

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ 令和4年度秀でた利用成果

## 異種金属添加光触媒ヘマタイトメソ結晶の STEM 分析

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター 立川 貴士, 株式会社カネカ 戸澤 友和,  
株式会社カネカテクノロジー 丸山 秀夫  
名古屋大学未来材料・システム研究所 武藤 俊介



左から 立川 貴士 (神戸大学), 戸澤 友和 (株式会社カネカ), 丸山 秀夫 (株式会社カネカテクノロジー), 武藤 俊介 (名古屋大学)

### 1. はじめに

地球温暖化や異常気象などの環境問題が深刻化する現代において、温室効果ガスの排出量をゼロにする「脱炭素化」への取り組みが大きな課題となっている。そのような中、次世代エネルギー源として注目されている水素を、温室効果ガスである二酸化炭素を排出せずに、再生可能エネルギーである太陽光と地球上に豊富に存在する水から高効率に製造できる半導体光触媒の開発が望まれている [1][2]。また、水分解によって生成する酸素に代わり、有用な化成品を製造することができれば、より高付加価値な太陽光エネルギー変換システムの構築につながるだろう。

光触媒に光が照射されると、励起電子 ( $e^-$ ) と正孔 (電子が抜けた孔) ( $h^+$ ) が生成し、電子が水中の水素イオン ( $H^+$ ) を還元することで水素ガスが生成する。一方、正孔は水を酸化することで酸素ガスを生成する。しかし、太陽光を水素に変換する効率は実用化の目途とされる 10% に至っておらず、大幅な効率向上を実現する必要がある。効率を著しく低下させる要因のひとつは、半導体粒子内に生じた電子と正孔の再結合である。粒子表面に存在する格子欠陥が主な再結合サイトであると考えられているが、凝集した粒子間や粒子と集電体の接合界面でも不整合が生じやすく、電子の流れが滞るため、電荷再結合が起こりやすい。したがって、太陽光エネルギー変換効率を飛躍的に高めるため

には、光生成電荷の分離と輸送を支配する構造パラメータを幅広い空間スケールで抽出し、制御する必要がある。本稿では、これらの課題を克服する上で有効なメソ結晶技術について概説した後、太陽光水素製造システムへの応用を目指したヘマタイトメソ結晶光電極の研究開発について述べる。特に、産学共同研究をきっかけに、大学、企業の研究者・支援者が連携することで、効率向上の鍵となる光触媒の局所構造を高分解電子顕微鏡解析 (図 1) によって明らかにした例について紹介する。

