

令和元年6月24日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02249

研究課題名(和文) 時間・空間分解単粒子オペランド分光による光触媒反応機構の解明

研究課題名(英文) Exploration of the reaction mechanism of photocatalysis with spatio-temporally resolved single particle operando spectroscopy

研究代表者

松本 吉泰 (Matsumoto, Yoshiyasu)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号：70181790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,200,000円

研究成果の概要(和文)：人工光合成の有力な方法の一つである不均一光触媒反応機構は複雑で未解明な部分が多い。本研究では主に顕微鏡測による単粒子過渡吸収測定や、形状の異なるナノ粒子を用いることにより、光誘起電荷の減衰挙動や触媒表面での電荷トラップや反応性が光触媒のモーフロジーにどのように依存するかという点を中心に研究を行なった。主な対象は可視光応答性のある酸素発生触媒であるバナジウム酸ビスマスや光触媒のモデル物質であるアナターゼ型チタニアナノ結晶粒子である。その結果、前者においては触媒粒子の凝集度が大きいほど正孔寿命が長くなること、後者においては球状の表面をもつナノ粒子が表面での正孔捕捉能に優れていることが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来は光触媒反応機構に関わる測定量は様々な粒径分布と形態を持つ粉体の平均値を基に議論がなされてきた。本研究ではマイクロメートルサイズの光触媒粒子においては単粒子の顕微分光により光誘起正孔寿命の粒子凝集度依存性を初めて明らかにした。また、ナノメートルサイズの光触媒においては酸化反応に重要な役割を果たす光誘起正孔の触媒表面での捕捉確率が触媒粒形およびその表面構造依存することを明らかにした。さらに、水分子吸着層数を制御することにより正孔捕捉確率における水吸着効果を初めて明らかにすることができ、これらの学術的な意義は高い。また、新エネルギー源である水素発生に資するという観点から社会的意義もある。

研究成果の概要(英文)：The reaction mechanism of heterogeneous photocatalysis is complicated and needed to be explored in great details. In this study, the decay behavior of photo-induced charge, the charge trapping probability, and its reactivity on the catalyst surface have been investigated in terms of the morphology of photocatalyst by using single-particle transient absorption microscopy and nanoparticles with different particle shape. The main targets in this study are bismuth vanadate and anatase titania crystalline particles. It was found that in the former, as the degree of aggregation of the catalyst particles is larger, the hole lifetime becomes elongated, and in the latter, the nanoparticles having a spherical surface are excellent in the hole capturing ability on the surface. Interestingly this hole capturing ability is sensitive to water adsorption, indicating that oxidation of water at the titania surface is strongly influenced by neighboring hydrogen bonded water molecules.

研究分野：物理化学、表面化学、触媒化学

キーワード：光触媒 顕微分光 過渡吸収分光 電位依存性 光電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

安定的かつ持続的な人類社会の発展を支えるためには代替エネルギー源の開発が不可欠である。様々な代替エネルギー源の中でも 170PW ものエネルギーを地球表面に供給している太陽光を効率よく物質へ変換する、いわゆる人工光合成の開拓が将来の持続可能な社会を構築するために極めて重要である。人工光合成の有力な方法の一つである金属酸化物などを用いた不均一光触媒による水分解は様々な過程が複雑に絡み合って進行する。したがって、この複合した過程の機構解明は応用面での重要性と共に、物理化学、表面・界面化学、電気化学などの諸分野に渡る学術的に極めて興味深い問題である。

活発な研究にもかかわらず、不均一光触媒反応機構にはいまだ不明な部分が多く、これが変換効率向上への大きな障害となっている。ほとんどの従来研究は光触媒粉末を水中に分散するか、基板上に薄膜化した試料を対象としている。したがって、量子収率をはじめ、反応機構に関わる測定量は様々な粒径分布と形態を持つ粉末の平均値を基に議論がなされている。ある面方位を多く持つ試料を用いることにより、反応性の面方位依存性を議論するものもあるが、粒径や形状の分布は広く、どの因子が本当に反応にとって決定的なのかについてはきわめて定性的な議論に留まっている。すなわち、従来研究における反応機構に関する議論のあいまいさは、光触媒の粒径、形状、面方位、凝集状態、会合状態を含む形態などに反応がどのように依存するのかを直接観測せずになされていることに由来している。

