

研究報告書

「ナノ細線状半導体光触媒システムの開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 齊藤 健二

1. 研究のねらい

半導体光触媒を用いたソーラー水分解による水素製造($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$)は、近年の急速な化石燃料の消費と、それに伴い深刻化する環境問題を改善するための方法の一つとして、活発に研究が行われている。光触媒は、固相法、水熱法、錯体重合法等で合成されており、一般的には数ミクロン程度の大きさを有する。これまでに、GaN-ZnO固溶体やRu/SrTiO₃-BiVO₄等の高性能な可視光応答性光触媒が報告されている。しかし、本技術を実用化するには効率を飛躍的に向上させる必要がある。ここで、光触媒が示す活性というものは、光触媒自体の大きさ、結晶性、表面状態(結晶面)等を変えると大きく変化することが知られている。つまり、これらの活性支配因子を熟慮することで、高性能な光触媒を開発することが可能になる。ナノサイズおよび大きな比表面積(単位体積あたりの表面積)を有するナノ細線状半導体は、固相法等に代表される通常の方法で得られるバルクとは異なる特異な性質を有することから、CVD等のドライプロセス技術を利用して合成し、それらの物性研究が盛んに行われている。光触媒分野では、ナノ細線状半導体を構成要素とする光電極触媒としての報告は数多くある。一方、電極触媒のような、外部電場を利用したバンドベンディングによる強制的な電荷分離の促進ができない不均一系(水溶液中に光触媒を懸濁させるのみ)では、報告数が極めて少ない。ナノ細線という特異な構造体を生み出し、かつ不均一系光触媒反応を検討するためのグラムスケール合成を可能にする方法は、本さがけスタート時には水熱法しかなかった。水熱法は、装置さえあれば簡単に合成できるという利点があるが、目的とする光触媒の種類や結晶構造に大きく依存すると共に、使用できる出発原料の種類により、ナノワイヤーの半径(サイズ)制御などは極めて困難である。これに対し、常圧下、金属錯体を出発原料として三級アミン中で加熱を行うと、自己組織的にナノ細線構造が生成することを見だし、得られたナノ細線状半導体が高い光触媒性能を有することを明らかにした。そこで本研究では、金属錯体を基盤とした独自の方法を用い、種々の構成元素からなるナノ細線状半導体光触媒群を創製することを目的とした。本合成法の汎用性を明らかにするだけでなく、ナノワイヤーの高次組織化過程を理解することで、光触媒反応に有利な機能の創発を実現することも検討した。

2. 研究成果

(1) 概要

本さがけのスタート時に掲げた目標は、「世界に先駆けてナノ細線状半導体光触媒群を開発する」というものであった。本目標を達成するため、合成・光触媒特性に関する検討項目として、(1)金属錯体を用いた独自の合成法が目的物の結晶構造に依らない一般化された方法になりうるかを検証する、(2)水を完全分解($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$)できる光触媒を開発する、(3)バルクの光触媒活性を凌駕する可視光応答性光触媒を開発する、(4)ナノ細線構造が

バルクよりも光触媒活性が向上する理由を解明することを設定した。以下に詳細を記載する。

(2) 詳細

研究テーマ 1 「金属錯体をベースとした方法が汎用性のあるナノ細線構造の合成技術になりうるかの検証」

本法では、シュウ酸を支持配位子とする金属錯体とトリオクチルアミン($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{N}$)が必須である(図1)。これは、以下の機構によってナノワイヤーが形成されるためである:(1)初期の加熱過程($< 463 \text{ K}$)でアミンがシュウ酸配位子と一部配位子置換し、金属に配位したアミンのメチレン鎖同士の疎水性相互作用により一次元成長した構造体(ナノワイヤー)が形成される、(2)加熱温度がシュウ酸の分解温度に達すると($< 573 \text{ K}$)、シュウ酸の脱離によって金属種が凝集して非晶質のナノワイヤーとなる。非晶質ナノワイヤーは焼成によって結晶化される。

Nbを中心金属にすると、バルクよりも高活性な光触媒特性を有する Nb_2O_5 ナノワイヤーを合成できることがわかってきた。そこで、Nbやそれ以外の d^0 電子配置の金属イオン(M_1)を用い、反応系内に他の金属イオン(M_2 および M_3)を添加することで、様々な半導体群の合成を行った。その結果、 TiO_2 , ZrO_2 , ANbO_3 ($A = \text{Li, Na, Ag}$), Ta_2O_5 , MoO_3 等、結晶構造に依らず紫外光応答性のナノ細線状半導体群を合成できることがわかった(図1上)。