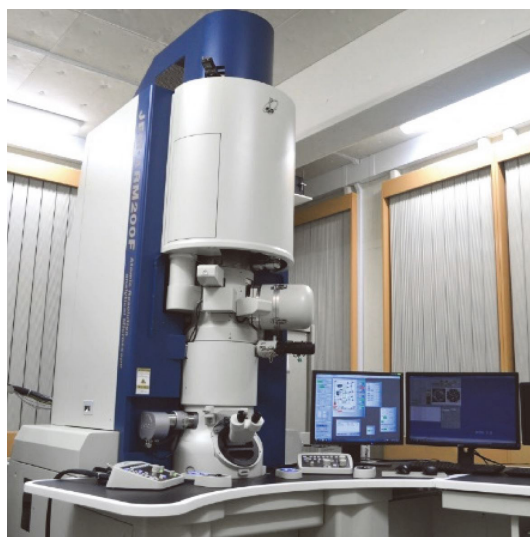


図 1 分析に用いた収差補正電子顕微鏡 (JEM-ARM 200F Cold)。



## 2. メソ結晶の特徴

メソ結晶とは、ナノメートルサイズの微粒子が配向を揃えて三次元的に集積化した多孔性高次構造体のことである [3][4]。このような構造体は貝殻やウニの棘など自然界にもみられ、自己組織力によるナノ粒子の集合過程に興味を持たれてきた。人工的に合成したメソ結晶は数百 nm から数マイクロメートル程度の粒子集合体となることが多く、粒子間空隙に由来する 2 ~ 50nm の細孔（メソ孔という）が存在する。これまでメソ結晶の多孔質構造を活かし、吸着材や蓄電池材料などへの応用を目指した研究開発が進められてきた。このような中、立川らは、前駆体結晶を焼結するトポタクティック転移反応によって種々の金属酸化物メソ結晶を簡便に合成する方法を確立し、光触媒分野への応用を開拓してきた [5][6][7][8]。例えば、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) メソ結晶は、従来のナノ粒子系と比べ、極めて高い電気伝導性と光触媒活性を示す [5]。また、 $\text{TiO}_2$  メソ結晶をテンプレートとするエピタキシャル成長によって得られるチタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) メソ結晶はナノ粒子系と比べ、紫外光照射下における励起電子の寿命が長く、光分解効率も 1 桁近く高い [8]。このように、メソ結晶技術によってナノ粒子の配向・配列を精密に制御することで、粒子間電荷移動の促進と再結合の抑制を達成し、変換効率を高めることができると期待される (図 2)。



## 3. ヘマタイトメソ結晶光電極の作製

光触媒材料としてのメソ結晶の有用性は示されたものの、 $\text{TiO}_2$  や  $\text{SrTiO}_3$  は可視光領域の光を吸収できず、太陽光の有効利用という点で課題があった。可視光を高効率に吸収できるメソ結晶光触媒を光電極化し、白金 (Pt) 対極

と組み合わせることで、酸素と水素の分離捕集が可能な光分解システムを構築できる。

赤錆としても知られるヘマタイト ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) は、安全・安価・安定 (pH3 以上) であるとともに、広域の可視光 (約 600nm 以下) を吸収できる半導体である [9]。光吸収特性から算出される太陽光エネルギー変換効率の理論上限値は 16% (光電流密度  $13\text{mA}/\text{cm}^2$ ) に達する。一方、ヘマタイト中に生成した電荷は移動度が低いため、固液界面や集電体に到達する前に再結合してしまうという欠点があった。

そこで立川らは、メソ結晶技術を応用し、高効率なヘマタイトメソ結晶光電極の開発に取り組んだ [10][11][12]。ヘマタイトメソ結晶の合成には、前駆体塩の種類や反応条件を変えることでナノ粒子のサイズや形状を制御できるソルボサーマル法が有用である。鉄イオン等を含む溶液を耐圧容器に入れ、高温高压下で処理することで、一段階で形状の揃ったヘマタイトメソ結晶を得ることができる。また、反応溶液中にチタンイオン ( $\text{Ti}^{4+}$ ) などの異種金属イオンを添加し、同条件でメソ結晶を合成することで、異種金属添加ヘマタイトメソ結晶を合成した。次にメソ結晶の分散液を導電性ガラス (フッ素ドープ酸化スズ (FTO) を被覆したガラス板) 上にスピコートし、 $700^\circ\text{C}$  で焼結することでヘマタイトメソ結晶光電極を作製した。

図 3 (a) は焼結処理を行う前の Ti 添加 (8.5mol%) ヘマタイトメソ結晶の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像であり、直径が 30nm 程度のナノ粒子が集積している様子が確認できる。断面走査型電子顕微鏡 (SEM) 像 (図 3 (b)) からは、円盤状のメソ結晶が互いに重なって  $1.5\mu\text{m}$  程度の膜を形成しているとともに、生成ガスと電解液が流れる細孔ネットワークが存在していることがわかる。焼結後はナノ粒子同士が融着しているため、粒子間の境界は明確ではないが、メソ結晶表面には凹凸が見られ、内部にも細孔の存在が確認できる。

