

窒化チタンナノ構造を用いた光触媒の可視活性化

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点(MANA)

筑波大学大学院 数理物質科学研究科 物質・材料工学専攻 石井 智

1. 緒言

光照射により半導体では電荷生成が起き、光検出や太陽光発電、光触媒に至るまでさまざまな応用が進んでいる。しかし、半導体にはバンドギャップがあるため、線形光学の範囲においてバンドギャップ以下の光子エネルギーの光では電荷を励起できない。他方、金属にはバンドギャップがないため、金属は光子エネルギーの低い光(波長の長い光)でも励起電荷を生成できる。この特徴を利用することで太陽光の波長の長い光でも電荷励起が可能になり、金属を利用した太陽光発電や高効率の光触媒の研究が近年盛んに行われるようになってきた[1-4]。

さて、光電荷励起の研究に使われる金属は専ら金であることが多い。その理由は、化学的安定性に加えて、プラズモン共鳴を起こすためである。プラズモン共鳴によって局所電場が増大し、電荷生成量が増えるのだ。しかし、金は貴金属のため高価で、光吸収が狭帯域で太陽光を無駄なく吸収できないという問題点がある[5]。

我々は金の代替材料を探す中で、窒化チタン(TiN)が金と同様に光励起電荷を生成することを見出した[6]。TiNの光励起電荷生成の模式図を図1に示す。加えて、TiNは化学的安定性に優れた工業材料で、広帯域なプラズモン共鳴を励起できる[7, 8]。従って、光励起電荷発生できる材料としてTiNは金を代替できる可能性がある。このように、我々の研究によってTiNが太陽光の可視成分でも光励起電荷を生成できることは明らかになってきたが、実際の光触媒反応でTiNの光学活性を調べる研究はほとんど行われてこなかった。

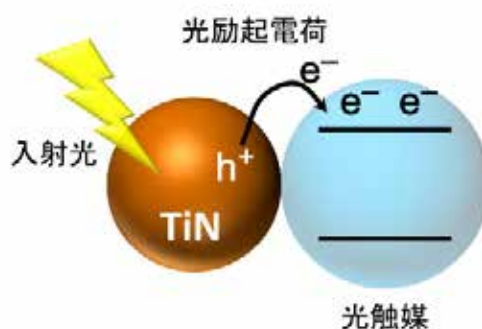


図1 TiN ナノ構造からの光励起電荷生成

そこで、本研究ではTiNナノ粒子を光触媒に担持させた試料を作製し、TiNナノ粒子によって光触媒の可視活性がどの程度向上するかを検証した。本報告書では、光触媒として窒化炭素(C₃N₄)と酸化チタンを使った結果を報告する[9]。なお、我々の取組みとは手法や試料構造が異なるものの、TiNナノ構造と酸化チタンの組合せによって可視域の光触媒反

応が増大するという報告は、他の研究グループから最近報告された[10, 11]。また、サブテーマとして TiN と同じく遷移金属窒化物に属する窒化ジルコニウム(ZrN)について、その光学特性を評価したのでそれについても報告する。

2. 使用した材料の特徴

2. 1. 遷移金属窒化物

従来の研究では、金ナノ構造を光触媒に担持させて光触媒に可視活性を持たせていた。他方、本研究では金の代わりに金属的な TiN を用いる。TiN は遷移金属窒化物の一つで、高いキャリア濃度を持つため表面プラズモンを励起でき、化学的にも安定である。また、光触媒応用のために光電荷を生成するためには、その材料が光を吸収する必要がある。金と TiN 光吸収効率を比較すると、TiN は広帯域なプラズモン共鳴を示すことから、広帯域に渡って強く光を吸収し、光励起電荷生成に適している。更に、TiN は金に比べて 3 桁近く安価であるため、TiN は価格面のメリットも併せ持つ。材料単価が安いことは、将来光触媒を大面積化する上で非常に有利に働く。

