

研究報告書

「ナノ粒子の高次空間制御による高効率光エネルギー変換系の創製」

研究タイプ: 通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 立川 貴士

1. 研究のねらい

太陽光エネルギー技術の多くは、実用化へ向け、より一層の高効率化が望まれている。そのような中、次世代エネルギーである水素の生成や環境汚染物質の除去を目的とした半導体光触媒の開発では、従来のナノ粒子分散系から、より機能的に集積化された系への展開が注目されている。一方、これらの構造体に本質的に存在する空間空隙は、半導体への光照射によって生じる電荷とバルク相から移動してくる分子やイオンが出会い、反応が起こる舞台であるが、高効率な光エネルギー変換につながる空間空隙の制御指針は未だ得られていない。

メソ結晶は、ナノメートルサイズの微粒子が三次元的に規則正しく配列した結晶性の超構造体であり、粒子間空隙に由来する細孔構造を有している。メソ結晶の優れた分子吸着能と電荷輸送能は、通常ナノ粒子凝集系でみられる界面の不整合や表面積の低下等の問題点を克服することができるため、光触媒や太陽電池などの光エネルギー変換系をはじめ、既存の触媒、センサー、電極等の性能を大きく向上できると期待される。さらに、メソ結晶の有する細孔空間を精密に構造制御することで新たな機能性や反応の選択性を付与することができれば、従来のメソ結晶の概念を超えた革新的材料の創製にも繋がる。

本研究では、金属酸化物メソ結晶を基盤材料とする高効率光エネルギー変換系を創製することを目標とする。まず、様々な組成や形状を有するメソ結晶を合成し、その結晶形成機構を実験的に明らかにする。特に、メソ結晶を構成するナノ結晶の構造が光生成電荷の電位と空間分布に影響することなどを利用して、酸化還元反応選択的なメソ結晶の開発を目指す。また、個々の結晶で起こる不均一界面反応過程を、時間分解分光法や最先端の顕微分光イメージング法によって直接観測することで、電荷キャリアや分子の拡散過程や反応ダイナミクスを明らかにする。実験から得られるメソ結晶の構造と機能の関連性は、本研究領域の戦略目標でもある革新的なエネルギー変換系の構築に向けて明確な設計指針を与えるものである。さらに、メソ結晶の構造的特徴を最大限に生かし、異種ナノ材料との複合化を行うことで、従来のナノ粒子系を凌駕する高効率光エネルギー変換系を構築する。以上のように、本研究では、メソ結晶の応用可能性を飛躍的に広げ、グリーンイノベーションにつながる新しい学術的・技術的基盤を世界にさきがけて確立する。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究計画は、研究テーマA、B、Cから構成されている。研究テーマAでは、新規メソ結晶の開発を行い、研究テーマBでは、その機能性を分光学的手法によって明らかにする。得られた知見を元に、研究テーマCでは、メソ結晶と異種ナノ材料の複合化を行う。3つのテーマを有機的に結び付けることで、目標である高効率光エネルギー変換系の創製を達成する。以

下、各テーマの概要を説明する。

研究テーマA「金属酸化物メソ結晶の新規合成と結晶成長機構の解明」として、世界初となる2成分金属酸化物メソ結晶など新規メソ結晶の開発と形成機構の解明を行った。TiO₂メソ結晶のモルフォロジー制御や構成粒子のサイズ制御から、酸化還元を選択性を向上させることに成功した。

研究テーマB「金属酸化物メソ結晶の新規合成と結晶成長機構の解明」として、世界最高水準の性能を有する顕微分光イメージングシステムを構築し、光エネルギー変換反応の単一分子・単一粒子観測を行った。特に、世界で初めての例となる光触媒による水の酸化分解反応のその場観測や単一欠陥レベルでの発光観測を行った。

研究テーマC「金属酸化物メソ結晶と他の機能性材料との複合化」として、TiO₂メソ結晶と酸化還元助触媒、プラズモニック金属ナノ粒子、二次元シート材料などとの複合化を図り、従来のナノ粒子系の性能を大きく超える光触媒材料を開発することに成功した。

(2) 詳細

研究テーマA「金属酸化物メソ結晶の新規合成と結晶成長機構の解明」

A-1. 2成分金属酸化物メソ結晶の合成と電荷分離過程の観測

2つの異なる金属酸化物からなる2成分メソ結晶を世界ではじめて合成した(図1)。メソ結晶の形成過程を明らかにするため、中間体の単離ならびに電子顕微鏡による構造解析を行った。また、ZnO-CuO₂成分メソ結晶のフェムト秒時間分解拡散反射測定や発光顕微鏡観測により、異種粒子間の高効率な界面電荷移動を実証することに成功した(研究成果(1)-1)。