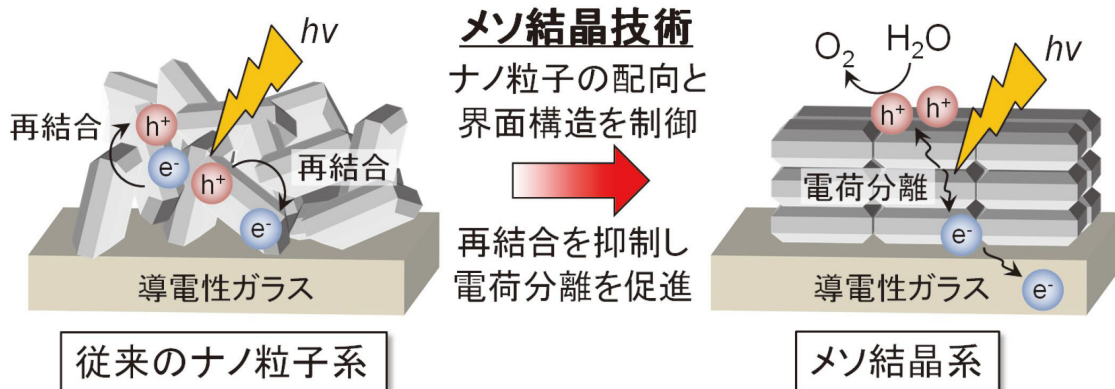


図 2 メソ結晶技術による電荷分離の高効率化。



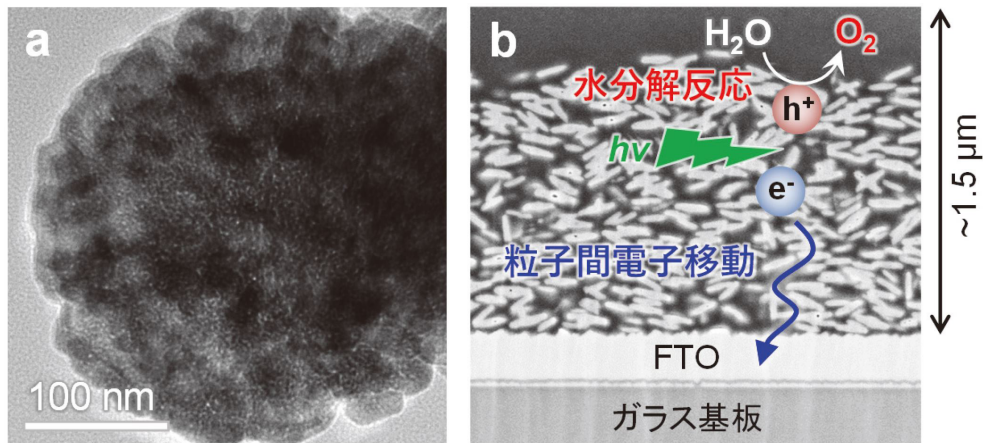


図3 (a) Ti添加ヘマタイトメソ結晶のTEM像と (b) メソ結晶積層膜の断面SEM像。

#### 4. 光分解性能

メソ結晶光電極を作用電極、Ptワイヤを対極、Ag/AgCl電極を参照電極とし、光分解特性を評価した。電解液にはNaHCO<sub>3</sub>水溶液(1.0M, pH=8.3)を用いた。100mW/cm<sup>2</sup>の擬似太陽光照射下、得られた電流密度-電圧曲線を図4(a)に示す[12]。可逆水素電極(RHE)に対し、1.23Vの電圧を印加した際の光電流密度は、ヘマタイトメソ結晶光電極(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)では0.37mA/cm<sup>2</sup>、Ti添加ヘマタイトメ

ソ結晶光電極(Ti-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)では0.83mA/cm<sup>2</sup>であった。反応生成物を分析したところ、Ptワイヤからは水素のみが生成していたが、光電極からは酸素に加え、微量の過酸化水素が生成していることがわかった。スズイオン(Sn<sup>2+</sup>)を添加した場合(Sn-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、電流密度は大きく減少したものの、光電流に対する過酸化水素の生成割合を示すファラデー効率は60%近くに達した(図4(b))。さらに興味深いことに、チタンとスズを添加する(SnTi-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)ことで、電流密度と過酸化水素の生成効率が共に大きく向上することがわかった(図4(c))。過酸化水素は消毒・漂白・

