

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790012

研究課題名(和文) 結晶間構造一致を利用した高性能ナノ光触媒材料の創製

研究課題名(英文) Design of high-performance nanophotocatalyst material through intercrystal self-assembly

研究代表者

齊藤 健二 (SAITO, Kenji)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：60397669

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)：無機結晶の非古典的な成長機構として知られるOriented Aggregationは、単一で起こることが稀である。先行研究では、出発原料の溶出速度を制御することで本機構が進行し、良質な結晶が得られることを見いだした。そこで、本機構を任意に駆動させるための設計指針の構築に向けた研究を行った。結晶の核形成速度を考慮し、速度論的に反応性を制御することで、本機構の単一駆動によるNiMoO₄-0.75H₂Oナノワイヤーの合成に成功した。本ナノワイヤーは、従来のNiMoO₄水和物微粒子より高いキャパシタ特性を示した。

研究成果の概要(英文)：Oriented aggregation, known as a non-classical pathway for crystal growth mechanism, rarely occurs as single mechanism. The previous work demonstrated the possibility by controlling dissolution rates of the starting materials, and which afforded a high-quality inorganic crystal. Thus we tried to find the guiding principle for routine use. The kinetic control of the reaction system invoked single crystallization of NiMoO₄-0.75H₂O nanowire, which showed higher capacitor performance than that for conventional NiMoO₄ hydrate nanowire, through the oriented aggregation.

研究分野：無機化学

キーワード：Oriented Aggregation 無機結晶 エネルギー変換

1. 研究開始当初の背景

一次元成長した半導体ナノワイヤーが示す特異な物性は、光学、エレクトロニクス、生物学的およびエネルギー関連分野における次世代の基盤技術として注目されている。近年では、光と水をインプットとし、化学燃料を直接製造できる不均一系光触媒（電極）へも研究が展開されているが、「低コストかつ低環境負荷」なアプローチを用い、太陽光の大部分を占める可視光で駆動する高性能な光触媒はほとんどない。

2. 研究の目的

地球上に豊富に存在し、天然の光合成の酸素発生中心の Mn を構成元素とし、約 630 nm までの可視光を吸収できる MnMoO_4 のナノワイヤー ($\text{MnMoO}_4\text{-NW}$) を「安価かつ低環境負荷なボトムアップ手法」で合成し、その不均一系光触媒および光触媒電極特性を明らかにすることを目的とする。均一溶液を用いた本ナノワイヤーの合成に関する報告はあるが、構造的均一性が低く、その光触媒（電極）特性も検討されていない。

3. 研究の方法

(1) MoO_3 を $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中で還流し、Oriented Aggregation 機構で粒子成長した $\text{MnMoO}_4\text{-NW}$ 粉末を合成する。また、一般的なオストワルド熟成機構で成長させた $\text{MnMoO}_4\text{-NW}$ も合成し、不均一系光触媒性能を比較する。

(2) MoO_3/FTO 基板を用い、垂直配向した $\text{MnMoO}_4\text{-NW}$ 光触媒電極および Oriented Aggregation 機構の成長過程で生成する、極細ナノワイヤーの垂直配向型電極も開発し、その特性を検討する。

4. 研究成果

(1) $\text{MnMoO}_4\text{-NW}$ 合成の検討結果

MoO_3 と $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ の懸濁溶液を計画通りに還流したが、ほとんど反応は進行しなかった。そこで、水熱処理 (180°C) による反応の促進を試みたが、期待する結果は得られなかった。次に、Mo 系酸化物合成において、Oriented Aggregation 機構による結晶成長の鍵と想定していた Mo 源 (MoO_3) を、一般的に用いられる水溶性の $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ に変更して検討を行ったが、同定困難な不純物が多数得られ、単一機構成長の実現は困難だと判断した。

そこで、実績のある元素である Mo を固定した状態で、地球上に豊富に存在する元素との組み合わせをスクリーニングした。その過程で、一次粒子のサイズ均一性を確保して Oriented Aggregation 機構を引き起こすには、核の形成速度を見極め、反応性を速度論的に調整する必要があると仮定した。この仮定を立証するために、次に示す実験を得た。

(2) $\text{NiMoO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ ナノワイヤーの合成

水溶性の原料を混ぜれば速やかに結晶化が起こる $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (*Inorg. Chem.* 2013, 52, 8297.) とは異なり、 NiMoO_4 は従来、水熱法で得られていたことから、核形成速度が著しく異なると予想し、本物質の合成を行った。