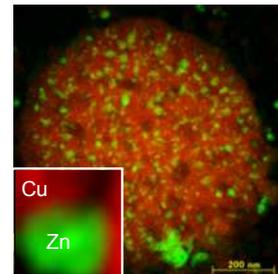


図1. ZnO-CuO₂成分メソ結晶のSTEM-EDX像。

A-2. TiO₂メソ結晶のモルフォロジー制御と反応選択的触媒反応への応用

反応溶液に添加するNH₄Fの量を変えることで、TiO₂メソ結晶のモルフォロジー、すなわちメソ孔を形成するナノ結晶の{101}面と{001}面の比率を制御できることを見出した。有機分子の酸化分解や光水素発生の実験からメソ結晶の光触媒活性を評価した結果、酸化反応では{001}面の比率が高いほど反応速度が大きく、還元反応では{001}面の比率が低いほど水素の生成速度が大きくなることがわかった(図2)。これは、メソ結晶を形成するナノ結晶の構造を制御することで、オンデマンドな反応空間を形成できることを示している。

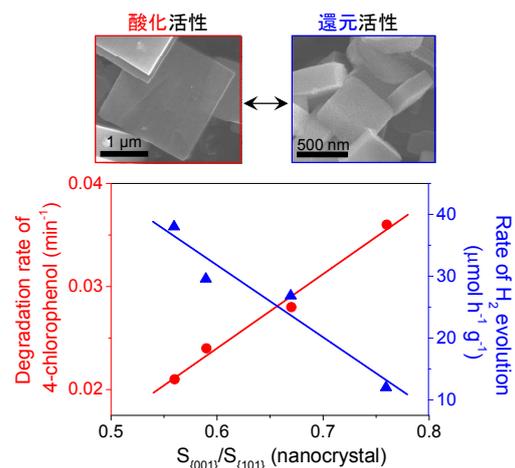


図2. TiO₂メソ結晶空間制御による反応選択性の向上。

A-3. TiO₂メソ結晶の形成機構の観測

TiO₂メソ結晶の形成機構、特にNH₄TiO₃からTiO₂へのトポタクティック転移過程を明らか

にするため、温度可変透過型電子顕微鏡(TEM)および粉末 X 線回折(XRD)による in-situ 観測の結果、中間相として TiOF_2 が形成され、その後 500 °Cでの焼結により F 原子が TiO_2 にドーピングされることがわかった。この F ドープ TiO_2 メソ結晶の色は淡い黄色で、可視光照射下において水溶液から水素ガスを生成できる。さらに、X 線光電子分光(XPS)および時間分解拡散反射測定から、F ドーピングによって結晶内部に電子伝導性を向上させる Ti^{3+} が生じ、電荷分離効率が增加することが示唆された(研究成果(1)–5)。今後、ナノ粒子間の空隙に Ti^{3+} を含む TiO_2 層を形成させることで、光触媒活性の更なる向上が期待できる。

A-4. エピタキシャル成長によるペロブスカイト酸化物メソ結晶の合成と光触媒への応用

メソ結晶細孔を反応場とし、ナノ結晶の配向を揃えたまま、結晶の組成と形状を変化させる新規メソ結晶合成法であるトポタクティックエピタキシーを開発した。例として、 TiO_2 から SrTiO_3 へのトポタクティックエピタキシー合成に成功した。紫外光照射後の水素ガス生成量を定量化することで光触媒活性を評価した結果、 SrTiO_3 メソ結晶の水素生成速度は、市販の SrTiO_3 ナノ結晶と比べ、2倍以上大きいことがわかった。また、助触媒を担持することで、水の完全光分解を達成した。

研究テーマB 「界面反応の単一分子・単一粒子観測と反応機構の解明」

B-1. 単一分子・単一粒子分光イメージングシステムの開発と応用

世界最高水準の時間および空間分解能を有する単一分子・単一粒子分光イメージングシステムを構築した。本システムを用い、次世代太陽電池として最も注目されている有機-無機ペロブスカイトナノ粒子の単一粒子発光観測を行い、電荷キャリアの表面捕捉ダイナミクスを明らかにした。また、 SrTiO_3 メソ結晶の発光イメージング観測から、表面に存在するサイズの大きな結晶やクラックの部分など、構造にみだれがある場所で、メソ結晶内部を拡散する電荷が捕捉されやすいことを見出した。これは、電荷を高効率に輸送するメソ結晶内部と化学反応を引き起こす反応サイトを空間的に分離することの有用性を示している。さらに、個々の欠陥準位からの発光を単一欠陥レベルで分光観測することに成功した。