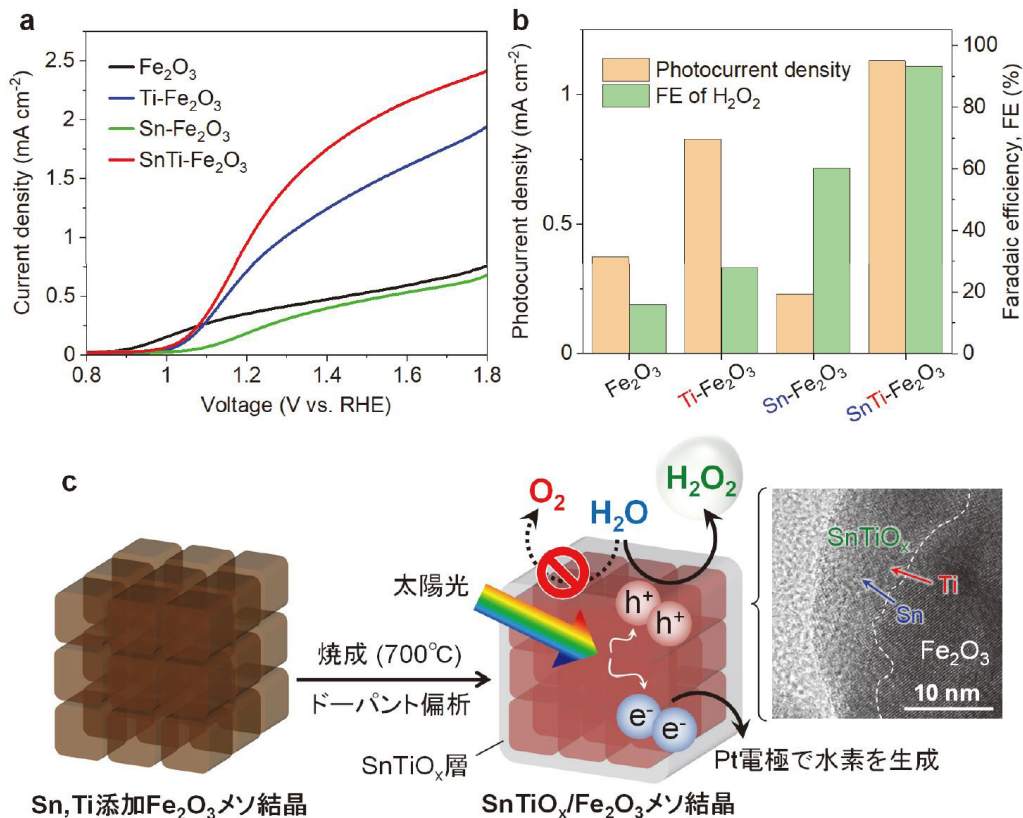


図4 (a) 電流密度-電圧曲線。(b) 1.23Vでの電流密度と過酸化水素生成のファラデー効率。(c) SnTi添加ヘマタイトメソ結晶光電極を用いた選択的水素・過酸化水素生成。

土壌改質などの目的で幅広く用いられている基幹化学品であり、より高付加価値な太陽光水素利活用システムの開発につながる知見である。

## 5. 効率向上のメカニズム

メソ結晶の有用性を評価するうえで、効率向上のメカニズムを明らかにすることは極めて重要である。まず、光電極における重要な電気化学的特性である内部抵抗や電気容量を電気化学インピーダンス測定によって解析した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> メソ結晶では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ結晶と比べ、粒界抵抗が約5分の1にまで低下していたことから、メソ結晶化によって粒子同士の接合界面を整えることで粒子間電荷移動が促進されたといえる [10]。さらに、Mott-Schottky プロットにより電極の半導体特性を解析したところ、メソ結晶化によりドナー密度が著しく増大することがわかった [10]。

金属酸化物では、酸素空孔が生じることでドナー密度が増加することが知られている。そこで、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による電子エネルギー損失分光法 (EELS) によってメソ結晶の局所構造を詳細に分析した。スペクトルデータに埋もれた成分を分離・抽出する手法である多変