水熱法で一般的に用いられる $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を水に溶かし、1 日還流を行ったところ、黄緑色の粉末を得た。XRD を測定すると、 $\text{NiMoO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ に帰属される回折パターンを示した。

走査電子顕微鏡により粉末の形態を確認したところ、直径 200-700 nm の分布を持つ、ナノワイヤー構造を有していることがわかった。高分解能透過電子顕微鏡の結果から明確な格子縞が観測され、その間隔は $\text{NiMoO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ の (001) と一致した (図 1)。粒子最表面は不明瞭な像を示したので、逆フーリエ変換を行って詳細に解析した。その結果、表面の 2-3 原子の厚みで楔状の構造となっているために不鮮明な像を呈したが、格子縞は内部のものと一致した。つまり、内部から最表面に至るまで、高い結晶性を有していることを明らかにした。

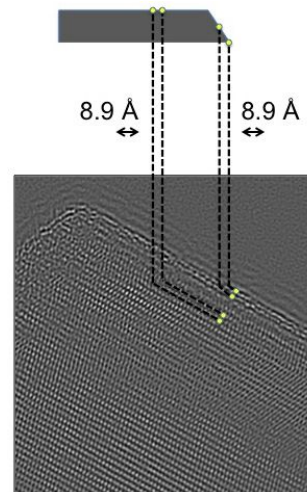


図 1 $\text{NiMoO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ の逆フーリエ変換像。上図は、解析から予想されるナノワイヤーの構造。

次に、高分解能走査電子顕微鏡を用い、溶液中から生成する粒子の経時変化を観察した。反応開始後 1 時間では、短く ($\sim 1\mu\text{m}$)、薄い ($\sim 60\text{ nm}$) ナノワイヤーが観測された。それらは時間の経過とともに肥大化する傾向が見られた。その途中過程で、1 本のナノワイヤーの半分が枝分かれした構造体が観察され (図 2a)、本構造体は最終生成物には見られなかった。つまり、Oriented Aggregation が起こる際の間媒体である可能性が高いと考えられる。また、イオンの拡散よりも微結晶の拡散の方が遅いため、Oriented Aggregation 機構により成長した粒子には、不完全な箇所が観測される場合があ

る。実際、本ナノワイヤーにも部分的に欠落した最終生成物が混在していた(図 2b,c)。さらに、Oriented Aggregation 機構の経路を強く示唆する双晶も観測された(図 2d)。以上の三点から、本ナノワイヤーが Oriented Aggregation 機構を経由して結晶成長していると結論付けた。

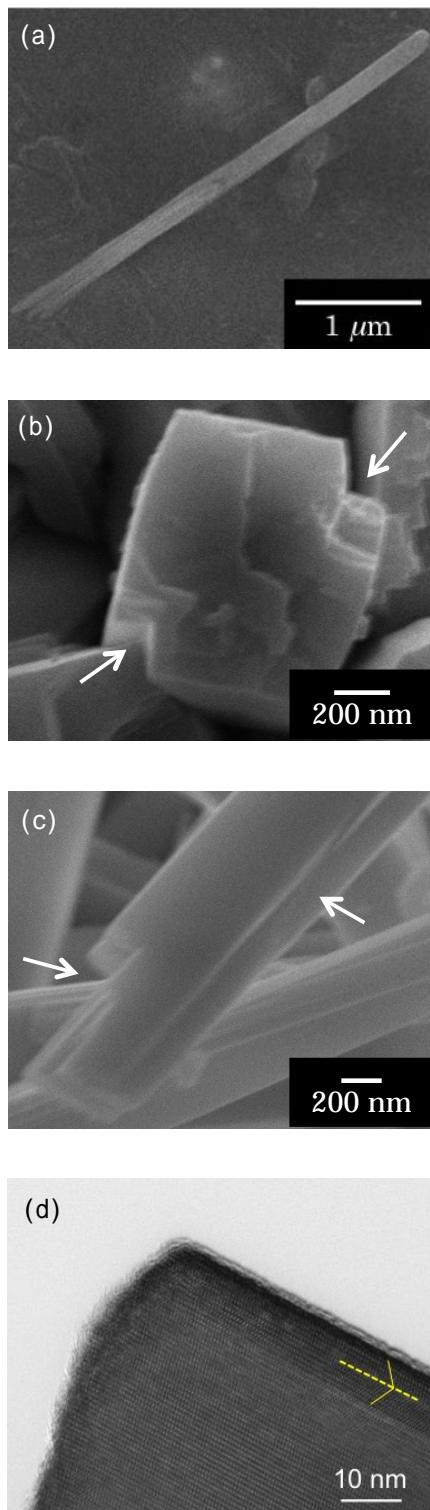


図 2 (a) ナノワイヤーの下半分が枝分かれした構造体、(b, c) 部分的に構造が欠落した、不完全な最終生成物 ($\text{NiMoO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$)。白の矢印が不完全な部位を指し示している。