B-2. 単一粒子電気化学分光イメージングシステムの開発と応用

高効率な酸素生成光触媒として注目されている BiVO_4 結晶に着目し、電荷キャリアの捕捉過程や光触媒反応ダイナミクスにおける結晶面依存性について研究を行った。発光強度に対するバイアス電圧依存性の実験から、電子は結晶全体にほぼ均一に分布するのに対し、正孔は結晶側面の{110}面に優先的に捕捉されることがわかった。さらに、捕捉された正孔は約 0.6 秒の時定数で失活することがわかった。この時定数は BiVO_4 による水の酸化反応の時定数とほぼ一致することから、得られた知見は、今後、光分解反応の機構を解明する手がかりになると期待される(研究成果(3)–2)。

研究テーマC 「金属酸化物メソ結晶と他の機能性材料との複合化」

C-1. 貴金属ナノ粒子担持 TiO_2 メソ結晶における可視光光触媒活性の評価

金ナノ粒子をTiO₂メソ結晶上に修飾することで、可視光照射下で高活性なプラズモニック光触媒を開発した。特に有機物の光分解効率では、従来のナノ粒子光触媒と比べ、およそ20倍の活性向上がみられた(図3)。また、可視光照射による水素ガス生成においても良好な性能を示した。時間分解拡散反射測定によって金ナノ粒子から注入されたTiO₂電子を直接観測することで電荷分離寿命を決定し、光触媒反応との関連性を明らかにした(研究成果(1)-2、(3)-1、3、4、5)。

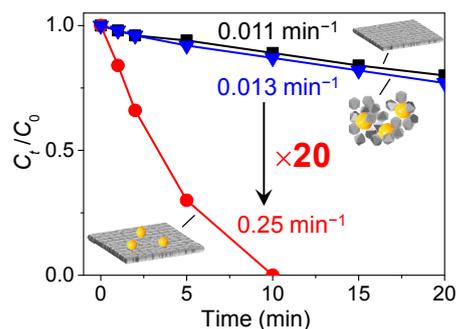


図3. 金ナノ粒子修飾TiO₂メソ結晶による有機色素の高効率光分解。

C-2. コバルト酸化物を担持した酸化反応活性化TiO₂メソ結晶の開発

TiO₂メソ結晶に酸素生成触媒として知られるコバルト酸化物(CoPi)を光担持した。CoPiを担持したTiO₂メソ結晶における光酸化反応過程を蛍光プローブによって単一結晶レベルで観測し、反応活性の空間分布や生成物の拡散過程に関する知見を得た(研究成果(1)-3)。本研究は研究テーマBとも関連する。

C-3. TiO₂メソ結晶-MoS₂複合体の合成と光触媒活性の評価

MoS₂は水素生成のための助触媒として近年注目されているナノシート材料である。本研究では、TiO₂メソ結晶とMoS₂ナノシートを複合化させることで、光水素生成を目的とした新たな光エネルギー変換系の構築を行った。TiO₂メソ結晶とMoS₂ナノシートの比率、焼結温度、超音波処理の有無、犠牲剤の濃度など構造や反応条件の最適化を行った結果、TiO₂メソ結晶系はP25 TiO₂ナノ粒子系と比べ、約4倍高い活性を示すことがわかった。また、破碎したTiO₂メソ結晶を用いて合成した複合体と比べた場合、6倍以上高い活性がみられた。これらの結果は、ナノ粒子を高次構造化することで酸化還元反応サイトが空間的に分離され、光触媒活性が大幅に向上したことを示している。時間分解拡散反射測定からもTiO₂からMoS₂ナノシートへの電子移動を世界で初めての観測し、ナノ粒子系と比べ長寿命の電荷分離状態が生成していることを実験的に証明した(研究成果(1)-4)。

3. 今後の展開

TiO₂メソ結晶をはじめとする本研究で開発した金属酸化物メソ結晶は、光触媒や太陽電池などの光エネルギー関連分野や2次電池などへの応用が期待される。今後は、本研究で開発したメソ結晶の応用はもちろんのこと、最先端の研究で開発されている新規物質とメソ結晶構造との適合性を検討し、新たな材料開発を進める必要がある。基礎的には、界面と空間にまたがる反応場を統一的に理解するため、メソ結晶の有する空間空隙の構造と諸物性をサブナノメートルスケールで計測することに挑戦していきたい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、新規に合成したメソ結晶材料を応用することで、光触媒をはじめとする光エネルギー変換系の高効率化を行った。特に、従来のナノ粒子系と比べ、一桁以上高い光エネルギー変換効率を有するメソ結晶複合体の開発に成功するなど、当初想定した研究目標をほぼ達成した。また、ナノ結晶の形状をナノスケールで制御することで、メソ結晶空間に酸化還元反応の選択性を付与できることを実証し、領域目標である超空間制御につながる成果を得た。環境・エネルギー問題の解決に貢献する光エネルギー変換反応の高効率化において、空間・空隙の役割や応用可能性が明確になったため、今後は、これらを原子および分子スケールで理解し、制御するための発展的研究に挑戦していく。研究の進め方に関しては、新任地での研究室立ち上げのため、実験設備、特に顕微鏡のセットアップに時間と研究費を要したが、世界と競争できる研究環境も整い、光エネルギー変換反応の機構解明につながる有意義なデータを数多く得ることができた。研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果については、国際学術誌での論文発表や学会での講演によりアピールできた。今後、プレスリリースなどを積極的に活用することで波及効果を高めるとともに、関連企業との共同研究や共同開発をより一層推進していく。