酸化物半導体の価電子帯は一般的に $\text{O}2p$ 軌道で形成されており、エネルギー的に深い位置(約 $+3 \text{ eV}$)に存在する。よって、酸化物は紫外光しか吸収できないものが多い。これを可視光吸収させる手段の一つとして、遷移金属ドーピングが挙げられる。遷移金属ドーピングでは、バンド間の禁制帯内に不純物準位が形成されることで可視光吸収できる。そこで、ドーピング系ナノワイヤーの合成も検討したところ、 Nb_2O_5 ナノワイヤーにRhをドーピングできることがわかった(図1下)。

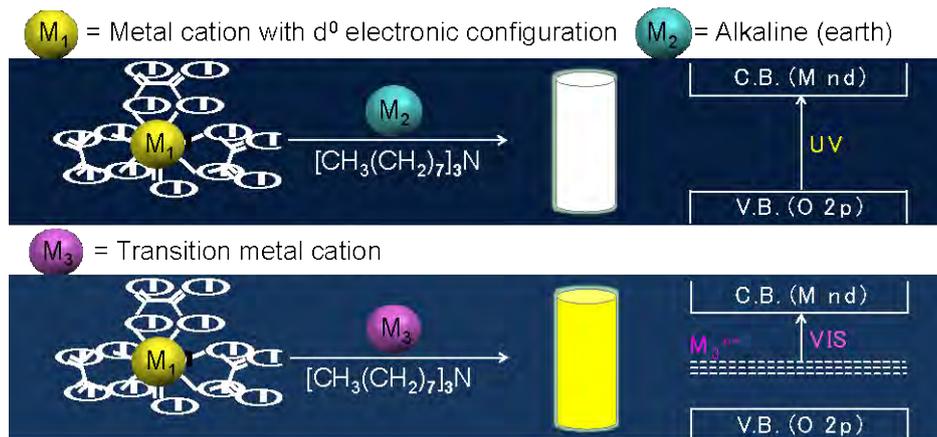


図1 金属錯体を用いたナノ細線状半導体の合成戦略

研究テーマ 2 「水を完全分解($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$)できる光触媒を開発する」



研究テーマ1で得た紫外光応答性の NaNbO_3 ナノワイヤー上に RuO_2 を助触媒として担持し、水分解を紫外光照射下で検討した。その結果、固相法で合成した NaNbO_3 バルクは活性を示さなかったのに対し、本ナノワイヤーを用いると、化学量論量の H_2 と O_2 の発生を確認した(図2)。これは、半導体ナノワイヤーを用いて水分解が進行した世界初の報告例である。 NaNbO_3 以外にも、 LiNbO_3 ナノワイヤーも水分解活性を示した^{1,2)}。