量解析 [13] を行ったところ、焼結後のヘマタイトメソ結晶で得られた Fe L<sub>2,3</sub> EELS スペクトルには、Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、表面 Fe<sup>3+</sup> の三つの成分が含まれていることがわかった (図 5 (a))。特に、Fe<sup>2+</sup> は結晶格子を形成している酸素原子が抜けることで生じる余剰電子が Fe<sup>3+</sup> に捕捉されることで生じるため、酸素空孔生成の間接的な証拠といえる。さらに、Fe 成分の空間分布から、Fe<sup>2+</sup> は表面やメソ孔よりむしろメソ結晶内部に存在していることが明らかになった (図 5 (b))。STEM-EELS 分析に加え、電子スピン共鳴法や X 線光電子分光法によるスペクトル測定からも、焼結による酸素空孔密度の増加が裏付けられた。決定的な証拠は得られていないが、メソ結晶に存在する多くの接合界面が欠陥形成に関係していると考えられる。実際にメソ結晶を構成する Ti 添加ヘマタイトナノ粒子のサイズを 5nm 程度まで小さくすることで、酸素空孔密度が飛躍的に増大した [11]。一般に、結晶表面の酸素欠陥は再結合中心となり、変換効率を低下させるが、界面酸素欠陥はメソ結晶内部に存在するため、再結合中心になりにくい可能性がある。

図 6 (a) に 700°C で加熱した Ti-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> メソ結晶について得られた高空間分解能元素マッピング像を示す。局所的な STEM-EELS 分析から、領域 1 (メソ結晶の外表面) は Ti と O を含み、Fe をほとんど含まないことがわかった (図

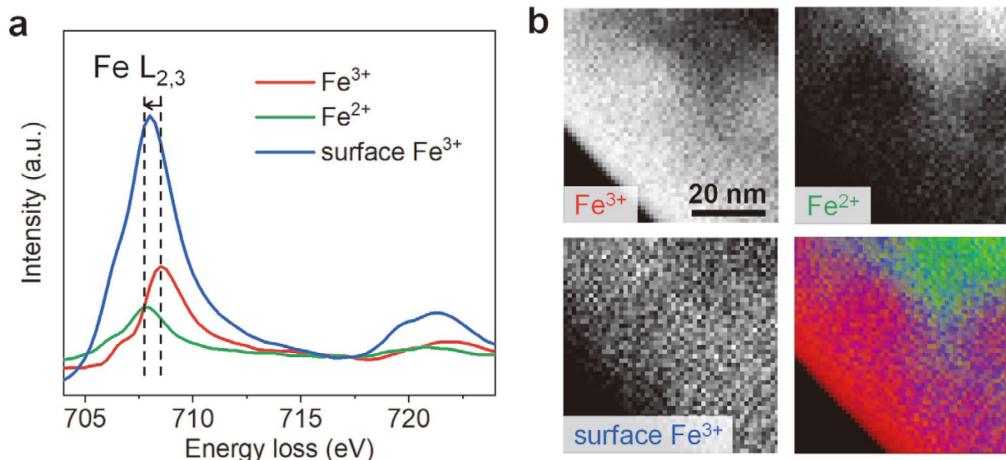


図 5 (a) 多変量解析から得られた Fe L<sub>2,3</sub> EELS スペクトル. (b) Fe 成分の空間分布マップおよび重ね合わせ像.

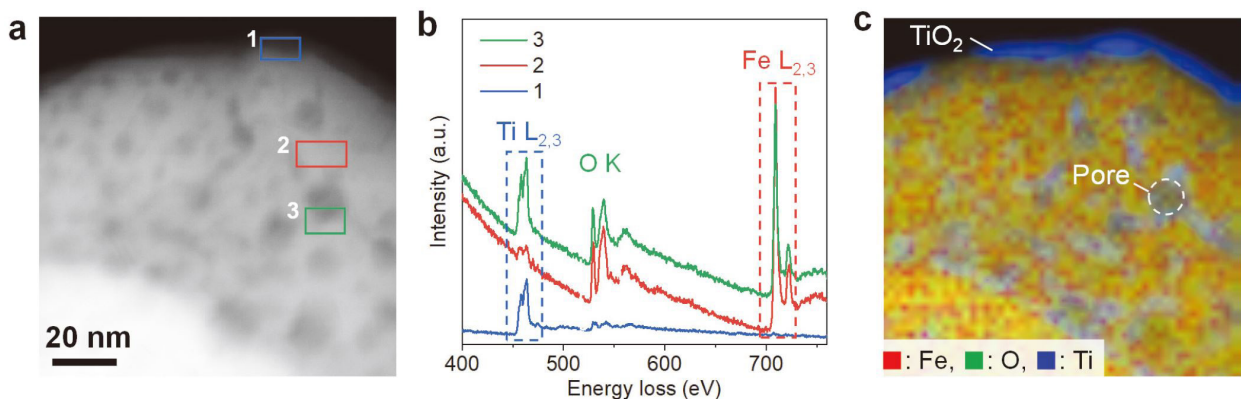


図 6 (a) 700°C で加熱した Ti 添加ヘマタイトメソ結晶の高角度環状暗視野 STEM 像。粒子上の暗い部分は細孔を示している。(b) EELS スペクトル。(c) Fe, O, Ti の空間分布マップ。



