

ナノテクにより光触媒の性能を大幅に向上

—光触媒の応用先拡大に期待—

解禁日時：平成26年1月17日（金）17時

配布日時：平成26年1月17日（金）14時

独立行政法人物質・材料研究機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）高分子材料ユニット（ユニット長：一ノ瀬 泉）は、京都大学（総長：松本紘）化学研究所（所長：佐藤直樹）と共同研究で、ナノテクノロジーの光への利用で、可視光でも活性化できる光触媒材料¹⁾の開発に成功した。
2. 酸化チタン²⁾は、紫外光照射により水分解を起こすことが発見されて以来、光触媒として幅広い分野で応用研究が進められている。二酸化チタン光触媒は、有害ガス等の分解で実用化されているが、太陽光に含まれる紫外光が僅かなため、太陽光を利用した水分解への応用までは至っていない。可視光応答を良くするため、二酸化チタンの改良や、二酸化チタン以外の材料の研究が行われているが、いずれも性能は不十分であった。
3. 本研究では、二酸化チタン光触媒を、配列した金属ナノ粒子³⁾にナノメートル（10億分の1メートル）程度に近接させて固定し、金属ナノ粒子間の微小な間隙で生じる強い光の非線形性⁴⁾を利用した。これにより、太陽光の主成分である可視光を用いて、紫外光に相当する光励起を引き起こすことが可能となった。実際、染色色素の分解反応で調べると、新たな光触媒の可視光照射時の反応速度が二酸化チタン単独の場合の6.5倍であることが分かった。
4. 今回の成果は、二酸化チタン触媒を、光電極システムの薄膜電極材として利用したり、あるいは適切な還元材料と組み合わせて利用したりすることで、水分解による水素製造や二酸化炭素の還元による燃料・資源の合成などへの応用を可能とするのみでなく、有害化学物質の分解・除去にも利用できる。これらにより、実用化が始まっている光触媒の応用先の拡大が期待される。
5. 本成果は、既に特許出願されており、Light: Science & Applications 誌のオンライン版で2014年1月17日午後5時（日本時間）に掲載される予定である。本研究は、文部科学省 科学研究費補助金 新学術領域「反応集積化の合成化学 革新的手法の開拓と有機物質創成への展開」（領域代表：京都大学工学研究科 吉田潤一教授、<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/syuuseki/index>）における公募研究「近接場増強型光化学反応の空間・時間集積化」（平成22～24年度）（研究代表者：三木 一司）の一環として行われたものである。

研究の背景

地球規模での持続可能な社会の構築には、化石エネルギーに代わるクリーンエネルギーである水素の製造技術の確立とその実用化、あるいは汚染した大気・水の浄化、有害化学物質の分解などに貢献できる環境浄化技術の確立が求められている。常温で光エネルギーのみを利用し、環境への負荷も少ない光触媒技術は、太陽エネルギーの水素エネルギーへの変換技術や環境問題解決の切り札として大変注目されている。特に光触媒を用いて水を直接分解し、水素燃料（貯蔵できるクリーンエネルギー）を製造するプロセスは、研究開発が活発に行われてきた。特に、1980年、二酸化チタンやチタン酸ストロンチウムなどの粉末光触媒により、紫外線照射下で水が完全分解できることが明らかになると、水を完全分解するための光触媒研究が世界中で活発化した。しかしながら、現在、幅広く研究されている二酸化チタン（ TiO_2 ）は、太陽光の4%程度を占める紫外線でしか光触媒反応を起こさない。光触媒技術を有効に活用するには、太陽光の約43%を占める可視光を効果的に利用できる高い可視光活性を持った触媒の開発が必要である。この可視光応答型光触媒材料を用い、環境低負荷型技術を駆使したシステムは、その市場規模が現在の数十倍になると予想されることから、その研究が基礎・応用を問わず国内外で活発に行われている。

その研究は、大きく二酸化チタンの改良研究と、二酸化チタン以外の可視光応答型光触媒材料の研究に分かれる。二酸化チタンの改良研究では、1980年代以降、紫外線も可視光も吸収する第二世代の素材として（1）ある種の色素を可視光吸収体として利用する色素増感法の研究や（2）遷移金属イオンや窒素、炭素、硫黄などの非金属イオンを二酸化チタンに添加し、電子構造を変えて可視光吸収能を最適化する元素添加法の研究、などが行われている。しかしながら、いずれも十分な性能は得られていないのが現状である。二酸化チタンとは全く異なる新しい可視光活性型の光触媒の開発には多くの努力が注がれ、多数の触媒が見出されているが、これらは可視光を利用しているとはいえ、その量子収率が概ね数%程度で、実用化を図るには性能が不十分であった。