(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)

反応空間のデザインという課題に対して、組成の拡張、機能と構造の対応、反応の追跡、さらに、他の材料との複合化に関する検討も進み、着実に成果を上げ研究の幅も広がったように思います。「メソ結晶の空間」に由来した驚くべきサイエンスの構築に至れば更に大きな展開が期待できます。メソ結晶でなければならぬ必然性、その原理・原則、考察をさらに深耕し、「研究者のメソ結晶の世界」を確立していくことを期待しています。

神戸大での研究環境立ち上げのために時間と労力を費やしたこともあり、難しい面もありましたが、物質の構造(結晶、局所)、組成などを精密に解析する上で、更なる共同研究推進を期待します。また、情報発信の場を積極的に作り出し、広くPRすることも大切です。メソ結晶の凄さを具体的にどのようにアピールしていくか、プレゼンスキルも重要です。高度な解析技術を有しているので、反応場の設計に関する成果をアピールすることも良いと思います。

酸化チタンメソ結晶と金とのハイブリッドからなる高活性光触媒能の開発など、高性能な触媒材料を開発しており、産業上の応用に向けた展開が期待できます。さらにメソ結晶の構造的な特徴と表面活性との関係が明瞭になると、新規触媒設計に役立つことが期待できます。企業との連携、特許出願についても積極的に取り組むことが望まれます。

研究室を立ち上げ、成果を出す力が十分についてきたと感じられ、飛躍したという印象を持っていますが、従来の研究のルールからもっとはみ出して研究対象を見るなど、これからの自分の研究スタイルを確立してオリジナリティの高い研究を展開することを期待します。加えて、得られたデータを深く考察し、効果的な研究戦略を立て実行することにより更なる飛躍が望めると思います。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Z. Bian, T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka, T. Majima. A Nanocomposite Superstructure of Metal Oxides with Effective Charge Transfer Interfaces. Nat. Commun., 2014, 5:3038, doi: 10.1038/ncomms4038.
2. Z. Bian, T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka, T. Majima. Au/TiO₂ Superstructure-Based Plasmonic Photocatalysts Exhibiting Efficient Charge Separation and Unprecedented Activity. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(1), 458-465.
3. T. Tachikawa, P. Zhang, Z. Bian, T. Majima. Efficient Charge Separation and Photooxidation on Cobalt Phosphate-Loaded TiO₂ Mesocrystal Superstructures. J. Mater. Chem. A, 2014, 2(10), 3381-3388.
4. P. Zhang, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima. Efficient Charge Separation on 3D Architectures of TiO₂ Mesocrystals Packed with a Chemically Exfoliated MoS₂ Shell in Synergetic Hydrogen Evolution. Chem. Commun., 2015, 51(33), 7187-7190.
5. P. Zhang, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima. In Situ Fluorine Doping of TiO₂ Superstructures for Efficient Visible-Light Driven Hydrogen Generation. ChemSusChem, 2016, 9(6), 617-623.

(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)

1. T. Tachikawa, T. Majima, "Development of Solid Photocatalysts Based on Mesocrystal Superstructures", XXVIth IUPAC Symposium on Photochemistry (Oral, April 4, 2016, Osaka)
2. T. Tachikawa, "Single-Molecule, Single-Particle Fluorescence Spectroscopy as a Tool for Investigating Heterogeneous Photocatalytic Reactions", International Symposium on Nanostructured Photocatalysts and Catalysts (Invited lecture, April 9, 2016, Osaka)
3. T. Tachikawa, "Development of mesocrystal superstructures as a versatile photocatalyst platform", 5th Annual Symposium of Forum on Low-dimensional Photo-functional Materials (Invited lecture, May 20, 2016, Tokyo)
4. T. Tachikawa, "Developments of titanium dioxide mesocrystals for heterogeneous photocatalysis", 2016 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (Invited lecture, December 24, 2016, Taipei, Taiwan)
5. Award for outstanding achievement and contribution to GREEN 2016 Invited Presentation (Asian Pacific Society for Materials Research) (December 24, 2016)