表 1 にまとめたように、TiN はプラズモン共鳴と化学的安定性において金と同等である[12]だけでなく、光吸収と価格において TiN は金より秀でた材料である。TiN ナノ構造を用いることで可視光の光触媒活性が向上することを実証できれば、光触媒研究の実用化に近づくことが予想され、太陽光エネルギーの効率的利用に貢献できる。

なお、ZrN も TiN とよく似た物性を持っているため、表 1 における金との比較は ZrN に対しても成り立つ。作製方法や成膜方法にも依存するが、ZrN は TiN より強いプラズモン共鳴を励起できることが知られているが、クラーク数は Ti のほうが Zr より低いいため多量に使用する場合は TiN の方が好ましい。

表 1 金と TiN の比較

金		窒化チタン(TiN)
○	プラズモン共鳴	○
○	化学的安定性	○
小	光吸収	大
高	価格	安

2. 2. 光触媒材料

C₃N₄はバンドギャップが約 2.7 eV の半導体であり、近年光触媒としての研究が盛んに行われている。その最大の特徴は金属元素を含まず、炭素と窒素しか含まないことである。

更に、尿素、メラミン、シアナミドなどの安価な薬品を熱化学重縮合するだけで基本的には合成することができるため、合成がしやすく安価にできることが魅力的である。窒化炭素自体の光触媒活性は既に多くの研究者によって評価されてきたが、バンドギャップが小さくないために、紫外光にしか活性を持たないことが知られている。

酸化チタンは、最も実用化の進んだ光触媒であり、数多くの研究がなされてきた。科学的に安定であり、触媒活性が高く、安価なことが利点である。他方、バンドギャップが 3eV 以上あるため、先述の C_3N_4 と同様に酸化チタン自体は紫外光にしか活性を持たない。

前項で ZrN を紹介した際には、 ZrN は金属的性質を持つことを前提としたが、 ZrN は不定比性を持つため、 Zr と N の比率を変えることで実は誘電体にもなり得る。ここで、金属的とは対象とする波長で誘電率が負、誘電体的とは対象とする波長で誘電率が正であることを指す。すなわち、 Zr と N だけを使いながら、金属的材料と誘電体的材料が得られるのだ。それら 2 つでヘテロ接合を形成すれば金属的な ZrN からの光誘起電荷を誘電体的な ZrN で捕集することが可能になる(TiN を金属的 ZrN に、 C_3N_4 を誘電体的 ZrN に置き換えることに対応する)。誘電体的な ZrN と金属的な ZrN の作り分けに伴う光学特性の評価は行われてこなかったため、将来の光触媒への応用を志向しつつ、2 種類の ZrN を作製してそれらの誘電率を評価した。

3. $TiN-C_3N_4$ を使った可視応答光触媒

3. 1. 試料作製

C_3N_4 は、閉じたアルミナ坩堝で尿素を 550 度 2 時間の加熱を行うことで得た。 C_3N_4 の触媒活性は過酸化水素水の発生によって徐々に低減することが知られているため、それを抑制するためにカーボンドット(C dots)を水熱合成法により作製した。 TiN ナノ粒子は熱プラズマ法によって作製されたものを用意した。 $TiN-C_3N_4-C$ dots を合成する際は、尿素と TiN ナノ粒子と全てアルミナの坩堝に入れて 550 度で 2 時間加熱した。 $TiN-C_3N_4-C$ dots の比較として、 TiN ナノ粒子を同量の金ナノ粒子に置き換えた試料($Au-C_3N_4-C$ dots)も作製した。金ナノ粒子は文献[13]を参照して合成したものである。

3. 2. 結果と考察

作製した $TiN-C_3N_4-C$ dots に対して、透過電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分析による元素マッピングを図 2 に示す。炭素、窒素、チタンが偏りなく分布していることがわかる。このことから試料は均一に合成できていると考えられる。

