

研究報告書

「ユビキタス量子ドットの創製と光エネルギー変換材料への展開」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研究者: 宮内 雅浩

1. 研究のねらい

光子によるエネルギー変換は損失が少なく、光触媒による環境浄化や人工光合成、太陽光発電など、益々の普及が期待されている。特に光触媒では、光源のスペクトルに応じた光吸収材料の設計と、光励起で生成したキャリアを分離し、適切な化学反応を起こすことが不可欠である。本研究では、実用化へのブレイクスルーに欠かせない以下の 3 つの条件を満たす高感度な光触媒を開発することを目的とした。

- ① 従来のアイデアの単なる延長ではなくて、科学的に新しい設計指針を示すこと。
- ② ユビキタス元素からなる材料・デバイスであること。
- ③ 大面積、低コスト製造が可能な湿式プロセスで合成、製造すること。

上記目標のため、本研究では数ナノメートルの大きさの酸化物や硫化物の微粒子に着目し、特異な量子効果を発現させることによって性能を大幅に向上させることを試みた。すなわち、量子効果が発現するようにナノ粒子の構造を制御し、その粒子を担体に適切に複合化することで光触媒の高効率化を目指した。応用用途として、室内照明による環境浄化光触媒の開発を第一目標とし、エネルギー製造のための水素生成反応も検討した。

環境浄化型光触媒では、臭いやウイルスを分解するために強い酸化力を必要とするため、価電子帯の深い酸化物をベースに検討をおこない、特に室内照明に含まれる青色の光に高感度な材料の設計を狙った。従来のドーピングや Z-スキーム型などのアイデアではなく、異種半導体間の界面の光励起現象に着目し、高度な酸化分解活性を発現する光触媒の開発を検討した。一方、水分解による水素生成反応では、太陽光に含まれる広範な可視光を吸収するべく、酸化物よりも価電子帯の浅い硫化物に着目し、ユビキタス元素からなる組成物を量子ドット化することで太陽光とのスペクトルマッチを図った。

2. 研究成果

(1) 概要

- Cu(II)、Fe(III)酸化物ナノクラスターを担持した TiO₂ の開発 (室内の環境浄化)

数ナノメートルの Cu(II)ないし Fe(III)からなる酸化物ナノクラスターを TiO₂ 粉末の表面に担持することで、青色の光吸収が可能となり、特に白色 LED に含まれる青色の光照射で高い有機物分解活性を示した。¹⁾⁻³⁾ Cu(II)クラスター/TiO₂ の界面構造をパルスレーザー堆積 (PLD) 法とリソグラフィ法による薄膜で再現、すなわち、極薄の CuO パターン膜をルチル方型 TiO₂ 単結晶基板に成膜し、界面での電荷移動を Ag の光電着プローブ反応によって可視

化した。これらの実験結果から、青色の光吸収は TiO_2 の価電子帯から CuO の空軌道への界面を介した許容電子遷移によるものであることが示唆され、 Cu(II) クラスタに励起された電子が高度な還元反応に寄与していることも明らかになった。⁴⁾ こうした電荷移動モデルを粉末系の開発にフィードバックし、粉末合成条件を最適化することによって、室内照明で高い抗菌・抗ウイルス活性を示す材料を開発することにつながった。また、 Cu(II) に注入された電子は数時間オーダーで貯蔵されて Cu(I) 種が生成し、この Cu(I) 種が暗所での抗菌・抗ウイルス効果を発揮することも見出した。³⁾ 開発した材料の実証試験をおこなった結果、室内照明で高度な抗菌・抗ウイルス活性を示し、暗所でもその効果が持続することが明らかになった。

● 硫化スズ(SnS)量子ドットの開発 (水分解水素生成)

2 価のスズからなる硫化物 SnS は太陽電池用の薄膜材料として以前から検討されてきたが、本研究では湿式プロセスで SnS 量子ドットの合成に初めて成功した。⁵⁾ バルクの SnS のバンドギャップは 1.1 eV であるが、量子ドット化することで 1.5 eV まで広げることができ、光触媒水素生成能はドットサイズが数ナノメートルで 1.3 eV 程度のバンドギャップを持つもので最高活性を示した。 SnS 量子ドットが優れた光触媒水素生成能を示す一方、多くの硫化物と同様に光溶解してしまい、耐久性の改善を今後の課題とする。