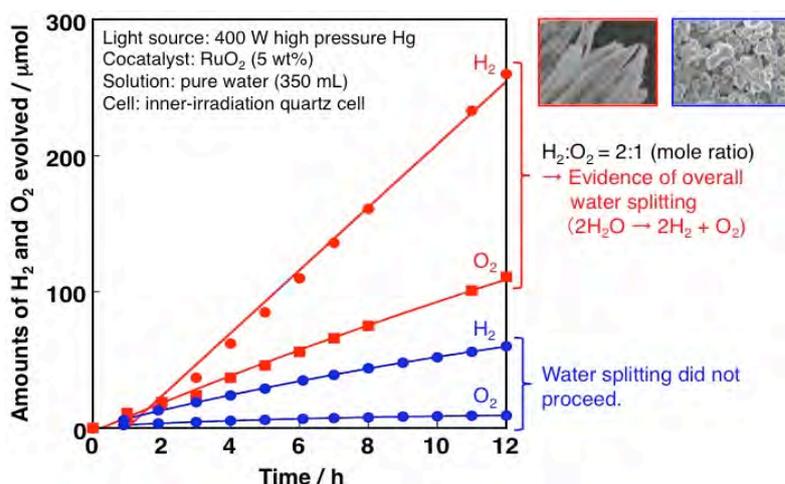


図2 NaNbO_3 ナノワイヤーおよびバルクを用いた紫外光照射下における水分解反応

研究テーマ3 「バルクの光触媒活性を凌駕する可視光応答性光触媒を開発する」

研究テーマ1で得た可視光吸収できる Rh ドーピング Nb_2O_5 ナノワイヤー($\text{TT-Nb}_2\text{O}_5\text{:Rh-NW}$)を用い、光触媒反応を検討した。同じ焼成温度で固相法により合成したバルクと物性を比較したところ、結晶性は低く、表面積は同じであった。一般的には、光触媒活性が向上するとは考えにくいものであった。しかし、硝酸銀を酸化剤とする酸素生成反応を検討したところ、バルクよりも遥かに高い光触媒活性を示した(30倍の向上、図3)。このように、可視光応答性ナノワイヤーがバルクの特性を超えたのはこれが世界初の例である。

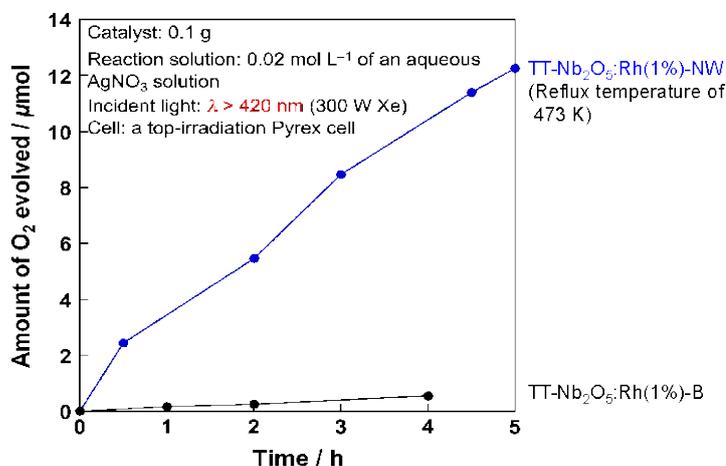


図3 Rh ドーピング Nb_2O_5 ナノワイヤーおよびバルクを用いた可視光照射下での酸素生成反応

研究テーマ4「ナノ細線構造がバルクよりも光触媒活性が向上する理由の解明」

一次元に単結晶成長したナノワイヤーは、バルクに比べて粒界が生成しにくく、光触媒として利用するには有利である。また、ナノワイヤーを電極に対して垂直配向させると、キャリア（電子または正孔）がナノワイヤーの成長方向に沿って移動する（電荷分離が促進される）ことが「提案」されている。それに対し、独自に合成した Nb_2O_5 ナノワイヤー光触媒上で励起電子が異方的に移動し、バルクよりも光触媒特性が大きく向上することを明らかにした³⁾。

しかし、上述のような現象はあくまで一例であり、全ての系で起こるわけではない。 NaNbO_3 ナノワイヤーの系では、バルクと比較して結晶性は大きく劣っていたのに対し、水分解活性が発現（研究テーマ2）した。 Rh ドーピング Nb_2O_5 ナノワイヤー（研究テーマ3）では、結晶性が劣り、表面積は同じであったのに劇的な活性向上が見られた。両テーマでは、上述のような現象は観測されていない。原因究明の困難性の要因として、ナノワイヤーと全く同様の物性を示すバルクを用意するのが不可能に近いことと、材料を変えることで物性が、合成法を変えることで表面状態等が変化してしまうことが挙げられる。

新たに開拓した研究テーマ「溶融塩を利用した可視光応答性層の導入および Oriented Aggregation 機構を利用した可視光応答性ナノ細線状半導体の創製」

溶融 AgNO_3 や SnCl_2 を用いたイオン交換反応を利用することで、研究テーマ1で合成した NaNbO_3 ナノワイヤーの表面を AgNO_3 や SnNb_2O_6 で被覆したコアシェルナノワイヤーを創製した^{4,5)}。 SnNb_2O_6 では、可視光照射下（ $\lambda > 420 \text{ nm}$ ）におけるメタノールを還元剤とする水素生成反応では、バルクと同程度の活性を示した（図4左図）。

