

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14220

研究課題名(和文)ルチル型酸化チタンを還元反応部位として組み込んだ新規可視光水分解光触媒系の構築

研究課題名(英文) Development of a new visible-light-driven photocatalyst for water splitting using rutile titania as a reductive compartment.

研究代表者

前田 和彦 (Maeda, Kazuhiko)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号：40549234

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光エネルギー有効利用の観点から、可視光で駆動する半導体光触媒が求められる。酸化チタンはそのバンドギャップが大きく、可視光照射下ではほとんど光触媒活性を示さない。一方、半導体光触媒上に担持されたコバルト化合物は、酸素生成助触媒として機能することが知られている。本研究では、可視光照射下ではほとんど光触媒活性を示さない両者を組み合わせることで、850 nmまでの可視光に応答して水を触媒的に酸化できる光触媒の開発に成功した。このコバルト化合物は酸素生成活性点だけでなく、光吸収部位として機能することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We developed a new powdered photocatalyst consisting of Co(OH)_2 and TiO_2 . It is well known that TiO_2 is an active photocatalyst, but only works under UV irradiation. By contrast, the $\text{Co(OH)}_2/\text{TiO}_2$ hybrid photocatalyst is capable of absorbing visible light with wavelengths of up to 850 nm and oxidizing water into oxygen gas, even though it consists of only earth-abundant elements only. To our knowledge, this system provides the first demonstration of a photocatalytic material capable of water oxidation upon excitation by visible light up to such a long wavelength.

研究分野：不均一系光触媒

キーワード：人工光合成 コバルト 光化学 水の酸化

1. 研究開始当初の背景

高効率な水分解光触媒系の構築には、光触媒表面で起こる逆反応を効果的に抑制することが求められる。我々のグループは最近、ルチル型酸化チタン(以後 R-TiO₂と表記)が酸素の還元に対する耐性を示すことに着目し、同材料を光触媒とした水の水素と酸素への完全分解をはじめて実証した(*Chem. Commun.* **2013**)。この知見を活かし、ある可視光応答型光触媒(水分解が達成できていないもの)に R-TiO₂を組み合わせ、逆反応である酸素還元の抑制と両者の伝導帯電位差に基づく電子注入による電荷分離促進とを同時に実現し、水の可視光完全分解を達成できる新しい光触媒系が構築できると我々は考えた(図1)。

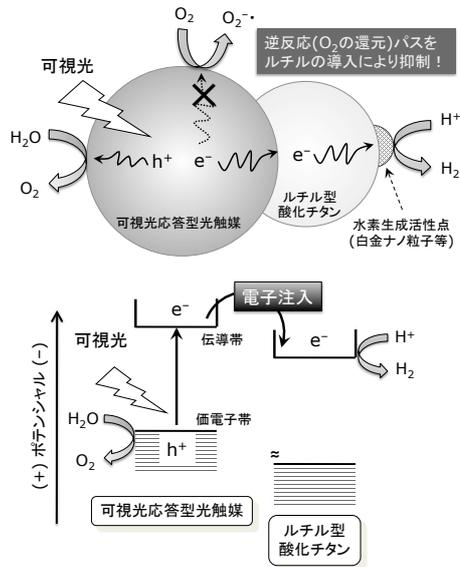


図 1. ルチル型酸化チタンを還元部位として組み込んだ新しい可視光水分解光触媒

2. 研究の目的

本研究では、TaON や C₃N₄ といった可視光応答型光触媒に酸素の還元という逆反応に耐性をもつ R-TiO₂ を還元反応部位として組み合わせることで、高い逆反応耐性と内部電子移動効率を兼ね備えた新しい水分解光触媒を創出することを目的としていた。しかし C₃N₄ に R-TiO₂ を組み込んだ材料を検討する中で、酸素生成助触媒として添加した Co(OH)₂ が、当初予想していた助触媒機能ではなく、光吸収機能を発現することを見出した。さらには、C₃N₄ を含まない Co(OH)₂/R-TiO₂ 複合体が 850 nm までの広域可視光を利用して水を酸化し、酸素を発生する新しい光触媒となることを見出した。これは、地球に豊富な元素のみからなる不均一系光触媒を用いて、800 nm 以上の広域可視光で水を酸化した最初の例である。