(2) 詳細

● 研究テーマ A Cu(II) 、 Fe(III) 酸化物ナノクラスターを担持した TiO_2 による環境浄化

Cu(II) クラスタを担持した TiO_2 は 400~500 nm の可視光を吸収し、青色の光照射で有機物分解活性を示した (Fig. 1)。¹⁾⁻³⁾ Cu(II) クラスタの構造を X 線吸収で解析した結果、2 価で 5 配位のアモルファス状であった。励起キャリアを解析するために光照射前後の電子スピン共鳴分光 (ESR) を酸素、真空、ないし 2-propanol 雰囲気 で評価した。真空中での可視光の照射によって $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ に変化するとともに、 TiO_2 の価電子帯に正孔が生じた。一方、酸素中では光照射下でも Cu(II) が安定に存在し、2-propanol 雰囲気では正孔が観測できなかった。これらの結果から、可視光の照射によって、 TiO_2 の価電子帯の電子が Cu(II) に励起し、 Cu(I) 種が酸素を還元する一方、価電子帯に生成した正孔が 2-propanol を酸化していることが示唆された。

次に、 Cu(II) と TiO_2 の界面における励起キャリアや電子構造を解析するため、 Cu(II) クラスタ担持 TiO_2 粉末を薄膜構造で再現した。数ナノメートルの厚さの CuO 薄膜を PLD 法で酸化チタンの単結晶基板に堆積し、フォトリソグラフィ法でアイランド状のパターン膜を形成した。この薄膜を硝酸銀水溶液中に浸漬し、青色 LED 照射下で光還元反応によって析出する Ag 微粒子を AFM で観察した。結果を Fig. 2 に示したが、 Ag 微粒子が CuO 薄膜のエッジに沿って析出している

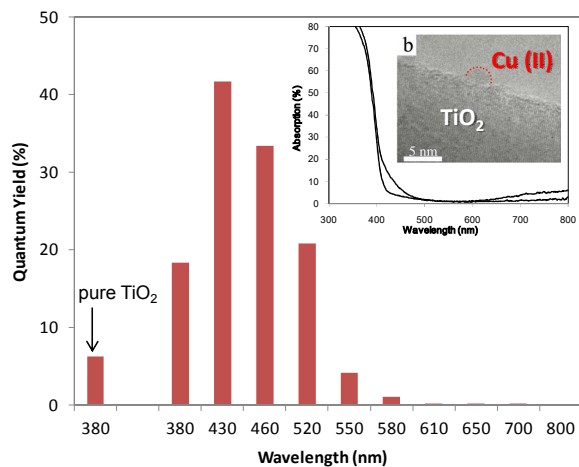


Fig. 1. Cu(II)-TiO_2 の TEM 像、吸収スペクトル、アクションスペクトル(2-propanol の酸化)

様子が観察された。⁴⁾ CuO 自体の光吸収が関わっていれば、CuO 膜全体に Ag が析出すると予想されるが、Fig. 2 の結果は CuO/TiO₂ の界面での光励起が関わっていることを強く示唆している。すなわち、CuO/TiO₂ の界面での光励起によって電子が CuO に正孔が TiO₂ に生成するが、CuO 膜のエッジから遠い部分では正孔が反応基質と接することができずに電子と再結合するのに対し、CuO 膜エッジ近傍では TiO₂ 露出面で酸化、CuO 膜で還元反応が起こり、結果として CuO 膜のエッジに沿って Ag 微粒子が析出した。粉末系と薄膜系の実験結果から予想される電子構造を Fig. 3 に示す。今後の課題として、界面でのバンドの屈曲の影響を調べることでより詳細な設計指針につなげたい。

本研究によって、ユビキタス元素からなる CuO/TiO₂ の複合体といった極めてシンプルな構造で、界面での光励起を用いた新たな光触媒を提案することができた。大量合成も可能で、実証試験においても室内照明の照射で高度な抗菌・抗ウイルス活性を示し、室内用光触媒部材として実用化が期待できる。

● 研究テーマ B SnS 量子ドットによる水素生成

SILSR (successive ionic layered adsorption and reaction) 法により、SnS 量子ドットを多孔質 TiO₂ に担持する方法を確立し、SILAR 法の回数によって SnS 量子ドットのサイズをコントロールすることができた (Fig. 4)。⁵⁾ 量子ドットのサイズにより、バンドギャップが 1.0~1.5 eV の範囲で制御可能となった。SnS 量子ドットの光触媒活性を評価したところ、バンドギャップが 1.3 eV 程度の量子ドットが高度な水素生成能を示した (Fig. 5)。量子サイズ効果によって伝導帯が卑にシフトし、水素生成能が向上したものと予想される。しかしながら、多くの硫化物と同様、光溶解が起こってしまい、安定性の付与を今後の課題としたい。