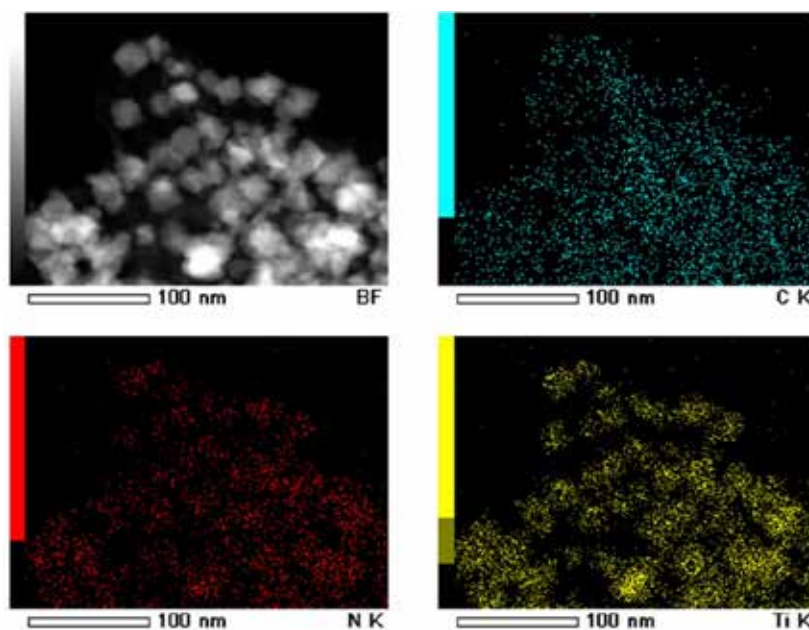


図2 透過電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型X線分析によるTiN-C₃N₄-C dotsの元素マッピング (文献[9]より転載)

図3に紫外可視分光光度計で測定した各試料の吸光度を示す。この図から、C dotsの添加は光吸収にあまり影響を与えないが、TiN ナノ粒子や金ナノ粒子を添加することで光吸収が増大していることがわかる。また両者を比較するとTiNのほうがその効果がより大きく、個々の材料の光吸収効率に対応している。

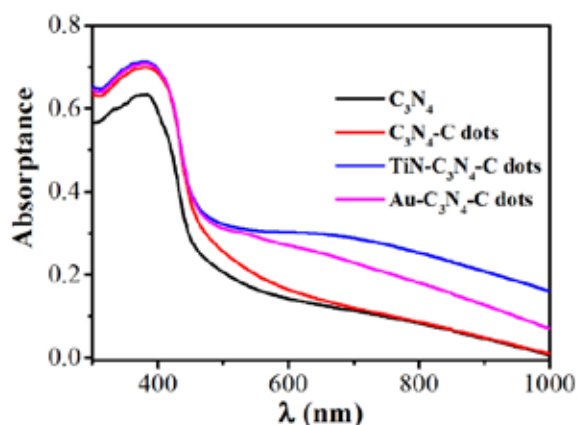


図3 吸光度の波長依存性 (文献[9]より転載)

得られた粉末状の試料(C₃N₄、C₃N₄-C dots、TiN-C₃N₄-C dots、Au-C₃N₄-C dots)は、それぞれナフィオンと混合し、ITO ガラス表面に塗布して光電気化学測定を行う際の電極とした。光電気化学測定の対極にはプラチナ電極を使用し、電解液には0.5 Mの硫酸ナトリ

ウム水溶液を用いた。測定の模式図を図 4(a)に示す。

波長可変光源を測定に用いることで光触媒反応の波長依存性を評価し、光誘起電流密度を図 4(b)に示す。その結果、まず C_3N_4 に C dots を添加することで光誘起電流密度が増加し、TiN ナノ粒子が加わる(TiN- C_3N_4 -C dots)ことで更なる増加が見られた。興味深いことに、金ナノ粒子を含んだ Au- C_3N_4 -C dots は C_3N_4 -C dots よりは大きな光誘起電流密度が得られているものの、TiN- C_3N_4 -C dots より小さい。このことから、 C_3N_4 の光触媒活性を向上する上で、TiN の方が従来使われてきた金より効率がよいことがわかる。その理由として、先述のように TiN の方が金より光吸収が大きく(図 3 参照)、仕事関数が小さいため、より多くの光誘起電荷が C_3N_4 に注入されたことが考えられる。TiN の方が金より光誘起電荷の発生効率が高いことは研究者の過去の論文[6]や文献[11]の結果とも一致する。