## 2. 研究の目的

本研究は光触媒単粒子に着目し、これを顕微分光観察することにより、以下の点を中心として、光触媒反応機構を分子レベルで解明することを目的とする。

- (1) 光誘起電荷の減衰挙動と反応性がどのように粒子サイズや凝集度に依存するかを明らかにする。
- (2) 光誘起電荷の単粒子内での拡散過程をマッピングすることにより拡散係数を推定し、その異方性を明らかにする。
- (3) 触媒ナノ粒子における光誘起電荷の挙動、およびこれに及ぼす界面吸着水効果を明らかにし、それが粒子形状にどのように依存するかを解明する。
- (4) 単粒子を均一に励起した場合の光反応の進行を、また単粒子内を局所励起し反応速度のマッピングをすることにより反応活性点を含む反応機構を解明する。

主に対象とする光触媒は、モデル光触媒として多くの知識の蓄積があるチタニア( $\text{TiO}_2$ )、可視応答水酸化触媒である  $\text{BiVO}_4$ 、ファンデルワールス力で積層した  $\text{MoS}_2$  などである。

## 3. 研究の方法

全般的には、光触媒の単粒子に着目し、顕微光学像、顕微ラマン振動分光、顕微過渡吸収分光などの手法を併用した。(1) の  $\text{BiVO}_4$  単粒子における正孔寿命測定には、ポンプ光源としてナノ秒パルスレーザー (532 nm) を単粒子に均一に照射し、プローブ光源として HeNe レーザー (633 nm) を用いて正孔の吸収を測定した。(2) においてはナノ秒パルス励起レーザーを  $\text{BiVO}_4$  単結晶粒子の一部に局所的に集光し連続光であるプローブレーザー光 (633 nm) により生成した正孔の過渡吸収を励起光集光点からの距離の関数として測定した。過渡吸収信号のピークが距離と共に遅延するのでこの結果を拡散方程式を用いたモデルでシミュレートし、正孔の拡散係数を見積もった。(3) においては、3 種類の形状の異なるアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子について、400 nm のサブピコ秒パルスレーザーを励起光とし、中赤外パルスをプローブ光として光誘起電子の減衰挙動を調べた。測定試料を水蒸気中に配し、この減衰挙動と水分子の OH 伸縮振動バンドがどのように水蒸気圧(水の積層数)に依存するかを調べた。また、原子数 800 個に及ぶナノ粒子の振動解析および電子状態の大規模量子化学計算を行ない、実験結果との相関を調べた。(4) の  $\text{MoS}_2$  薄片における実験では、HeNe レーザーを励起光源として用いた。顕微ラマン分光測定には 532 nm の連続レーザー光源を、また測定全般には油浸対物レンズ (100x) を備えた光学顕微鏡 (Nikon Ti-E) を用いた。より具体的には、 $\text{MoS}_2$  薄片を透明電極に貼り付け、顕微ラマンスペクトルを測定し、 $E_{2g}$  と  $A_{1g}$  スペクトル線の間隔を文献値と比較することにより薄片厚を見積もった。自己腐食反応については 633 nm の連続光を励起光として  $\text{MoS}_2$  薄片に均一に照射しながら観測した光学像から吸収量分布に変換し、その経時変化を得た。また、この計測を外部バイアス電位を変化させながら行った。ヨウ素イオンの酸化反応の研究では、633 nm の励起レーザーを一定の外部バイアス電位をかけてある  $\text{MoS}_2$  薄片試料を局所的に励起しながら光誘起電流を測定し、励起位置を走査することにより光電流のマッピングを行った。

