媒はバンドギャップに相当する光エネルギーを吸収して電子・正孔対を形成し、酸化還元反応を誘起している。例えば二酸化チタン(TiO_2)に代表されるワイドバンドギャップ半導体光触媒は、細菌や油脂汚れ等の有機物を分解して環境浄化を実現している。また太陽光により水を分解し、酸素と水素を取り出すことができ、目標としている分解反応の酸化還元反応電位に対してバンドギャップが大きいことが反応の進行する条件となっているため、ギャップの大きさは触媒効果発現の重要な因子である。バンドギャップが大きいほど酸化力または還元力は強くなり、大きなポテンシャルエネルギーを要する化学反応を進行させることができる。Leeらは、 TiO_2 ナノ粒子の平均サイズを変えてバンドギャップと光触媒効果の関係を測定した。その結果、粒子径を小さくすることで触媒効果が増大し続ける傾向が確認されている。しかし半径 $\sim 6\text{nm}$ より小さい粒子についてのデータはなく、バンドギャップ測定も様々な形状のナノ粒子の集合体に対して行われた平均的な情報である。申請者はこれまでナノテクノロジーの分野で、微細加工とナノ材料の分光学的評価法の研究を行って来た。その過程で単一 TiO_2 ナノ粒子の評価を行い、粒子サイズが $\sim 30\text{ nm}$ から小さくなってくるとバンドギャップが急激に増大することを見いだした。ここでもし、この傾向を極限まで拡張し、バンドギャップが大きい粒子群の光触媒として用いるとどのような現象が見られるか検証することは、基礎科学かつ実用性の双方から有益と考え、本申請に至った。

2. 研究の目的

本研究では半導体結晶の量子サイズ効果の理論に基づき、既存の光触媒材料バンドギャップを拡張して強い酸化還元作用を発現することを目的とする。光触媒は光エネルギーを吸収して電子・正孔対を形成し、有機物の分解や水素発生などの酸化還元反応を誘発する。バンドギャップの大きさは酸化または還元反応のエネルギーに直結するため、触媒機能発現に本質的な役割を果たす。ここでは(1)顕微紫外共鳴レーザースcattingによる半導体単一ナノ粒子バンドギャップ測定技術を用いて、サイズ効果の極限に現れる電子状態の挙動を実験的に検証することと、(2)既存の光触媒材料についてサイズ変調により拡大ワイドバンドギャップ半導体を実現するという課題に挑戦する。

3. 研究の方法

(1)レーザーアブレーションによる半導体光触媒 WO_3 ナノ粒子試料作製

半導体光触媒の候補である WO_3 を試料として実験を行なった。ガラスセル内にタングステン(W)板と純水 15 ml を入れ、凸レンズを用いて Nd:YAG レーザ(波長 532 nm、パルス幅 5 ns、50mJ/パルス)を W 板に集光し液中レーザーアブレーションを行った。得られたタングステン(W)コロイド溶液を遠心分離(9800 g/30 min)し、比較的大きな粒子を沈殿させ、より小さな粒子が存在すると思われる上澄み部分を捕集した。これを石英ガラス上に滴下してスピコートを行い、基板に粒子が均一に広がった W 試料基板を作製した。その後電気管状炉にて 550 で 3 時間加熱する事で W 粒子を酸化させ、 WO_3 ナノ粒子試料基板を得た。X 線回折(XRD)測定で得られた粒子の組成について、原子間力顕微鏡(AFM)測定で粒子の粒径について評価を行った。