図 4(c)には、図 4(b)から計算した Incident Photon to Current Efficiency (IPCE)を示す。この図から、今回最も活性の高かった TiN- C_3N_4 -C dots でさえも可視域 0.01%台と低いことがわかる。そのため、電極を薄く作製など電極自体の改良に加え、ナノ構造の採用による光学共鳴効果の利用などによって、光励起電荷が光触媒反応により生かされるようにしていくことで、効率が向上することが期待される。

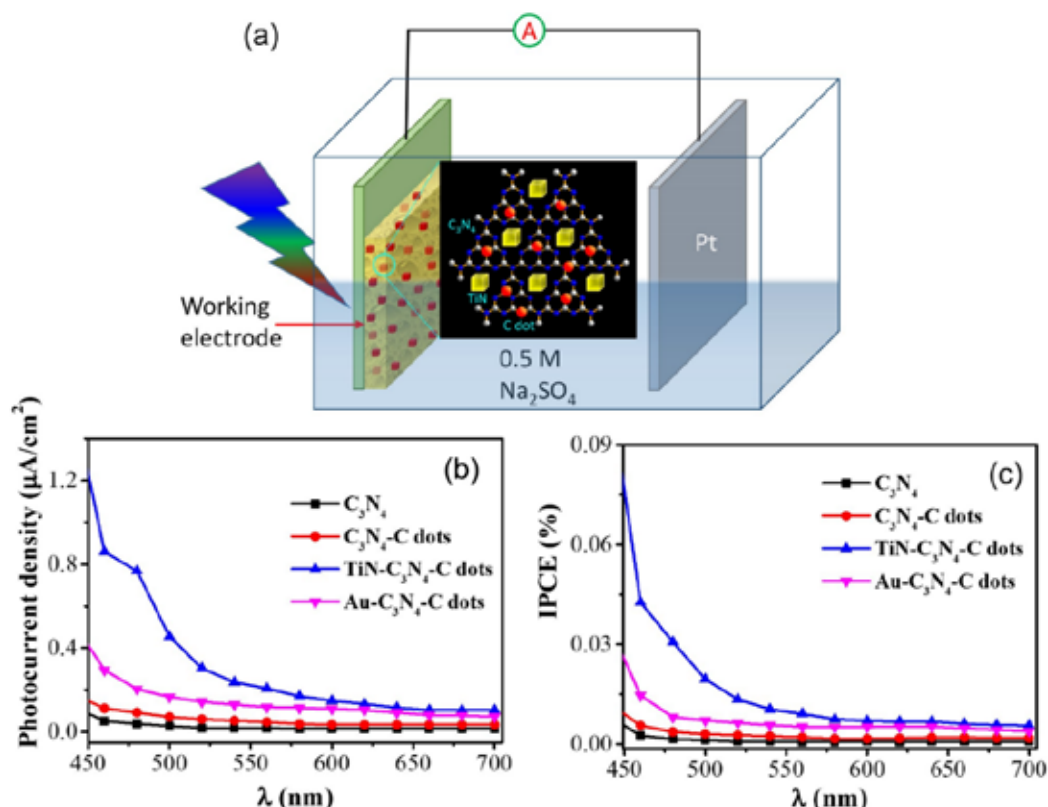


図 4 (a) TiN と C_3N_4 を電極に使った光電気化学実験の模式図、各試料の(b)光誘起電流密度と(c)IPCE の波長依存性 (文献[9]より転載)