(d) $\text{NiMoO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ の透過電子顕微鏡像。黄色は双晶を示す。

本ナノワイヤーの比表面積を測定したところ、わずか $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。先行研究において、Oriented Aggregation 機構を経て合成した $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ナノワイヤー (*Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8297.) と同程度であり ($4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、一般的な液相合成により得られるナノワイヤーよりも一桁以上下回る値である。これは、非常に結晶性の高い粒子であるため、表面の凹凸が少なく、ナノサイズであるにも関わらず非常に小さい表面積になったと考えられる。

$\text{NiMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は次世代のスーパーキャパシタとしても注目されているため、性能を評価した。その結果、本研究で得た $\text{NiMoO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ ナノワイヤーのキャパシタンスは、 0.5 A g^{-1} の放電電流密度において 739 F g^{-1} となり、 $\text{NiMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ナノワイヤー (682 F g^{-1} , Wan, H. *et al.*, *Mater. Lett.* **2013**, *108*, 164.) よりも高い性能を示すことがわかった。

Oriented Aggregation 機構という非古典的な結晶化については未だ不明な点が多い。しかし、本機構を経由させて得た結晶は極めて高品位であり、キャリア移動を伴うエネルギー変換特性に優れていることを本研究も含めて明らかにした。さらに、水中で速度論的に制御するだけで結晶化が行えることから、低コストかつ低環境負荷なアプローチに資すると思われる。今後、本機構を引き起こすための明確な合成指針が構築できれば、エネルギー変換技術の飛躍的な向上に繋がると推察される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Saito, K.; Kazama, S.; Sato, Y.; Yui, T.; Yagi, M. Intercrystal self-assembly for the design of high-quality nickel molybdate nanocrystals. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8869-8871.

Saito, K.; Sato, Y.; Okuyama, S.; Matsubara, K.; Yui, T.; Yagi, M. Sustainable synthesis of niobia thin-films with open mesopore channels. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2171-2175.

Chandra, D.; Abe, N.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M. Open pore architecture of an ordered mesoporous IrO_2 thin film for highly efficient electrocatalysis for water oxidation. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 795-799.

Sato, K.; Matsubara, K.; Hagiwara, S.; Saito, K.; Yagi, M.; Takagi, S.; Yui, T. Remarkable stimulation of emission quenching on a clay surface. *Langmuir* **2015**, *31*, 27-31.

〔学会発表〕(計 5 件)

篠原知来・由井樹人・八木政行・齊藤健二
可視光応答性 Nb_2O_5 ナノワイヤー光触媒の開発,
日本セラミックス協会 2016 年年会,
2016 年 3 月 14 日, 早稲田大学, 1P143.

Saito, K.; Kazama, S.; Sato, Y.; Yui, T.; Yagi, M. *Inter-crystal self-assembly for the synthesis of high-quality binary oxide nanowires*. XXIV International Materials Research Congress, Cancun, Mexico (2015/8/18).

Saito, K.; Sato, Y.; Okuyama, S.; Matsubara, K.; Yui, T.; Yagi, M. *Byproduct-focused, sustainable electrochemical synthesis of mesoporous niobia thin-film*. International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials, Namur, Belgium (2015/7/15).

Saito, K. *Robust metal oxide semiconductor nanowires for energy application*. 4th International Conference on Nanotek & Expo, San Francisco, CA, USA (2014/12/1).

Saito, K.; Okuyama, S.; Honta, J.; Yui, T.; Yagi, M. *Self-assembled 1D polymer as precursor for heterogeneous semiconductor nanowire photocatalyst*. 10th International Conference on Polymer-Solvent Complexes & Intercalates, Salerno, Italy (2014/9/23).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

齊藤 健二 (SAITO, Kenji)

新潟大学・自然科学系・テニユアトラック
助教

研究者番号 : 6 0 3 9 7 6 6 9