研究成果の内容

今回、研究グループは、直径 36 ナノメートル（10 億分の 1 メートル）の金ナノ粒子を有機分子（アルカンチオール分子⁵⁾）で表面修飾した構造を用いることで導電性基板上に近接場光を用いたモデル光触媒構造を作製した。金ナノ粒子を透明電極材料である ITO 基板上に配列化させ、可視光照射で金ナノ粒子近傍に強い光（近接場光）を発生させる（図 1 左）。金ナノ粒子間の間隙には、光輝度が強いホットスポットと呼ばれる部分があり、集光したレーザー光と同様な非線型現象が生じるため、可視光の光子二個から紫外光に相当する光励起を起こすことが可能となる。この光励起は、二酸化チタンを光触媒として活性化させることが可能であり、ホットスポットと二酸化チタン光触媒を如何に近づけて固定するかが性能向上のポイントとなる。本研究では、疎水性と親水性の性質の異なる結合部位を有する界面活性剤分子⁶⁾、具体的には TMOS 分子⁷⁾を用いることで、触媒の固定化を実現できた（図 1 中央）。TMOS 分子は 1 ナノメートル程度の分子層を形成し、疎水性部位が金ナノ粒子表面に固定化され、親水性部位が二酸化チタンを結合する足場となる。本研究では、直径 3.5 ナノメートルの大きさの二酸化チタン微粒子を結合することで、二酸化チタン薄膜層を形成させた（図 1 右）。作製した新型光触媒は、光発生層になる金ナノ粒子層、金ナノ粒子と酸化チタン微粒子を繋ぐ結合層、光触媒になる酸化チタン微粒子層の 3 つの層から成る。

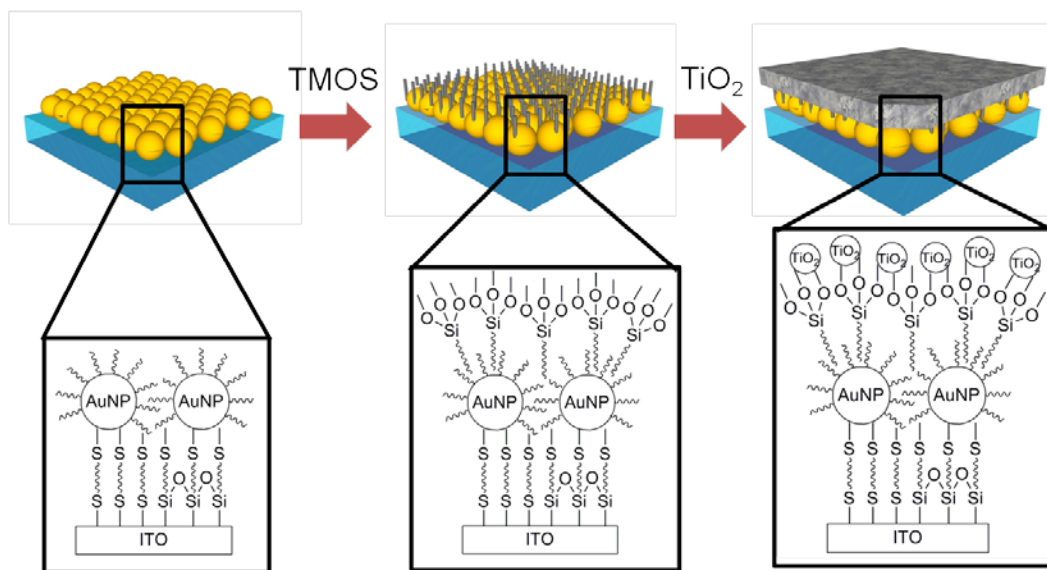


図1 新型光触媒の模式図

新型光触媒は3層構造になっている。(i) アルカンチオール分子で被覆された36ナノメートル（10億分の1メートル）の金ナノ粒子を平坦なITO基板上に配列させる。(ii) TMOS分子層を形成。TMOS分子の一方は疎水性で金ナノ粒子上に固定化され、他方は親水性で酸化チタンが結合することができる。TMOS分子層の厚さは1ナノメートル。(iii)最後に、酸化チタン微粒子層を形成。