4. TiN と酸化チタンを使った可視応答光触媒

4. 1. 実験

TiN ナノ粒子と酸化チタンとのコアシェル構造を作製するにあたり、TiN ナノ粒子は日清エンジニアリングで熱プラズマ法によって合成されたものを用いた。酸化チタンは、可視応答性を高めるためにクロミウムを添加したクロミウムドープの酸化チタンのゾルを準備した。ゾルは、硝酸クロミウムと $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ と硝酸とエタノールを混合したものである。コアシェル構造を得るには TiN ナノ粒子をゾルに添加して焼成すれば良いが、TiN ナノ粒子をそのままゾルに添加すると、焼成中に TiN が酸化して酸化チタンになってしまう。そのため、TiN ナノ粒子表面に APTES 処理を施すことで、TiN ナノ粒子表面に約 2nm のシリカ層を形成した。こうすることで、TiN ナノ粒子をゾルと混ぜて 400 度で 4 時間焼成しても TiN ナノ粒子が酸化されることはない。合成したコアシェル構造の模式図を図 5(a)に、高分解能透過電子顕微鏡の画像を図 5(b)と図 5(c)に示す。電子顕微鏡像から、シリカ層が TiN ナノ粒子表面を覆ってその外側に酸化チタン層があることが分かる。なお、TiN の光触媒での効果を明らかにするために、クロミウムのない酸化チタンと、クロミウムがドープされた酸化チタンも合成した。

光触媒活性を評価する実験では、作製した 3 種類の試料をそれぞれ約 $10\mu\text{M}$ のメチレンブルーの水溶液に入れて、溶液の吸光度を分光光度計で測定することで、色素の退色を評価した。

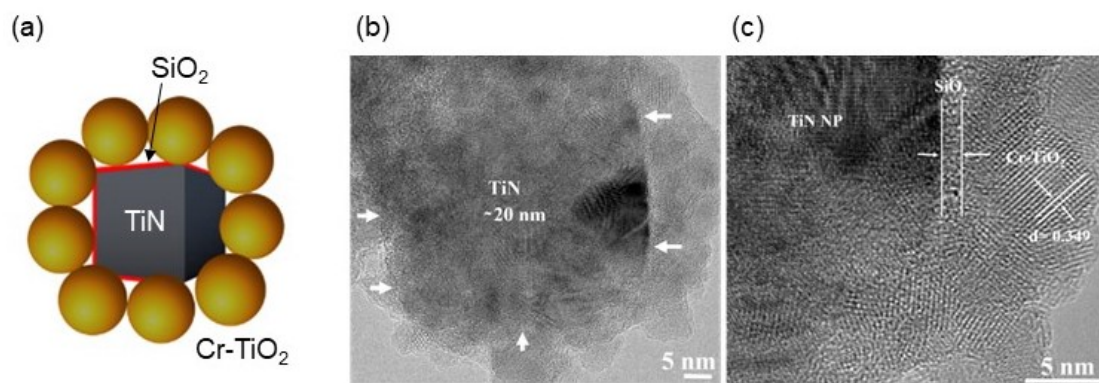


図 5 (a)TiN ナノ粒子とクロミウムドープ酸化チタンコアシェル構造の模式図、(b)コアシェル構造の高分解能透過電子顕微鏡像と(c)その拡大図

4. 2. 結果と考察

初期濃度に対してメチレンブルー色素の退色の時間変化をプロットしたものを図 6(a)に示す。メチレンブルー水溶液には、それぞれコアシェル構造、クロミウムドープ酸化チタンとドープのない酸化チタンを入れた。測定中は、照射強度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ にて疑似太陽光を照射した。