3. 研究の方法

Co(OH)₂/R-TiO₂ は、参照触媒 JRC-TIO-6 と硝酸コバルトを原料とした含浸法により調製した。同様な手順で、P25 や他の酸化物を

用いた調製も行った。得られた複合体材料の特性は、粉末 X 線回折法、紫外可視拡散反射分光法、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、X 線光電子分光法、X 線吸収分光法、エネルギー分散型 X 線分光法などで調べた。

光触媒反応は、閉鎖循環型に接続した上方照射型反応容器を用いて室温で行った。100 mg の光触媒粉末を反応溶液中に懸濁させ、系内の残存空気を除去した後、光学フィルターを装着した 300 W キセノンランプまたは擬似太陽光照射装置により光照射を行った。

4. 研究成果

TEM 観察の結果、担持されたコバルト種は 2-3 nm のナノ粒子であり、ロッド状 R-TiO₂ の表面に高分散に担持されていた。しかし、担持量が大きくなると凝集体を形成する様子が確認された。また一部結晶化したナノ粒子も観察され、その格子縞はおよそ 0.23 nm であった。この値は、β-Co(OH)₂ の(001)格子面間隔と一致した。これらの結果から Co(OH)₂ が TiO₂ 上に担持されていると結論した。

図 2 に、Co(OH)₂ の担持量を変えて調製した Co(OH)₂/R-TiO₂ の拡散反射スペクトルを示す。R-TiO₂ の吸収端は 410 nm にあり、可視光をほとんど吸収できない。しかし、Co(OH)₂ を R-TiO₂ に担持することで可視光領域に新たな吸収帯が現れ、この可視光吸収は Co(OH)₂ の担持量の増加に対応して大きくなった。バルク型の β-Co(OH)₂ には 530 nm 付近に d-d 遷移に帰属される明瞭なピークが観測されたが、Co(OH)₂/R-TiO₂ は高担持量であってもこのような d-d 遷移由来の吸収を示さなかった。Co(OH)₂/R-TiO₂ に見られた可視光吸収の起源は現時点で明らかでないが、Co(II)-R-TiO₂ 間の電荷移動吸収に由来すると我々は考えている。

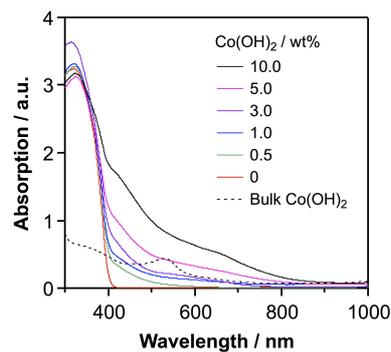


図 2. Co(OH)₂/R-TiO₂ の紫外可視拡散反射スペクトル

表 1 に Co(OH)₂/R-TiO₂ 及び関連する試料を用いて、500 nm 以上の可視光照射下で酸素生成反応を行った結果を示す。無担持の R-TiO₂、バルク型の β-Co(OH)₂、そして Co(OH)₂/SiO₂ はほとんど活性を示さなかったのに対し、Co(OH)₂/R-TiO₂ は酸素生成に活性を示した。そしてその活性は、Co(OH)₂ の担持量増加に

伴って上昇し、3.0 wt%で最大を与え、さらに担持量を増やすと低下した。バルク型の β -Co(OH)₂とR-TiO₂の物理混合物も同条件で酸素生成に活性となったが、Co(OH)₂/R-TiO₂には劣っていた。これらの結果から、酸素生成活性の発現にはCo(OH)₂とR-TiO₂の両者が不可欠であり、かつ両者が密に接合した状態が重要であることがわかった。同様な酸素生成は、アナタースを主相とするP25やKTiNbO₅などの他の酸化物を用いても認められた。