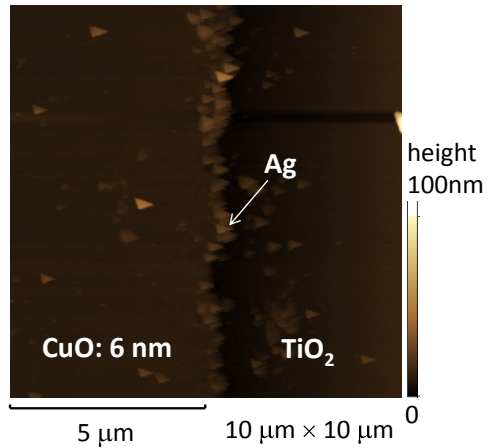


Fig. 2. PLD 法で成膜した CuO/ TiO₂ における Ag 光電着後の AFM 像

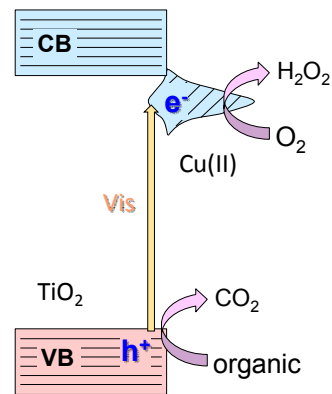


Fig. 3. 開発した光触媒のモデル

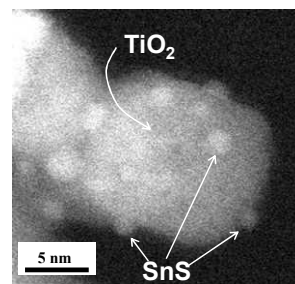


Fig. 4. SnS 量子ドットの TEM

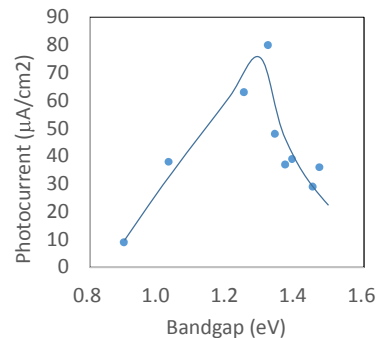


Fig. 5. 水素生成特性

3. 今後の展開

さきがけ研究で開発した光触媒は、無毒で安価なユビキタス元素からなる材料で極めて高い可視光活性を示した。作動原理も、界面での光吸収と多電子還元反応といった二つの新しいコンセプトをベースとしたもので、様々な材料系に適用でき、より多様な高感度化光触媒の開発に展開できる。特に、これまでの光触媒開発の歴史で、ドーピングや固溶体をベースに多くの研究が為されてきた中、酸化チタンに酸化物クラスターを付け、界面の許容遷移を使う新しい原理を見出した今回の開発の意義は大きいと考えている。合成方法も、温和な水溶液中でグラフトするといった極めてシンプルな方法で大量合成も可能なプロセスであり、室内照明を利用した抗菌・抗ウイルス機能を付与した様々な建築部材に展開できることが期待できる。今回開発した光触媒が、「安全・安心」という新しい付加価値が付与された部材として、新しいマーケットへ展開されることを大きく期待している。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

元々エンジニアリング寄りの宮内が、サイエンスを追及する研究者と交流でき、新しい光触媒の設計に際してより深化した考察や議論ができる環境を与えていただいた。まずは粉末系で界面での電子励起現象を解析し、更に、さきがけ研究を通じて統括・アドバイザーの助言により、薄膜系で作用機構を検証した意義は大きい。CuO/TiO₂ 界面でのバンドの屈曲など、今後明らかにするべき課題は残っているが、引き続き、さきがけ研究のコラボレーションを発展させ、より深い考察をおこない、より Universal な材料設計指針を提案したい。また、本研究で見出した界面での光励起プロセスと多電子還元プロセスは、環境浄化用光触媒の設計のみならず、エネルギー製造型の水分解や CO₂ 還元といった人工光合成の反応にも有用であることが期待できる。

本研究成果の社会貢献として、開発した室内用光触媒が、粉末・コーティング液製造メーカーに採用していただき、既にパイロットプラントが確立され、これらの素材をコートしたフィルムやガラス部材が上市されようとしている。現在、光触媒の国内市場規模は約 1000 億円程度であるが、今回室内照明で機能する光触媒を開発したことで、更なる市場規模の拡大が期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