## 4. 研究成果

### (1) BiVO<sub>4</sub> 単粒子における正孔減衰と反応性の粒子サイズ依存性

BiVO<sub>4</sub> は地球上に豊富にある元素からなる *n* 型半導体であり、2.4 eV と比較的小さなバンドギャップを持つため可視光の一部を吸収することができ、価電子帯の上端が標準水素電極基準でほぼ 2.4 V に位置するため、光吸収で生成された正孔は高い酸化能を有する。水を酸化する際の化学的安定性と光誘起正孔の強い酸化力により、この物質は可視光吸収による有力な酸素発生(OER: Oxygen Evolution Reaction)型の光触媒と位置づけられている。この物質については多くの研究が成されてきたが、OER を誘起する光誘起正孔の寿命が粒形やサイズ、凝集度どのように依存するかはまったく解明されてこなかった。そこで、本研究では水中にある BiVO<sub>4</sub> 単結晶粒子を 532 nm のナノ秒パルスレーザーで均一に励起し、生成された正孔寿命を単粒子分光により粒子毎に測定した。その結果、正孔寿命は粒子サイズ、および単結晶粒子の凝集度とともに長くなることが明らかとなった。また、Fe<sup>3+</sup> を水中に混入させたところ凝集度の大きな粒子ほどこれを還元する能力が高いことがわかった。このことは凝集粒子における粒子界面での光誘起電荷捕捉のために電子と正孔の再結合速度が抑制された結果、表面での反応が起きる時間領域まで光電荷の寿命が延びるためであると考えられる[2]。

### (2) BiVO<sub>4</sub> 単粒子内の正孔拡散マッピング

光触媒粒子内で光誘起正孔の拡散速度を測定した例は少なく、本研究では正孔濃度を時間・空間分解することによりこれを推定することとした。(1)とは異なり、523 nm のナノ秒励起パルスを単粒子の一部に局所的に集光し、これにより生成された正孔の過渡吸収を 633 nm のプローブ光の位置を変えながら測定した。正孔の過渡吸収曲線は図 1 に示すように約 20 $\mu$ s 程度の時定数で減衰するが、ポンプ光とプローブ光のスポット位置間の距離が離れるほどピーク時刻が遅れることを見出した。すなわち、ポンプ位置で生成された正孔が拡散によってプローブ位置まで到達するのにより長い時間を要していることが分かる。

拡散モデルとして二次元空間を想定した。簡単のため正孔は結晶内部だけを拡散するとし、境界では {010} {110} {011} といった結晶面を考慮せず全てのサイトを等価に扱うために粒子界面において完全に反射するモデルを考えた。二次元拡散方程式に寿命  $\tau$  の減衰項とポンプ光による生成項を付け加え、交互方向陰的解法(以下 ADI 法: Alternating-direction implicit method)を用いて各時刻における正孔密度分布を計算した。また、プローブ光のスポットサイズによる空間的な畳み込みと検出器の装置応答による時間的な畳み込みを考慮して、過渡吸収信号を再現し、実験結果と比較することで拡散係数を見積もった。その結果、 $D=0.56\pm 0.09 \mu\text{m}^2/\mu\text{s}$  で最適な値として求まった。この値を用いて過渡吸収曲線をシミュレートとした結果を図 1 の破線で示す。実験結果をよく再現することがわかる [6,7,9]。

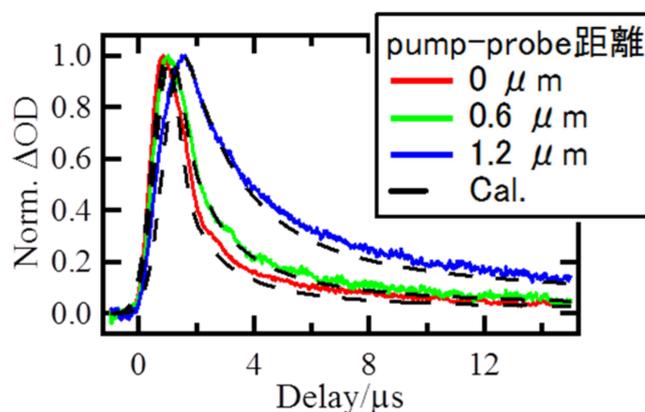


図 1: 正孔の過渡吸収減衰曲線の pump-probe スポット距離依存性。信号はそれぞれのピーク値で規格化してある。破線は拡散モデルによるシミュレーション結果を示す。