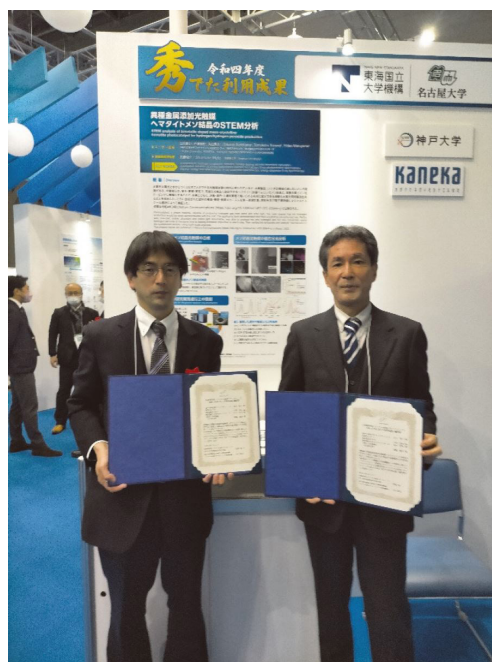
6 (b)). また、領域3 (メソ結晶の細孔部分) は、領域2 (メソ結晶の平坦な表面) と比べ、Tiの比率が高い。これらの結果は、Ti-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではメソ結晶表面にTiが酸化物として偏析していることを示唆している。メソ結晶表面の酸化物被膜の厚さは1~7nmである。粉末X線回折および高分解TEM観測から、被膜の結晶構造は主にルチル型TiO<sub>2</sub>であることも確認された。上述の電気化学インピーダンス測定では、Ti-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光電極における半導体-電解液界面および半導体-FTO界面の抵抗値が、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光電極と比べ、いずれも大きく低下していることがわかった。前者は電荷再結合中心となる表面欠陥がTiO<sub>2</sub>膜で覆われることで不活性化したことによる。後者はTiO<sub>2</sub>がバッファ層となることにより、ヘマタイトとFTOの電氣的な接合が向上したことによると解釈できる。ヘマタイトを核としてルチル型TiO<sub>2</sub>が成長した鉱物は天然にも存在しており、その外見から「太陽ルチル」とも呼ばれていることは運命めいたものを感じる。一方、過酸化水素を選択的に生成するSnTi-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>メソ結晶では、スズとチタンを含む複合酸化物(SnTiO<sub>x</sub>)が表面に形成され、助触媒としての役割を果たしていることが示唆された[12]。メソ結晶は内部に多くの粒界を有しているにもかかわらず、ドーパントイオンの大部分が加熱によって外表面まで拡散・偏析したことは驚くべきことであり、界面が精密に制御されているメソ結晶特有の現象といえる。

## 6. おわりに

メソ結晶技術により、これまで理想的な光触媒材料のひとつとして期待されていたものの、効率が伸び悩んでいたヘマタイト系光電極の光水分解特性を大きく改善することができた。メソ結晶光電極の極めて高い光水分解性能は、①メソ結晶化による粒子間電荷移動・分離の促進、②界面酸素空孔による導電性の向上、③表面酸化物被膜による再結合の抑制と助触媒効果が相乗的に作用した結果といえる。特に、欠陥を含めた原子レベルからマイクロメートルスケールにわたる階層的構造を精密に制御することの重要性が改めて認識された。メソ結晶自体の組成に加え、添加するドーパントの種類や濃度によって表面酸化物被膜の組成を制御することで、様々な触媒作用を付与できると期待される。今後は更なる効率向上はもちろん、メソ結晶の特徴を活かした光水分解セルやモジュールの開発も社会実装に向けた検討課題になるであろう。