(2)紫外共鳴レーザースcattingによるバンドギャップの測定

石英基板上に点在する個々のナノ粒子のバンドギャップを、紫外共鳴レーザースcattingスペクトルによって評価する。試料を倒立型顕微鏡上に配置し、LDLS ブロードバンド紫外ランプ光源で斜方から光を入射し、散乱光成分のみを対物レンズで回収する。信号光は分光器のスリット上で結像し、分光器をとおして CCD カメラで検出する。ここで用いる分光器は、紫外収差補正レンズを組み込んでおり、260-400 nm の紫外域を含む波長域で散乱スペクトルを取得できる。暗視野顕微鏡は観察試料に対して入射光を斜めに照射(暗視野照明)することで、入射光が対物レンズに入らないために高コントラストや微細構造の明瞭な像が得られる。この手法を顕微分光に用いる事で、顕微鏡の拡大像により捕捉した単一ナノ粒子試料の散乱光を観測し、分光器にてスペクトルを得られる。ステージ上の WO_3 ナノ粒子試料基板に LDLS 白色光源(190~900 nm)を 30° の角度で照射し、反射対物レンズ(0.5 NA, 40x)で拡大した像を紫外アクロマートレンズでスリット部分に集光して、紫外分光器の CCD カメラにて像を検出した。光学像にて露光時間 60 秒でようやく見える粒子を位置調整し、スリット幅 80 μm 、露光時間 1 時間でスペクトル像を撮影した。得られたスペクトル像のバックグラウンド及び入射光の強度プロファイルで補正し、散乱スペクトルを得た。これにより散乱光の強度が増大し始める波長帯、すなわち WO_3 ナノ粒子のバンドギャップエネルギーを観測した。

4. 研究成果

(1)XRD・AFM 測定

レーザーアブレーションで作製した WO_3 ナノ粒子試料の XRD を測定した。24, 34, 50, 55 度の回折ピークに一致が見られ、データベースとの一致率も WO_3 が最も高い結果となったため、レーザーアブレーションと加熱酸化によって W 板より WO_3 試料を作製する事に成功できたと考えた。AFM のタッピングモードによるトポグラフィより、粒径 15 nm 以下のナノ粒子を含む WO_3 ナノ粒子試料基板を作製できた事が分かった。また得られた粒子には粒径のばらつき

が存在していた。暗視野顕微鏡ではそれぞれの粒子を個別に観察する事ができるため、試料内に含まれていることが確認されている小さな粒子を探索して測定を行った。

(2)暗視野光学像・散乱スペクトルについて

暗視野顕微鏡のスペクトル像から得た散乱スペクトル(露光時間 1 時間)と、それに対応する WO₃ ナノ粒子の光学像(露光時間 60 秒)を図 1 に示す。このようなデータセットを多くのナノ粒子から取得した。光学像は顕微鏡の分解能が光の波長程度でありナノ粒子よりも大きい事と、散乱光の広がりがある事によって実際の径よりも大きく見えた。スペクトルについては、いずれも WO₃ のバンドギャップに対応する 480 nm 付近から散乱強度の増大が始まり 300 nm 付近で散乱極大のピークが現れていた。またそれぞれのスペクトルはピーク位置・強度が少しずつ異なっており、これは粒子のサイズ、格子欠陥、結晶化度、形状といった粒子一つ一つのパラメータを反映したものであると考えられる。測定した散乱スペクトル全てに対してローレンツ関数でフィッティングを行い、ピーク位置と半値幅を決定した。光の吸収と散乱の波長依存性は同じであるため、散乱スペクトル強度が増大し始める波長(ピーク立ち上がり)がバンドギャップエネルギーを表している。ピーク位置に半値幅の 2 倍を足し合わせたものをピーク立ち上がりとして定義した。また小さな粒子ほど散乱光強度が弱くなる事から、光学像の明るさ強度と AFM 粒子サイズの比例関係を求め、それぞれの散乱スペクトルに対応する粒子のサイズを光学像から求めた。WO₃ ナノ粒子のピーク立ち上がりと粒子サイズの関係を図 2 に示す。バルク WO₃ のバンドギャップエネルギーは 2.6 eV であるが、粒子径がおよそ 50 nm 以下となつてからスペクトルの立ち上がり、すなわちバンドギャップエネルギーが増大していた。WO₃ 単一ナノ粒子の、量子サイズ効果によるバンドギャップの増大を観測する事ができた。

以上、紫外暗視野顕微鏡装置を構築し、WO₃ 単一ナノ粒子の散乱スペクトルを測定した。レーザーアブレーションで WO₃ ナノ粒子を作製した。WO₃ ナノ粒子の量子サイズ効果によるバンドギャップエネルギーの増大を、散乱スペクトルより観測し、理論的に予測されていた半導体ナノ粒子の量子サイズ効果を、単一ナノ粒子測定で実験的に検証する事に成功した。