酸化チタンに比べてクロミウムドープ酸化チタンの退色が速いのは、クロミウムドープによって酸化チタンの可視活性が向上しているためと考えられる。コアシェル構造がクロミウムドープ酸化チタンに比べて速い退色を示しているのは、TiN によって可視活性が更に高くなったためと考えられる。その理由として、可視光照射によって TiN 内で発生した励起電荷がクロミウムドープ酸化チタンに注入されたことが考えられる[6]が、光熱変換[14]等それ以外の効果も寄与している可能性があり、メカニズムについては今後詳細に検討する必要がある。

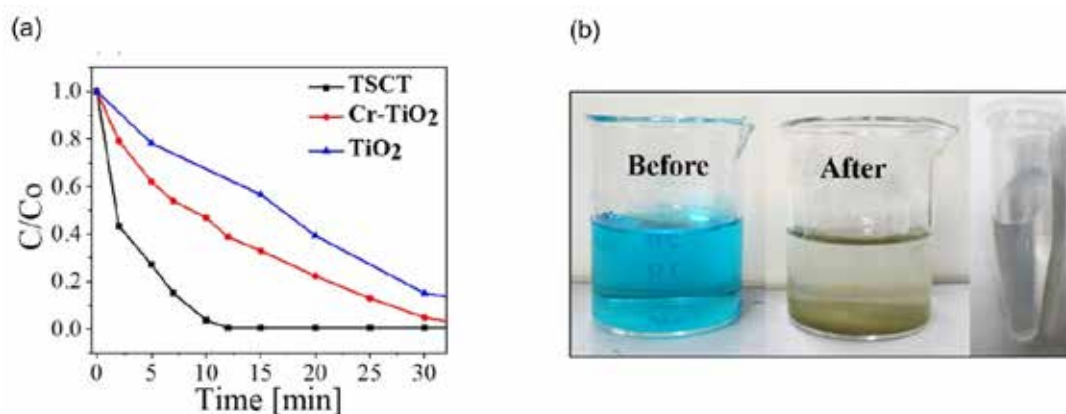


図 6 (a)コアシェル構造(TSCT)、クロミウムドープ酸化チタン(Cr-TiO₂)とドープのない酸化チタン(TiO₂)によるメチレンブルー水溶液の吸光度の時間変化 (測定中は疑似太陽光を照射) (b)実験前のメチレンブルー水溶液(左端)とメチレンブルー水溶液に TSCT を添加して疑似太陽光を照射した後(中央)の写真(一番右端の写真は沈殿や分散している TSCT を遠心分離して取り除いた後の水溶液)

5. 性質の異なる窒化ジルコニウムの作製と光学特性評価

ZrN の成膜は、室温の窒素雰囲気下の DC スパッタで Zr ターゲットを用いて行った。基板は 100nm の酸化膜のついたシリコンを用いた。スパッタ成膜中のアルゴンと窒素の流量比を調整することで、図 7 に示すように可視-近赤外の誘電率の実部が負と正の ZrN を作り分けることができた別途行った XRD と XPS の結果から、前者と後者の主要な相はそれぞれ ZrN と Zr₃N₄ であると考えられる。これら 2 種類の ZrN を使ってヘテロ接合を形成すれば、金属的 ZrN からの光励起電荷を誘電体的 ZrN に注入することで光触媒反応での可視活性を得られる可能性があり、今後研究を進めていく。