市販の MoO_3 を AgNO_3 中に懸濁させて還流するだけで、層状構造を有する単斜晶系の $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ナノワイヤーを世界で初めて合成した。本ナノワイヤーは、液相合成で一般的なOstwald Ripening機構ではなく、Oriented Aggregation機構で成長していることも確かめた。さらに、可視光照射下で硝酸銀水溶液からの酸素生成反応に活性を示すことを初めて見いだした（投稿中、図4右図）。

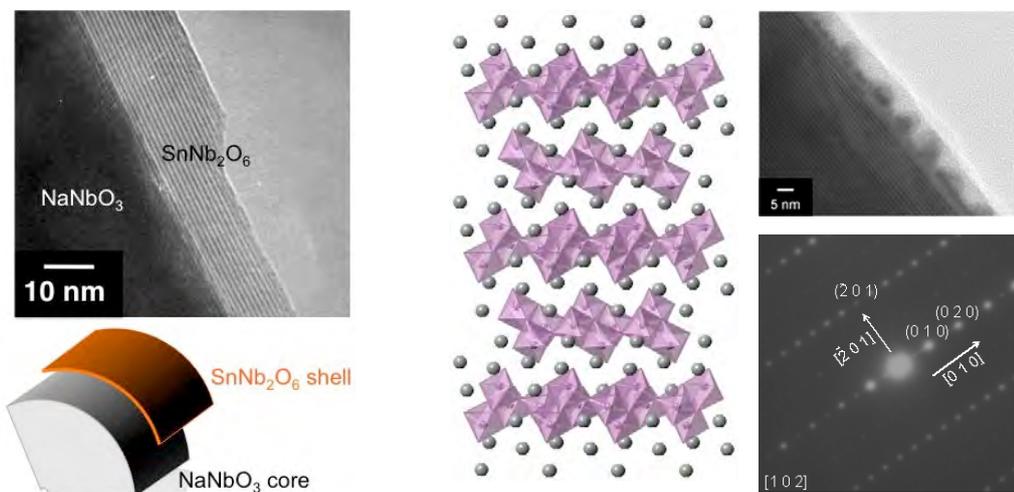


図4 SnNb_2O_6 - NaNbO_3 (左図)および $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ナノワイヤー (右図)

3. 今後の展開

本研究で開拓したナノ細線状半導体の合成ルートを利用し、さらなる材料探索を行い、ソーラー水分解を達成するとともに、様々な物質群を用い、活性発現や劇的な活性向上の要因を解明する。さらに、開発した方法はナノ細線状半導体の大量合成が可能であるため、光触媒にとどまらず、他の研究分野に積極的に応用することも視野に入れている。

4. 自己評価

ナノ細線という特徴的な構造体に注目し、オリジナル合成法の探求、その単結晶成長機構の解明、そして半導体光触媒としての性能評価を行った。合成面では、これまでの金属錯体ベースの方法だけでなく、熔融塩処理による表面構造の変換や、市販の MoO_3 粉末を利用した、Oriented Aggregationという通常では稀な機構を創出する方法を開拓した。光触媒の性能面では、水分解や可視光照射下でバルクを遥かに上回る活性を世界に先駆けて達成した。しかし、様々な検討にも関わらず、材料依存の観点から「なぜナノ細線にすると性能が良くなるのか」という質問の回答としては、スペキュレーションの域を脱することができなかった。ソーラー水分解という極めて高難度な化学反応を促進する光触媒システムを構築するには、多角的な視点からアプローチを行うことが肝要である。ナノ細線状半導体を光触媒として利用できている例は未だ少ないが、さきがけの研究成果が本研究分野のさらなる発展に貢献することを期待する。

本研究は、さきがけの支援なしで展開することは不可能であったと考えられる。さきがけ最終年度には二度の異動があり、集大成の時期に研究が思うように推進できない期間もあったが、長田総括および佐々木技術参事に二度目のサイトビジットをして頂き、叱咤激励も頂くことで研究の進め方について再考する機会ができ、集中力も維持することができた。アドバイザーの先生方からは技術的なコメントだけでなく、自身の研究を客観視できるきっかけを頂いた。大學事務参事にも領域会議だけでなく、予算関係や異動の際に大変お世話になった。本部担当の横田さんにも領域会議の際に様々なコメントを頂いた。飯塚さんにも種々の書類関係で大変お世話になった。本さきがけ研究は上述の方々の援助によって推進できた。最後になりましたが、さきがけの関係者の皆様に心より御礼申し上げます。