### (3) アナターゼ型チタニアナノ粒子表面における正孔捕捉能と吸着水効果における粒形依存性

{101}や{001}などの結晶面を有する十面体(DAP)、八面体(OAP)、およびほぼ球形構造をもつ ST-01 の 3 種類のアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> について光誘起電子の過渡吸収とこの表面に吸着した水分子の OH 伸縮振動バンドを水蒸気圧(水分子層数)を変化させながら測定し、以下の結果を得た。(1) 光誘起電子の過渡吸収強度は ST-01 においては水蒸気圧 100 Pa (水一層吸着)で極大値をとるが DAP や OAP はまったく水蒸気圧依存性を示さない。(2) ST-01 のみ異常に低波数の OH 伸縮振動バンドが観測された。以上の結果は、ST-01 表面に有効な正孔捕捉サイトが存在するが、DAP や OAP のような低い Miller 指数の表面をもつナノ粒子結晶ではそのような正孔捕捉サイトがないことを意味している。これをさらに明らかにするために DAP に対応する (TiO<sub>2</sub>)<sub>260</sub> · 6H<sub>2</sub>O (798 原子)、ST-01 に対応する (TiO<sub>2</sub>)<sub>223</sub> · 18H<sub>2</sub>O (723 原子)からなるナノ粒子における大規模量子化学計算を行ない、振動解析と電子状態解析を行なった。この結果、後

者の球状ナノ粒子表面には 3 配位は 4 配位の Ti-OH サイトが存在し、これが有効な正孔捕捉サイトとして働き、またこれらへの水吸着が正孔捕捉能を変化させることが明らかとなった [1,5]。また、水蒸気下での  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  によるメタン水蒸気改質反応におけるメタン圧力の影響についても実験を行ない、触媒表面へのメタンの入射頻度が増加することによって主要な副反応が完全水分解反応から非酸化メタンカップリング反応に移行することがわかった [4,8]。

#### (4) $\text{MoS}_2$ 薄片における光誘起不均一反応のマッピング

$\text{MoS}_2$  は、単一層まで剥離できる層状化合物であり、高効率に可視光を吸収する半導体である。近年、その特異な光物性を利用した光電子デバイスへの応用や、水素発生触媒としての優れた特性が着目され、さらに省スケールで高効率の太陽電池電極としての利用も期待されている。しかし、光照射下での電極として用いる場合、光キャリア（正孔）による自己酸化（光腐食）反応が起き、電極応用への障壁となっている。本研究では  $\text{MoS}_2$  薄片における光酸化反応機構の微視的理解を目的とし、光学顕微計測により単一  $\text{MoS}_2$  薄片の反応活性空間分布を測定した [3]。

##### 1 自己腐食反応

三電極系電気化学セルを試作し、これを光学顕微鏡 (Nikon Ti-E) に設置した。剥離した  $\text{MoS}_2$  を付着させた ITO 透明電極を作用電極、銀・塩化銀電極を参照電極、金線を対極とし、ポテンシostatにより電位を印加した。対物レンズを通して HeNe レーザー (633 nm) を照射することで光酸化反応を起こし、CCD カメラで  $\text{MoS}_2$  薄片の透過像を取得し、吸収量変化から腐食反応の進行度を定量した。溶液は純水、0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液、1.5 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液を用いた。

図 2 に観測結果の一例を示す。矢印の方向に時間が経過しており、それぞれのコマは一定時間毎に撮像した光学像における吸収量の差を表示している。赤くなるほど腐食により薄片の厚さが薄くなる速度が速いことを意味する。この結果から、最初に上端から腐食反応が始まり、徐々に薄片の内側に向かって反応が進行することがよくわかる。また、注目すべきはいったん腐食が始まると腐食により新たに出現するエッジ部分において常に速い腐食反応が起きることである。反応速度は電位に強く依存し 0.1 V (vs SHE) より還元方向に電位をかけると腐食反応がほぼ完全に抑制された。これは光キャリアのエネルギーを電位によって制御したことに起因し、表面正孔準位が腐食電位よりも約 0.1 eV 卑な方向にあることを意味している。