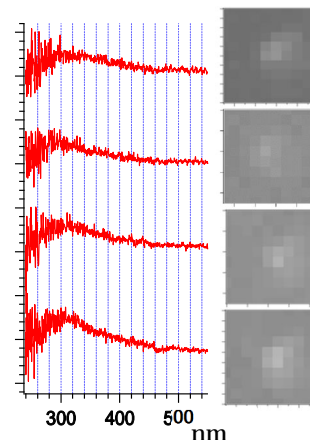


図 1. WO₃ 単一ナノ粒子の散乱スペクトルと、対応する粒子の光学像

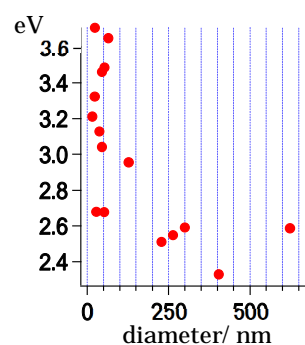


図 2. WO₃ 単一ナノ粒子の散乱スペクトルの立ち上がり、光学像から計算で求めた粒子サイズの関係

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

Ohashi Y, Ranjan B, Saito Y, Umakoshi T, Verma P, Tapered arrangement of metallic nanorod chains for magnified plasmonic nanoimaging , SciRep. 9 2656(2019). doi.org/10.1038/s41598-019-39624-1 査読有

Ohashi Y, Ranjan B, Saito Y, Umakoshi T, Verma P, Plasmonic transfer of near-field light from subwavelength objects through a gold-nanorod chain, APEX 11, 102001 (2018).

doi.org/10.7567/APEX.11.102001 査読有

Mori M, Abe S, Kondo T, Saito Y, Raman imaging of lipid bilayer membrane by surface enhanced Raman scattering, Proc. SPIE 10490, 104900z1-9 (2018). doi: 10.1117/12.2286839 査読有

Okada M, Kutana A, Kureishi Y, Kobayashi Y, Saito Y, Saito T, Watanabe K, Taniguchi T, Gupta S, Miyata Y, Yakobson BI, Shinohara H, Kitaura R, Direct and Indirect Interlayer Excitons in a van der Waals Heterostructure of hBN/WS₂/MoS₂/hBN, ACS Nano, 12, 2498-2505 (2018)

doi.org/10.1021/acsnano.7b08253 査読有

Kato R., Saito Y, Verma P., Near-field absorption imaging by a Raman nanolight source, RCS Advances, 6, 113139, (2016). doi: 10.1039/C6RA24428A 査読有

Mino T., Saito Y, Verma P., Control of near-field polarizations for nanoscale molecular orientational imaging, Appl. Phys. Lett. 109, 041105 (2016). doi.org/10.1063/1.4960016 査読有

Umakoshi T, Saito Y, Verma P., Highly efficient plasmonic tip design for plasmon nanofocusing in near-field optical microscopy, Nanoscale, 8, 5634 (2016)。doi:10.1039/C5NR08548A 査読有

[学会発表](計 5 件)

Y. Saito, T. Kondo, K. Hirose, M. Hanazawa, R. Kojima, UV Rayleigh Scattering Spectroscopy of Semiconductor Nano-particles, 2018.10.22, SciX2018@Atlanta

Y. Saito, T. Kondo, K. Hirose, M. Hanazawa, Individual semiconductor nano-particles evaluated by UV spectroscopy, 日本分光学会紫外フロンティア分光部会 2019.1.23 @RIKEN

K. Hirose, M. Hanazawa, T. Kondo, Y. Saito, 三酸化タンゲステン単一ナノ粒子のバンドギャップ観測, Individual WO₃ nanoparticles probed by resonant Rayleigh scattering spectroscopy, 2018. 9.18, Applied Physics Society Meeting @ Nagoya

Kenta Hirose, Takahiro Kondo, Yuika Saito, Individual nano-particles probed by resonant Rayleigh scattering spectroscopy, 2018. 3.19, Applied Physics Society Meeting @ Tokyo

Takahiro Kondo, Sergei A. Kulinich, Yuika Saito and Satoru Iwamori, Laser ablation in water for Sn-based nanomaterials synthesis by millisecond-pulsed laser, 2018. 1.30, SPIE Photonics West @ San Francisco

〔図書〕(計1件)

Far and Deep UV Spectroscopy, Springer, Y. Ozaki and S. Kawata ed (2014), Chapter 9, Y. Saito, DUV photon and electron coupling

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<https://www-cc.gakushuin.ac.jp/~20160088/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

(2) 研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。