今回実証した光触媒は、溶液中にコロイド状に分散して用いる均一触媒⁸⁾ではなく、取扱いが容易な基板上に固定して用いる不均一触媒⁸⁾であるため、貴金属を浪費しない。一平方センチメートルの試料の光触媒能を染色色素（メチレンブルー）の分解反応⁹⁾を用いて調べた。その結果、新型光触媒では、太陽光に近い広帯域可視光照射時の反応速度が二酸化チタン単独の場合の6.5倍であることが分かり、可視光応答型光触媒として優れた特性を持っていることが分かった（図2）。

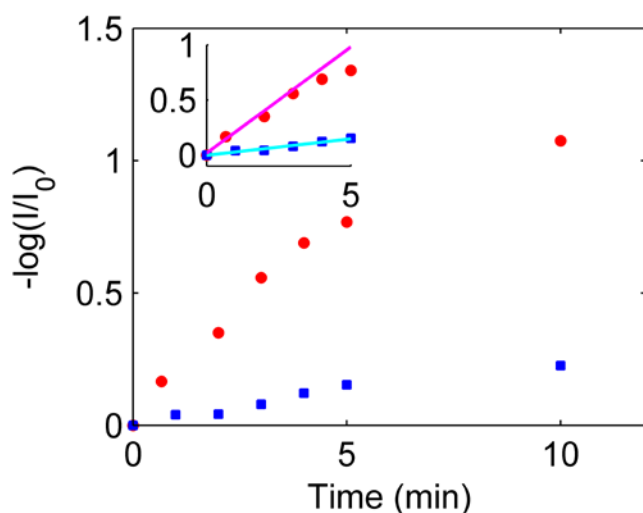


図2 新型光触媒の光触媒反応速度

新型光触媒(赤)、酸化チタン単体(青)上での染色色素（メチレンブルー）の分解反応速度の比較。照射光は何れも可視光（波長：422-750nm）。この分解反応は光触媒の性能判断として良く用いられる。左上の補助図で明らかなように、新型光触媒(赤)のメチレンブルーの分解反応速度は、酸化チタン単体(青)に

比べて6.5倍速い。つまり、可視光では新型光触媒の光触媒活性が酸化チタン単体に比べて優れていることを示している。

波及効果と今後の展開

今回の成果は、酸化チタン光触媒を、光電極システムの薄膜電極材として利用したり、あるいは適切な還元材料と組み合わせて利用したりすることで、水分解による水素製造や二酸化炭素の還元による燃料・資源の合成などへの応用を可能とするのみでなく、有害化学物質の分解・除去にも利用できる。これらにより、実用化が始まっている光触媒の応用先の拡大が期待される。今回は可視光を利用して酸化チタン光触媒が活性化できることを実証したものであり、次の段階では二つの電極を分離し、水素発生を実証する予定である。

<発表論文>

A visible light-driven plasmonic photocatalyst (可視光駆動型のプラズモニック光触媒), Francesca Pincella, Katsuhiro Isozaki, and Kazushi Miki, *Light: Science & Applications* 3, e133 (2014). 2014年1月17日午後5時(日本時間)オンライン掲載予定.

関連特許

1. 金属ナノ粒子配列構造体、その製造装置及びその製造方法 特願2012-512708(2011.3.3出願)(出願人 物質・材料研究機構)、米国へも出願中.
2. 近接場光源 2次元アレイ及びその製造方法、2次元アレイ型表面プラズモン共振器、太陽電池、光センサー及びバイオセンサー 特願2012-512706(2011.3.3出願)(出願人 物質・材料研究機構) 特許第5408576号(登録2013.11.15)、米国へも出願中.
3. 近接場光マイクロチャネル構造体及び近接場光マイクロリアクター 特願2012-512707(2011.3.3出願)(出願人 物質・材料研究機構)、米国へも出願中.