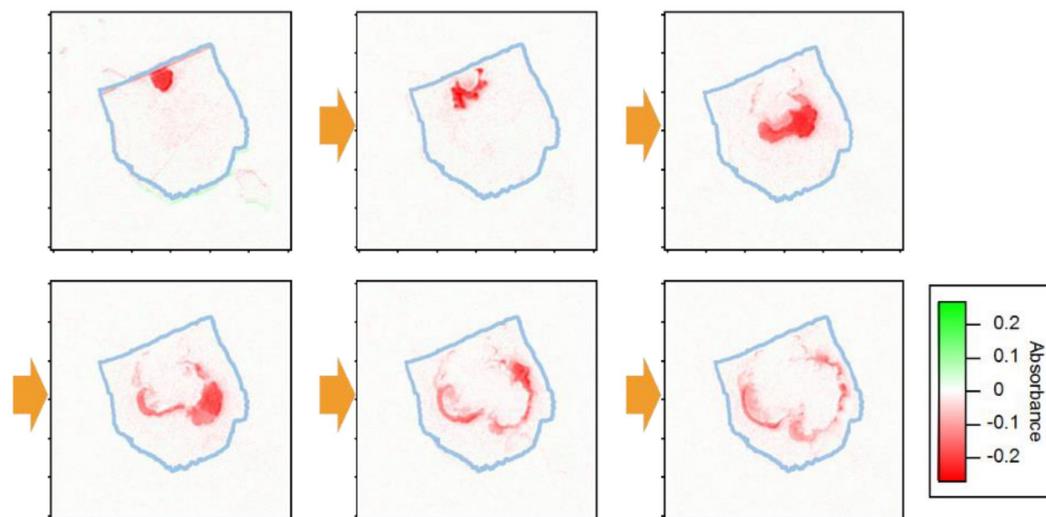
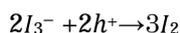


図 2:  $\text{MoS}_2$  の自己腐食反応速度の空間マッピング。矢印の方向に時間が経過しており腐食反応が反応により新たに出現するエッジ部分において促進されて腐食が進行する様子を表わしている。

##### 2 ヨウ化物イオン酸化反応

$\text{MoS}_2$  を含む遷移金属二硫化物は太陽電池の電極として利用できることが知られており、それには電解質溶液に含まれるヨウ化物イオンの酸化反応を用いている。



この反応の活性点としては  $\text{MoS}_2$  の平坦部分なのか、あるいはエッジや欠陥サイトであるかについては議論があるが、まだ不明である。そこで、この点を解明するために光電流マッピングを行なうこととした。

1 M NaI、1 mM I<sub>2</sub> 水溶液中で、ヨウ化物イオンの光酸化に伴う電流をロックイン検出し、励起光スポットを走査することにより光電流の励起場所依存性を測定した。電位は 0.5 V(vs SHE)、励起光の走査における空間ステップは 0.5 μm とした。図 3 の左は MoS<sub>2</sub> 薄片的吸光度像、右は光電流像である。この例にあるように多くの多層膜薄片において薄片端に比べて薄片の中心付近を励起した場合の電流が大きくなった。一方、薄片端においてヨウ素が析出することがわかった。これらの実験事実は以下のように解釈できる。すなわち、光照射によって生成された薄片内部の正孔は印加電圧のために薄片表面に向かって層間をホップしながら移動するが、層内の移動の方が速い。薄片の側方端では有効に電子との再結合により正孔は消失し、ヨウ化物イオンの酸化は薄片上層の端にあるとすると層間をホップしてそこに到達した正孔によって酸化反応が進行することになる。この仮定のもとでは薄片中央付近で生成された正孔がこの活性点に到達する確率が高いので観測結果を定性的に説明することができる。

このように、MoS<sub>2</sub> における自己触媒反応、およびヨウ化物イオン酸化反応においても活性点が表面最上層の端面にあるということが強く示唆される。