表 1. Co(OH)₂/R-TiO₂ の可視光照射下での酸素生成活性 ($\lambda > 500 \text{ nm}$)^a

Sample	Co(OH) ₂ loaded / wt%	O ₂ evolution rate / $\mu\text{mol h}^{-1}$
R-TiO ₂	-	N.D.
Bulk Co(OH) ₂	-	0.2
Co(OH) ₂ /SiO ₂	3.0	N.D.
Co(OH) ₂ /R-TiO ₂	0.5	1
Co(OH) ₂ /R-TiO ₂	1.0	3
Co(OH) ₂ /R-TiO ₂	3.0	11
Co(OH) ₂ /R-TiO ₂	5.0	5
Co(OH) ₂ /R-TiO ₂	10.0	3
Bulk Co(OH) ₂ + R-TiO ₂ ^b	-	2

^a 反応条件: 光触媒, 100 mg + 200 mg La₂O₃ (緩衝剤); 反応溶液, 硝酸銀水溶液 (10 mM, 140 mL). ^b 50 mg ずつの物理混合物。

最高活性を与えた 3.0 wt% Co(OH)₂/R-TiO₂ を用いて酸素生成反応の波長応答性を調べた結果、遮断する波長が長波長になるにつれて酸素生成速度は低下し、850 nm 未満の波長域をカットすると、ほぼ酸素の生成が見られなくなった。この酸素生成の低下は、図 2 に示した Co(OH)₂/R-TiO₂ の光吸収の減少と対応しており、観測された酸素生成が Co(OH)₂/R-TiO₂ の光吸収に起因することを明確に示している。

Co(OH)₂/R-TiO₂ による光吸収とそれによって引き起こされる酸素生成のメカニズムを調べるため、Co(OH)₂/R-TiO₂ を作用極とした光電気化学測定を行った (図 3)。Co(OH)₂/R-TiO₂ 電極をアノード分極させながら 500 nm 以上の可視光を間欠照射したところ、-0.4 V (vs. Ag/AgCl) 付近から明瞭なアノード光電流が観測された。そのバンドギャップの大きさから予想されるように、同様の測定を R-TiO₂ 電極に対して行っても光応答は観測されなかった。n 型半導体である R-TiO₂ をアノード分極させると、R-TiO₂/電解質界面において下向きのバンド曲がりが生じる。このバンド曲がりに基づき R-TiO₂ 中の電子はバルクへと移動し、対極へと導かれる。すなわち、ここで観測された光電流は、Co(OH)₂ から R-TiO₂ への電子移動によるものと帰属できる。