ユビキタス元素からなる量子ドットを作製し、光変換材料への展開を狙った研究。具体的には、Cu²⁺の酸化物のナノ粒子を酸化チタンの表面に担持し、可視光応答性の付与に成功した。すなわち、可視光によってTiO₂の価電子帯から電子をCu²⁺へ励起し、生じたTiO₂の正孔で有機物の酸化を、Cu²⁺に移動した電子で酸素を還元することを実現した。この仮説をTiO₂単結晶基板上にCuO薄膜を堆積し、それをリソグラフィーでナノサイズのアレイ化し、これに可視光を照射する

ことでモデル化した。そして添加した銀イオンが光照射で金属銀の微粒子としてCuOのエッジに優先的に析出することによって仮説を実証している。従来の光触媒の可視光応答性の付与は、専らバルクのバンドギャップの調整の方向で研究がなされてきたが、ここで採用した異種界面での電荷移動吸収を利用したアプローチは、Fe³⁺系でも有効性が確かめられているように、作製が容易で、かつ、いろいろな系への拡張が可能という点で、応用上の意義が大きい。今後、この機構に関する学理を解明しつつ、光触媒活性を最大化できるシステムの構築に注力をして欲しい。その際にはここで採用した薄膜のヘテロエピと微細加工を組み合わせたとような、考えやすい実験モデルを設定するなどして、この分野に新しい機軸を持ち込んで欲しい。

本領域のメンバーとのコラボから始まった構想が、CRESTのPJIに採択されたようなので、これまでのアプローチからさらに発展させた発想で、研究をジャンプさせていただきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. M. Liu, X. Qiu, M. Miyauchi*, K. Hashimoto*, "Energy-level matching of Fe(III) ions grafted at surface and doped in bulk for efficient visible-light photocatalysts"; *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135,10064-10072. (2013年6月)
2. M. Liu, R. Inde, M. Nishikawa, X. Qiu, D. Atarashi, E. Sakai, Y. Nosaka, K. Hashimoto, M. Miyauchi*, "Enhanced Photoactivity with Nanocluster-Grafted Titanium Dioxide Photocatalysts"; *ACS Nano*, 2014, 8, 7229-7238. (2014年6月)
3. M. Liu, K. Sunada, K. Hashimoto, M. Miyauchi*, "Visible-light sensitive Cu(II)-TiO₂ with sustained anti-viral activity for efficient indoor environmental remediation"; *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 17312-17319. (2015年7月)
4. K. Osako, K. Matsuzaki, H. Hosono, G. Yin, D. Atarashi, E. Sakai, T. Susaki*, M. Miyauchi*, "Examination of interfacial charge transfer in photocatalysis using patterned CuO thin film deposited on TiO₂"; *APL Mater.*, 2015, 3, 104409-1-3. (2015年7月)
5. M. Miyauchi*, Y. Shiga, N. Srinivasan, D. Atarashi, E. Sakai, "Ubiquitous Quantum Dot-sensitized Nanoporous Film for Hydrogen Production under Visible-light Irradiation"; *Mater. Chem. Phys.*, 2015, 160, 383-388. (2015年5月)

(2) 特許出願

研究期間累積件数:1件

発明者: 宮内 雅浩、橋本 和仁、邱 曉清、砂田 香矢乃、黒田 靖、細木 康弘、李 定、下平 祥貴

発明の名称: 銅化合物担持酸化チタン光触媒及びその製造方法

出願人: 昭和電工株式会社

出願日: 2012/6/22

公報番号: 特許第 5129897 号



(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)

1. 学会発表: 宮内雅浩、S. Nagarajan、第14回光触媒討論会、「量子ドット電極による無バイアス条件での安定な水素生成」、2014/7/8 (招待講演、国内)
2. 学会発表: 宮内雅浩、第21回光触媒シンポジウム、「環境浄化型可視光応答光触媒の開発」、2014/12/12 (招待講演、国内)
3. 学会発表: K. Osako, K. Matsuzaki, H. Hosono, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, STAC-9 & TOEO-9, "Interfacial Excitation between Two Semiconductors in Patterned CuO Thin Film Grown on Rutile TiO₂ by Pulsed Laser Deposition", 2015/10/19 (国際)
4. 学会発表: 志賀祐寛, S. Nagarajan, 新大軌, 坂井悦郎, 宮内雅浩、日本セラミックス協会 2015 年年会、「ユビキタス元素を用いた硫化物による光触媒の開発」、2015/3/19 (国内)
5. 学会発表: 宮内雅浩、ウプサラ大・東工大合同シンポジウム, "Visible-light-sensitive photocatalyst for indoor use", 2015/11/17 (招待講演、国際)