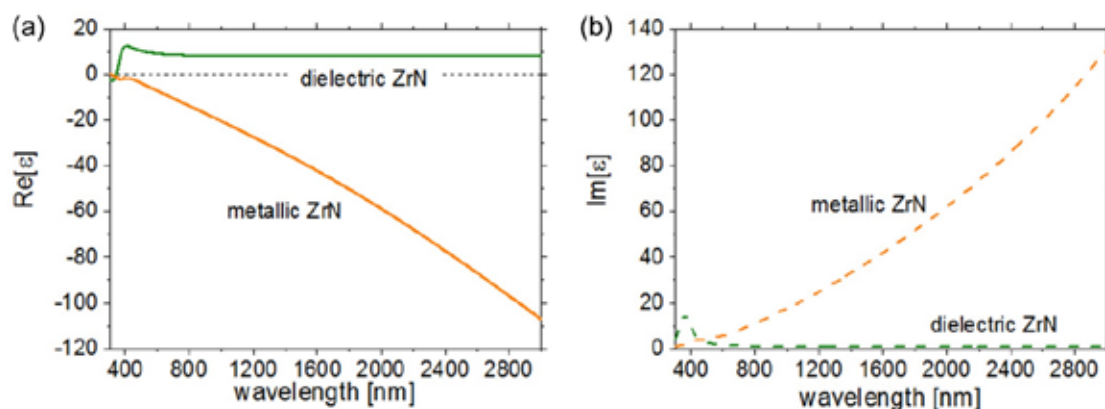


図7 スパッタ成膜によっていられた金属的な ZrN と誘電体的な ZrN の複素誘電率の(a)実部と(b)虚部

6. 結言

本研究では、可視光照射によって TiN から光励起電荷が励起できることを利用し、紫外にしか活性を持たない C_3N_4 や酸化チタンと TiN ナノ粒子の混合物を作製することで可視活性をもった光触媒の実証を行った。TiN ナノ粒子を含んだ C_3N_4 は、 C_3N_4 より高い光触媒活性を示しただけでなく TiN ナノ粒子の代わりに金ナノ粒子を含んだ試料よりも高い活性を示した。酸化チタンを使った実験でも TiN による触媒活性向上が確認できた。これは、TiN の高い光吸収効率と TiN の仕事関数が小さいことに起因すると考えられる。TiN と同じく遷移金属窒化物に属する ZrN に関しては、DC スパッタ成膜中のガス雰囲気を変えるだけで金属的な ZrN と誘電体的 ZrN を容易に作り分けられることを示した。

遷移金属窒化物を金の代わりに使って光励起電荷を発生させそれを利用する研究は、始まってからまだ数年しか経過していない。今後多くの研究者が参入し、この分野の研究が活発になることを望みたい。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成により行われた。ここに謝意を表す。

参考文献

1. X. Zhang, Y. L. Chen, R.-S. Liu, and D. P. Tsai, "Plasmonic photocatalysis," *Reports on Progress in Physics* **76**, 046401 (2013).
2. C. Clavero, "Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices," *Nat. Photonics* **8**, 95-103 (2014).
3. M. L. Brongersma, N. J. Halas, and P. Nordlander, "Plasmon-induced hot carrier science and technology," *Nat. Nanotechnol.* **10**, 25-34 (2015).

4. S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, and M. Morabito, "Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles," *Nat. Mater.* **14**, 567-576 (2015).
5. P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, "Searching for better plasmonic materials," *Laser Photonics Rev.* **4**, 795-808 (2010).
6. S. Ishii, S. L. Shinde, W. Jevasuwan, N. Fukata, and T. Nagao, "Hot electron excitation from titanium nitride using visible light," *ACS Photonics* **3**, 1552–1557 (2016).
7. S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, and T. Nagao, "Titanium Nitride Nanoparticles as Plasmonic Solar-Heat Transducers," *J. Phys. Chem. C* **120** 2343–2348 (2016).
8. M. Kaur, S. Ishii, S. L. Shinde, and T. Nagao, "All-Ceramic Microfibrous Solar Steam Generator: TiN Plasmonic Nanoparticle-Loaded Transparent Microfibers," *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 8523-8528 (2017).
9. S. L. Shinde, S. Ishii, T. D. Dao, R. P. Sugavaneshwar, T. Takei, K. K. Nanda, and T. Nagao, "Enhanced Solar Light Absorption and Photoelectrochemical Conversion Using TiN Nanoparticle-Incorporated C₃N₄-C Dot Sheets," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 2460-2468 (2018).
10. C. Li, W. Yang, L. Liu, W. Sun, and Q. Li, "In situ growth of TiO₂ on TiN nanoparticles for non-noble-metal plasmonic photocatalysis," *RSC Adv.* **6**, 72659-72669 (2016).
11. A. Naldoni, U. Guler, Z. Wang, M. Marelli, F. Malara, X. Meng, L. V. Besteiro, A. O. Govorov, A. V. Kildishev, A. Boltasseva, and V. M. Shalaev, "Broadband Hot Electron Collection for Solar Water Splitting with Plasmonic Titanium Nitride," *Adv. Opt. Mater.*, 1601031 (2017).
12. G. V. Naik, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, "Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver," *Adv. Mater.* **25**, 3264-3294 (2013).
13. J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55-75 (1951).
14. C. Zhan, B.-W. Liu, Y.-F. Huang, S. Hu, B. Ren, M. Moskovits, and Z.-Q. Tian, "Disentangling charge carrier from photothermal effects in plasmonic metal nanostructures," *Nat. Commun.* **10**, 2671 (2019).