以上、広域可視光の照射によって引き起こされる Co(OH)₂ から R-TiO₂ への電子励起と

Co 種がもつ酸素生成触媒能を組み合わせることで、新たな酸素生成光触媒系を構築することに成功した。

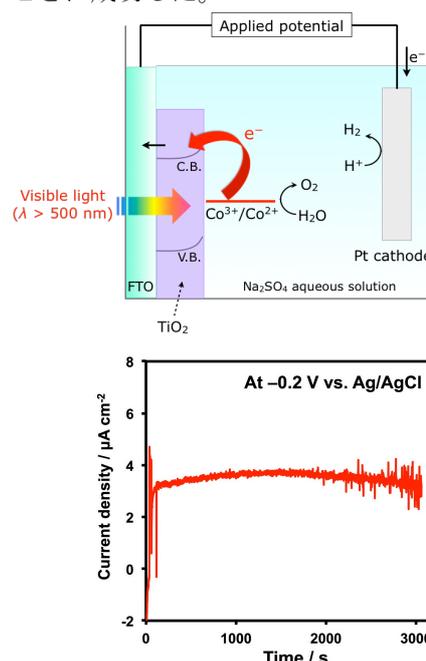


図 3. Co(OH)₂/R-TiO₂ をアノードとした光電気化学水分解と光アノード電流の経時変化

Co(OH)₂ と同様の機能は、酸化コバルト (CoO_x) においても期待できる。CoO_x は含浸法で簡便に調製でき、含浸法に付随する加熱処理により分散度や化学組成の制御も可能となる。したがって、含浸法で調製した CoO_x/R-TiO₂ を光触媒として用いれば、担持コバルト種の構造と酸素生成活性の相関を明らかにすることができると考えた。

調製した光触媒の構造は粉末エックス線回折、紫外可視拡散反射分光、エックス線光電子分光、エックス線吸収分光、および電子顕微鏡により解析し、活性向上には次の 2 つが重要であると結論付けた。

1. Co₃O₄ を TiO₂ 担体上へできるだけ多く、高分散に担持することで、光吸収能を向上させつつ、酸素生成活性点を高分散化させること。
2. Co₃O₄ を TiO₂ 表面と反応させることなく、Co₃O₄ のまま担持し、光吸収部位および酸素生成活性点として機能させること。

上記のように、本系は担持されたコバルト種から酸化チタンへの伝導帯への電子励起によって反応が進行すると考えられる。そのため、伝導帯の位置やその他の物理化学的特性の異なる半導体を適用することで、光触媒活性も変化すると予想される。そこで種々のチタン酸塩 ATiO₃ (A = Ca, Sr, Ba) を用いて、水の可視光酸化反応における光触媒活性の比較も行った。その結果、光触媒活性は A サイトカチオンに大きく依存すること、また同じ組成のチタン酸塩を用いた場合でも、担持されるコバルト種の分散性が大きく変化し、結果として異なる光触媒活性を与えること

を見出した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件・全て査読有)

- (1) K. Maeda, K. Ishimaki, Y. Tokunaga, D. Lu, M. Eguchi, Modification of Wide-Band-Gap Oxide Semiconductors with Cobalt Hydroxide Nanoclusters for Visible-Light Water Oxidation. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, 55 (29), 8309–8313.
- (2) A. Nakada, S. Nishioka, J. J. M. Vequizo, K. Muraoka, T. Kanazawa, A. Yamakata, S. Nozawa, H. Kumagai, S.-i. Adachi, O. Ishitani, K. Maeda, Solar-driven Z-scheme water splitting using tantalum/nitrogen co-doped rutile titania nanorod as an oxygen evolution photocatalyst. *J. Mater. Chem. A* **2017**, in press. DOI: 10.1039/C6TA10541F.
- (3) K. Maeda, K. Ishimaki, M. Okazaki, T. Kanazawa, D. Lu, S. Nozawa, H. Kato, M. Kakihana, Cobalt Oxide Nanoclusters on Rutile Titania as Bifunctional Units for Water Oxidation Catalysis and Visible-Light-Absorption: Understanding the Structure–Activity Relationship. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (7), 6114–6122.

[学会発表] (計 30 件)

招待講演 (国際)

- (1) K. Maeda, Design of new heterogeneous photocatalysts for solar-to-fuel conversion. Prof. Pingwu Du's group seminar (May 15, 2015, University of Science and Technology, China)
- (2) K. Maeda, Water splitting and CO₂ reduction using modified semiconductor photocatalysts. 11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (June 18, 2015, Hyatt Regency Vancouver, Vancouver, Canada)
- (3) K. Maeda, Metal-complex/semiconductor hybrids for carbon dioxide fixation. SPIE Optics + Photonics for Sustainable Energy (August 9, 2015, San Diego Convention Center, San Diego, USA)
- (4) K. Maeda, Fixation of Carbon Dioxide with Visible Light over Metal-Complex/Nanostructured-Semiconductor Hybrid Photocatalysts. The 11th International Conference of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim-11) (September 2, 2015, International Convention Center of Jeju, Jeju, Korea)
- (5) K. Maeda, Metal-Complex/Nanostructured Semiconductor Hybrids for Photocatalytic CO₂ Reduction under Visible Light. The 6th International Conference on Nanoscience &