## 7. 謝辞

本成果の一部は、科学技術振興機構(JST)研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)産学共同(育成型)「太陽光水素と有用化成品の同時製造を



令和4年度「秀でた利用成果」授賞会場で  
(左から 丸山 秀夫、武藤 俊介)

指した新規メソ結晶光触媒の開発」, 科学研究費助成事業 基盤研究(B)「高効率かつ高選択的な光触媒水分解のための基礎学理構築」, 株式会社カネカとの共同研究によって得られた。電子顕微鏡測定は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題とし、名古屋大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施された(JPMXP09A20NU0051)。断面SEM像は株式会社カネカテクノリサーチに取得していただいた。関係各位に厚く御礼を申し上げる。

## 参考文献

- [1] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253-278 (2009).
- [2] S. Chen, T. Takata, K. Domen, Particulate photocatalysts for overall water splitting, *Nat. Rev. Mater.* **2**, 17050 (2017).
- [3] H. Cölfen, M. Antonietti, Mesocrystals: Inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment. *Angew. Chem.Int. Ed.* **44**, 5576 – 5591 (2005).
- [4] T. Tachikawa, T. Majima, Metal oxide mesocrystals with tailored structures and properties for energy conversion and storage applications, *NPG Asia Materials* **6**, e100 (2014).
- [5] Z. Bian, T. Tachikawa, T. Majima, Superstructure of TiO<sub>2</sub> crystalline nanoparticles yields effective conduction pathways for photogenerated charges, *J. Phys. Chem.*

- Lett.* **3**, 1422-1427 (2012).
- [6] Z. Bian, T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka, T. Majima, A nanocomposite superstructure of metal oxides with effective charge transfer interfaces, *Nat. Commun.* **5**, 3038 (2014).
- [7] Z. Bian, T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka, T. Majima, Au/TiO<sub>2</sub> superstructure-based plasmonic photocatalysts exhibiting efficient charge separation and unprecedented activity, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 458-465 (2014).
- [8] P. Zhang, T. Ochi, M. Fujitsuka, Y. Kobori, T. Majima, T. Tachikawa, Topotactic epitaxy of SrTiO<sub>3</sub> mesocrystal superstructures with anisotropic construction for efficient overall water splitting, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 5299-5303 (2017).
- [9] S. Shen, S. A. Lindley, X. Chen, J. Z. Zhang, Hematite heterostructures for photoelectrochemical water splitting: Rational materials design and charge carrier dynamics, *Energy Environ. Sci.* **9**, 2744-2775 (2016).
- [10] Z. Zhang, I. Karimata, H. Nagashima, S. Muto, K. Ohara, K. Sugimoto, T. Tachikawa, Interfacial oxygen vacancies yielding long-lived holes in hematite mesocrystal-based photoanodes, *Nat. Commun.* **10**, 4832 (2019).
- [11] Z. Zhang, H. Nagashima, T. Tachikawa, Ultra-narrow depletion layers in hematite mesocrystal-based photoanode for boosting multihole water oxidation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 9047-9054 (2020).
- [12] Z. Zhang, T. Tsuchimochi, T. Ina, Y. Kumabe, S. Muto, K. Ohara, H. Yamada, S. L. Ten-no, T. Tachikawa, Binary dopant segregation enables hematite-based heterostructures for highly efficient solar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> synthesis, *Nat. Commun.* **13**, 1499 (2022).
- [13] S. Muto, M. Shiga, Application of machine learning techniques to electron microscopic/spectroscopic image data analysis. *Microscopy* **69**, 110-122 (2020).
- (神戸大学分子フォトサイエンス研究センター  
立川 貴士)



**【お問い合わせ】**

名古屋大学 次世代バイオマテリアル拠点

☎ 052-789-4664

E-mail [arim-support@nanobio.nagoya-u.ac.jp](mailto:arim-support@nanobio.nagoya-u.ac.jp)

ホームページ

[https://nls.mirai.nagoya-u.ac.jp/  
nextgenbiomater/](https://nls.mirai.nagoya-u.ac.jp/nextgenbiomater/)