5. 研究総括の見解

様々な構成元素からなる世界最高レベルの光触媒活性を持つナノ細線状半導体群を創製することを目的としている。

この目的実現のため、(1)ナノ細線状半導体合成法を普遍化された方法にする、(2)水を完全分解($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$)できる光触媒を開発する、(3)バルクの光触媒活性を凌駕する可視光応答性光触媒を開発し、(4)その理由を解明する、という4つの課題を設定した。(1)では、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ANbO_3 (A = Li, Na, Ag), Ta_2O_5 、 MoO_3 等のナノ細線状半導体群が結晶構造に依らず一般的に合成できること。(2)では NaNbO_3 ナノワイヤーで水分解すると、化学量論量の H_2 と O_2 が発生すること(これは、半導体ナノワイヤーを用いて水分解が進行した世界初の報告例)。(3)ではRhドーブした Nb_2O_5 ナノワイヤー(TT- Nb_2O_5 :Rh-NW)は、固相法で合成したサンプルに比較して30倍高い光触媒活性を示すこと。(4)では、 $4\text{Nb}_2\text{O}_5$ ナノワイヤー上で励起電子が異方的に

移動することがその理由であることを明らかにした。

本研究で、様々な金属錯体系に関し、ナノ細線状半導体の一般的合成ルートを開拓し、それらが高い光触媒能を有していることを示したのは大きな成果といえる。しかし、ナノ細線にするとなぜ触媒能が良くなるのかという基本的疑問は相変わらず未解決のままであるのが残念である。

今後は、さらなる材料探索を行いナノ細線固有の活性発現機構を解明して世界トップレベルの活性触媒物質の探索を期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Saito, K.*; Kudo, A.* Niobium-complex-based syntheses of sodium niobate nanowires possessing superior photocatalytic properties. *Inorg. Chem. (Communication)*. 2010, 49, 2017–2019.
2. Saito, K.*; Koga, K.; Kudo, A.* Lithium niobate nanowires for photocatalytic water splitting. *Dalton Trans. (Article)*. 2011, 40, 3909–3913. (**Selected as an outside back cover**) (*invited*).
3. Saito, K.*; Kudo, A. Diameter-Dependent Photocatalytic Performance of Niobium Pentoxide Nanowire. *Dalton Trans. (Article)*. In press (Article DOI: 10.1039/C3DT32924K).
4. Saito, K.*; Koga, K.; Kudo, A.* Molten salt treatment of sodium niobate nanowires affording valence band-controlled (AgNbO₃)-(NaNbO₃) nanowires. *Nanosci. Nanotech. Lett. (Communication)*. 2011, 3, 686–689. (*invited*).
5. Saito, K.*; Kudo, A. Fabrication of highly crystalline SnNb₂O₆ shell with a visible light response on NaNbO₃ nanowire core. *Inorg. Chem. (Communication)*. In revision.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

- 1 The 19th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (Caltech, USA, August 2, 2012, Oral Presentation)
「Composite semiconductor nanowire as a visible light responsive photocatalyst」
- 2 40th International Conference on Coordination Chemistry (Valencia Conference Center, Spain, September 11th, 2012, Oral Presentation)
「Visible light responsive semiconductor nanowire given by metal complex-based strategy」
- 3 太陽光エネルギーによる物質変換に関するシンポジウム(2012年9月24日、新潟大学、日本)
「ナノ細線状半導体の光触媒特性」(招待講演)
- 4 錯体化学若手会関東支部(2011年11月、東京大学、日本)
「優れた光触媒特性を有するナノ細線状半導体」(招待講演)



著作物

- 1 工藤 昭彦、齊藤 健二 電気化学会編、「電気化学便覧 第6版」、第8章、
3節、項目3
「エネルギー獲得型光触媒」、印刷中、丸善出版株式会社.
- 2 齊藤 健二 単著、「光触媒の表面を加工する - セシウム処理によるイオン交換
サイトの導入-」、
化学、66巻、3号、pp.64-65、化学同人.
- 3 齊藤 健二 単著、「M13 ウィルスを利用した可視光応答性酸素生成光触媒」、
触媒、53巻、6号、触媒学会、pp.377.