Technology (September 4, 2015, Beijing International Convention Center, Beijing, China)

- (6) K. Maeda, Development of New Photocatalysts for Solar-to-Fuel Conversion. 228th Electrochemical Society (ECS) Meeting (October 14, 2015, Phoenix Convention Center, USA)
- (7) K. Maeda, Photocatalytic reduction of carbon dioxide by carbon nitride with visible light. The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) (December 15, 2015, Hyatt Regency Waikiki, USA)
- (8) K. Maeda, Heterogeneous photocatalysis: New ideas and methodologies toward efficient water splitting. The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) (December 19, 2015, Hyatt Regency Waikiki, USA)
- (9) K. Maeda, Visible-Light-Driven Water Splitting and Carbon Dioxide Fixation by Surface Modified Semiconductor Photocatalysts. Prof. Hua Zhang's group special seminar (March 25, 2016, Nanyang Technological University, Singapore)
- (10) K. Maeda, Reduction of Carbon Dioxide Using Metal-Complex/Semiconductor Hybrid Photocatalysts. Asian International Symposium on Photochemistry (March 25, 2016, 同志社大学京田辺キャンパス)
- (11) K. Maeda, Metal Oxide Nanosheets for Light-Induced Water Splitting. 2016 MRS Spring Meeting (March 29, 2016, Phoenix Convention Center, USA)
- (12) K. Maeda, New heterogeneous photocatalysts designed for solar-to-fuel conversion. LEE HSUN Young Scientist Lecture Series on Materials Science (April 14, 2016, Institute of Metal Research, Shenyang, China)
- (13) K. Maeda, Visible-light CO₂ reduction using metal-complex/semiconductor photocatalysts. The 6th Sino-Japan bilateral young chemist forum (July 2, 2016, Dalian University of Technology, Dalian, China)
- (14) K. Maeda, Z-scheme reduction of carbon dioxide with visible light using a binuclear metal complex and a semiconductor. SPIE Optics + Photonics for Sustainable Energy (August 31, 2016, San Diego Convention Center, San Diego, USA)
- (15) K. Maeda, Molecular-based heterogeneous photocatalysts for solar fuel production. 2nd Joint Workshop between NTU, Singapore and Tokyo Tech (November 17, 2016, Tokyo Institute of Technology)
- (16) K. Maeda, CO₂ reduction and water oxidation by new semiconductor photocatalysts. International Conference on

招待講演 (国内)

- (1) 前田 和彦, 太陽光エネルギー変換を指向した非酸化系光触媒の開発. 日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム (2015 年 9 月 17 日, 富山大学五福キャンパス)
- (2) 前田 和彦, 人工光合成型光触媒のナノ構造. 触媒学会ナノ構造触媒研究会講演会 『特異的なナノ構造のもたらす触媒作用』 (2016 年 11 月 4 日, 東京工業大学すずかけ台キャンパス)
- (3) 前田 和彦, 半導体と錯体を融合した革新的光触媒系の構築. 錯体学会若手の会東海地区勉強会 (2016 年 11 月 26 日, 分子科学研究所岡崎コンファレンスセンター)
- (4) 前田 和彦, 可視光水分解を実現する新たな光触媒系の開発. 第 10 回物性科学領域横断研究会 第 11 回凝縮系科学賞受賞記念講演 (2016 年 12 月 9 日, 神戸大学)
- (5) 前田 和彦, 金属錯体と半導体の特徴を活かした二酸化炭素還元光触媒の創出. 第 27 回グリーンケミストリーフォーラム (2017 年 3 月 15 日, 東京工業大学大岡山キャンパス).