問い合わせ先:

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
独立行政法人物質・材料研究機構
企画部門広報室 TEL:029-859-2026

研究内容に関すること:

独立行政法人 物質・材料研究機構
高分子材料ユニット界面機能グループ グループリーダー
三木 一司 (みき かずし)
TEL: 029-860-4718
E-mail: miki.kazushi@nims.go.jp

京都大学
化学研究所附属元素科学国際研究センター 助教
磯崎勝弘 (いそざき かつひろ)
TEL: 0774-38-3184
E-mail: kisozaki@scl.kyoto-u.ac.jp

【用語解説】

1) 光触媒、光触媒材料

光吸収により励起され、酸化反応および還元反応を引き起こす触媒物質、及びその材料。有害物質の分解除去、殺菌、防汚などの他、水分解によって水素ガスの製造も可能。そのため、環境に優しい環境材料&エネルギー材料として期待されている。光触媒を用いた太陽エネルギー変換の最大の特徴は、システムの単純さと大面積化が容易な点であり、安価で単純な光触媒は太陽エネルギー利用のための有望な技術の1つである。現状での最大の問題点は効率が低いことである。

2) 二酸化チタン

最も代表的な光触媒材料。紫外線領域の光を照射して始めて光触媒反応を起こす。しかし、紫外線は太陽光に4%以下しか含まれず、その上、屋内光には殆ど含まれないために、全体としての効率は十分ではなく、その用途も限定されている。このため、太陽光のおおよそ半分、人工照明ではほぼ全量近くを占める可視光を有効に利用でき、効率も大幅に改善された可視光活性な光触媒が待ち望まれている。

3) ナノ粒子

物質をナノメートル（10億分の1メートル）程度の粒径の粒子にしたものである。比表面積が極めて大きいこと、量子サイズ効果によって特有の物性を示すことなど、一般的な大きさの固体（バルク）の材料とは異なることから、新材料として研究・利用が進められている。

4) 強い光の非線形性

数多くの光非線形性の中で、ここでは二光子吸収過程を想定している。これは通常、非常に低い確率で発生する現象だが、レーザー光を収束させるなどの方法によって光子密度の大きな電磁波を作ると、多数個の光子が同時に吸収される状態が観測できるようになる。エネルギーの低い光で、高い遷移エネルギーを作り出すことができるため、例えば通常紫外線によって生じるような励起を赤外線や可視光によって発生させることもできる。本研究では、レーザー光を用いず、金属ナノ粒子近傍に生じる近接場光（ナノテクノロジーによる特殊な光）を用いて、二光子吸収が達成された。

5) アルカンチオール分子

CH_2 が直線的に繋がった鎖状の分子の一端が水素原子、もう一端がチオール基（水素原子と硫黄原子）になったもの。この分子は金表面で自発的に高密度・高配向な分子膜を形成する。この分子膜は自己組織化単分子膜と呼ばれている。特殊な装置を必要とせず、チオール溶液中に基板を浸漬するだけで容易に単分子膜を構築できる。

6) 界面活性剤分子

界面とは、2つの性質の異なる物質の境界面のことである。例えば、洗濯中の洗濯機の中を考えると、水と空気の界面、水と汚れの界面、水と衣類の界面、汚れと衣類の界面、洗濯槽と水の界面、のように、たくさんの界面が存在している。界面活性剤とは、このような界面に働いて、界面の性質を変える物質のことである。水と油は、混じり合わないも

の代表のように言われている。界面活性剤は、この界面に働いて界面の性質を変え、水と油を混じり合わせることができる。界面活性剤分子は特徴的な形をしており、1つの分子の中に、水になじみやすい部分（親水基）と水になじみにくい部分（疎水基）があり、一般的にはマッチ棒の形の模型で示される。

7) TMOS 分子

界面活性剤分子の一種。トリメトキシオクチルシランは化学式が $C_8H_{18}Si(OCH_3)_3$ の化合物であり、英語名のTrimethoxy octylsilaneを略してTMOSと呼んでいる。親水基と疎水基があり、界面活性剤分子と同様の分子集合挙動を示す。

8) 均一触媒と不均一触媒

触媒は目的の反応によって多くの種類が開発されている。状態での分類としては、溶液に溶かして用いる均一系触媒と、固相のまま用いる不均一系触媒に分類される。例えば、洗剤に配合されているタンパク質を分解するための酵素は前者、過酸化水素水を酸素と水へ分解する二酸化マンガンは後者である。均一系触媒は有機合成で比較的多く用いられ、不均一系触媒は化学工業で用いられることが多い。

9) メチレンブルーの分解反応

メチレンブルーは有機物染料の一種である。光触媒での酸化によって、その分子構造が壊され、脱色される。メチレンブルーの分解反応は、染料の脱色反応である。