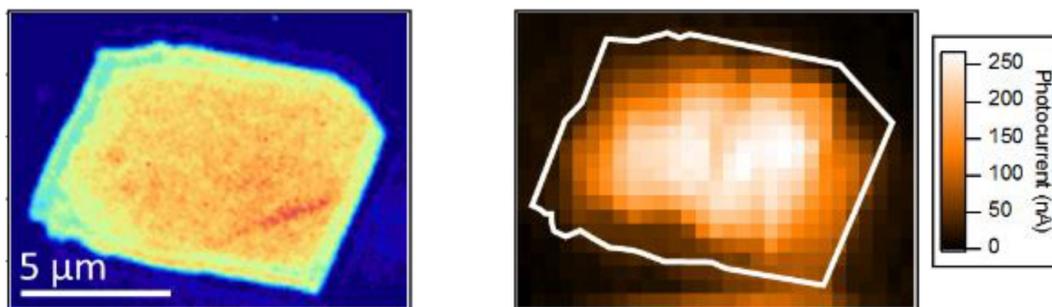


図 3: (左) MoS<sub>2</sub> 薄片的吸光度像、(右) 局所励起により得られた光電流像

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

1. "Water-Assisted Hole Trapping at the Highly Curved Surface of Nano-TiO<sub>2</sub> Photocatalyst", K. Shirai, G. Fazio, T. Sugimoto, D. Selli, L. Ferraro, K. Watanabe, M. Haruta, B. Ohtani, H. Kurata, C. Di Valentin, and Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 1415 -1422 (2018). DOI: 10.1021/jacs.7b11061
2. "Particle Size Dependence of Carrier Dynamics and Reactivity of Photocatalyst BiVO<sub>4</sub> Probed with Single-Particle Transient Absorption Microscopy", M. Yabuta, A. Takeda, T. Sugimoto, K. Watanabe, A. Kudo, and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C* **121**, 22060-22066 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06230

[学会発表](計 11 件)

3. "MoS<sub>2</sub> ナノシートにおける光腐食反応の印加電位依存性", 小林柚子, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰, 第 11 回 分子科学討論会 (2018).
4. "Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒による水蒸気下メタン改質反応: 反応活性・選択性のメタン圧力依存性", 東 泰佑, 杉本 敏樹, 武安 光太郎, 伊東 洋二, 山本 旭, 吉田 寿雄, 渡邊一也, 松本吉泰, 日本化学会年会 (2018)
5. "Enhancement of Hole Trapping at Curved Surface of Titania Nanoparticles with Water Adsorbate", K. Shirai, G. Fazio, T. Sugimoto, D. Selli, L. Ferraro, K. Watanabe, M. Haruta, B. Ohtani, H. Kurata, C. Di Valentin, and Y. Matsumoto, *Ultrafast Surface Dynamics* 10 (2017).
6. "顕微過渡吸収法による光触媒 BiVO<sub>4</sub> 単結晶中のキャリアダイナミクス", 武田 惇弘, 則岡 慎平, 杉本 敏樹, 渡邊一也, 工藤 昭彦, 松本 吉泰, 日本化学会 第 97 春季年会 (2017).
7. "顕微過渡吸収法による光触媒 BiVO<sub>4</sub> 単結晶中の正孔拡散様式と寿命マッピング" 武田 惇弘, 則岡 慎平, 杉本 敏樹, 渡邊一也, 工藤 昭彦, 松本 吉泰, 酸化反応討論会, (2017).
8. "Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒を用いたメタン水蒸気改質反応における助触媒・メタン圧力依存性" 東 泰佑, 杉本 敏樹, 武安 光太郎, 伊東 洋二, 山本 旭, 吉田 寿雄, 渡邊一也, 松本 吉泰, 酸化反応討論会, (2017).

9. "光照射による  $\text{BiVO}_4$  単結晶と  $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  粒子の会合体形成と励起キャリア寿命への影響", 武田惇弘, 則岡慎平, 杉本敏樹, 渡邊一也, 工藤昭彦, 松本吉泰, 第10回分子科学討論会 (2016).

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 渡邊 一也

ローマ字氏名: Kazuya Watanabe

所属研究機関名: 京都大学

部局名: 理学研究科

職名: 准教授

研究者番号(8桁): 30300718

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名: 工藤 昭彦 (東京理科大学・教授)

ローマ字氏名: Akihiko Kudo

研究協力者氏名: 杉本 敏樹 (京都大学・助教)

ローマ字氏名: Toshiki Sugimoto

研究協力者氏名: 倉田 博基 (京都大学・教授)

ローマ字氏名: Hiroki Kurata

研究協力者氏名: 治田 充貴 (京都大学・助教)

ローマ字氏名: Mitsutaka Haruta

研究協力者氏名: 大谷 文章 (北海道大学・教授)

ローマ字氏名: Bunsho Ohtani

研究協力者氏名: Cristiana Di Valentin (ミラノ大学・教授)

ローマ字氏名: Cristiana Di Valentin

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。