口頭発表

- (1) 前田 和彦, 石牧 昂輝, 徳永 唯希, 広域可視光を吸収して水を酸化する $\text{Co}(\text{OH})_2$ 担持ルチル型 TiO_2 光触媒. 第 35 回光がかかわる触媒化学シンポジウム (2016 年 6 月 11 日, 東京工業大学大岡山キャンパス).
- (2) 石牧 昂輝, 前田 和彦, コバルト化合物で修飾した酸化チタンを光触媒とした可視光照射下での水の酸化反応. 第 118 回触媒討論会 (2016 年 9 月 21 日, 岩手大学)
- (3) 前田 和彦, 石牧 昂輝, 岡崎 めぐみ, 担持コバルト種を酸素生成活性点および光吸収中心として用いる広域可視光応答型光触媒系の構築. 第 35 回固体・表面光化学討論会 (2016 年 11 月 21 日, 室蘭工業大学航空宇宙機システム研究センター)
- (4) 岡崎 めぐみ, 前田 和彦, チタン酸塩に酸化コバルトを修飾した光触媒による可視光照射下での水の酸化反応. 日本化学会第 97 春季年会 (2017 年 3 月 17 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス)
- (5) 田中 秀幸, 前田 和彦, 酸化コバルト担持酸化チタン電極の光電気化学特性. 日本化学会第 97 春季年会 (2017 年 3 月 17 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス)

ポスター発表

- (1) 前田 和彦, 石牧 昂輝, 水酸化コバルト担持ルチル型酸化チタン光触媒による水

の可視光酸化反応. 2016 年光化学討論会 (2016 年 9 月 7 日, 東京大学駒場キャンパス)

- (2) 石牧 昂輝, 前田 和彦, 酸化コバルト修飾酸化チタン光触媒上での水の酸化反応における酸化チタン担体の影響. 第 119 回触媒討論会 (2017 年 3 月 22 日, 首都大学東京)
- (3) 田中 秀幸, 前田 和彦, 可視光応答型 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 電極を用いた水の酸化反応. 第 119 回触媒討論会 (2017 年 3 月 22 日, 首都大学東京)
- (4) 岡崎 めぐみ, 前田 和彦, 酸化コバルトで修飾したチタン酸塩を光触媒とした水の酸化反応. 第 119 回触媒討論会 (2017 年 3 月 22 日, 首都大学東京)

〔図書〕 (計 3 件)

- (1) 前田 和彦, 12 章 人工光合成を目指した半導体光触媒の開発” 複合系の光機能研究会選書 2 『人工光合成 - 光エネルギーによる物質変換の化学』 三共出版 2015, 総ページ数: 341 (担当ページ: 235-259)
- (2) K. Maeda, Part IV: Photocatalytic Approach for CO_2 Fixation. Springer, *Solar to Chemical Energy Conversion - Theory and Application - 2016*, 総ページ数: 489 (担当ページ: 153-171).
- (3) K. Maeda, Chapter 12: New Materials for Water Splitting. RSC Publishing, *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives 2016*, 総ページ数: 436 (担当ページ: 295-317).

〔その他 (受賞)〕 (計 4 件)

- (1) Lee Hsun Young Scientist Lecture Series Award on Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, China (2015 年 7 月 9 日)
- (2) 平成 28 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞「太陽光と水から水素を製造する半導体光触媒の研究」(2016 年 4 月 12 日)
- (3) 第 11 回凝縮系科学賞 (実験部門) 「可視光水分解を実現する新たな光触媒系の開発」(2016 年 12 月 9 日)
- (4) 第 13 回日本学術振興会賞「半導体光触媒を中核とした人工光合成系の開発」(2016 年 12 月 27 日)

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ishitani/member/kmaeda/Home.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 和彦 (MAEDA KAZUHIKO)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号: 4 0 5 4 9 2 3 4