研究発表

査読付投稿論文

1. Satoshi Ishii, Satish Laxman Shinde, Tadaaki Nagao. Nonmetallic Materials for Plasmonic Hot Carrier Excitation. *Advanced Optical Materials*. **7** [1] (2019) 1800603. [invited]
2. Satish Laxman Shinde, Satoshi Ishii, Thang Duy Dao, Ramu Pasupathi Sugavaneshwar, Toshiaki Takei, Karuna Kar Nanda, Tadaaki Nagao. Enhanced Solar Light Absorption and Photoelectrochemical Conversion Using TiN Nanoparticle-Incorporated C₃N₄-C Dot Sheets. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **10** [3] (2018) 2460-2468.
3. Satish Laxman Shinde, Satoshi Ishii, Tadaaki Nagao. Sub-Band Gap Photodetection from the Titanium Nitride/Germanium Heterostructure. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **11** [24] (2019) 21965-21972.

プロシーディング

1. Satoshi Ishii, Satish L. Shinde, Ramu P. Sugavaneshwar, Manpreet Kaur, Tadaaki Nagao. Harvesting Sunlight with Titanium Nitride Nanostructures. In 2018 Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS-Toyama) (pp. 1286-1289). IEEE.
2. Satoshi Ishii, Satish L. Shinde, Tadaaki Nagao. Photocurrent Generation with Transition Metal Nitrides and Transition Metal Carbides. In: 2018 20th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON). IEEE, 2018. p. 1-2. [invited]

口頭発表

1. ISHII, Satoshi. 導電性セラミックスを用いた光励起ホットキャリアエンジニアリング. 筑波大学電子・物理工学専攻セミナー. 2018. [invited]
2. ISHII, Satoshi, SHINDE, Satish Laxman, RAMU PASUPATHI, Sugavaneshwar, MANPREET, Kaur, NAGAO, Tadaaki. Photoelectric and photothermal conversions with titanium nitride nanostructures for sunlight harvesting. A3 Metamaterials Forum. 2018. [invited]
3. ISHII, Satoshi, SHINDE Satish Laxman RAMU PASUPATHI Sugavaneshwar MANPREET Kaur 長尾忠昭. Harvesting sunlight with titanium nitride nanostructures. PIERS 2018. [invited]
4. ISHII, Satoshi. Hot carrier engineering with titanium nitride nanostructures. WMRIF Early Career Scientist Speaking Contest. 2018

5. ISHII, Satoshi. 窒化チタンを用いた太陽光エネルギーの利用. 時代を刷新する会環境技術委員会. 2018. [invited]
6. ISHII, Satoshi, SHINDE, Satish Laxman, NAGAO, Tadaaki. Photoelectric conversion using titanium nitride nanostructures. MANA Symposium. 2018.
7. ISHII, Satoshi, NAGAO, Tadaaki. プラズモン応用に向けた金属的及び誘電体的窒化ジルコニウムの作製. 応用物理学会春季学術講演会. 2018.