

令和 2 年 5 月 25 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18886

研究課題名(和文)半導体ナノ構造表面における気相光触媒反応場の追跡と人工光合成への応用

研究課題名(英文) Investigation of gas phase photocatalysis on nanostructured semiconductor surfaces and its application toward artificial photosynthesis

研究代表者

野田 啓 (Noda, Kei)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・准教授

研究者番号：30372569

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：半導体ナノ構造表面における気相光触媒反応場の追跡、及び人工光合成(水素生成やCO₂光還元)応用に関する研究を実施した。

まず、陽極酸化で作製した酸化鉄ナノチューブアレイ(FNA)表面に、パルス電着によって酸化銅ナノ粒子(CNP)を堆積させた試料において、気相メタノールと気相水の混合物を用いて、可視光照射による光触媒水素生成を観測した。その反応過程において、Z-スキーム機構が寄与することを示した。また、陽極酸化で作製した酸化チタンナノチューブアレイ表面にCNPを堆積した試料において、高真空下での光触媒反応場を追跡し、酸化銅ナノ粒子が貴金属フリーの助触媒として機能することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、ワイドギャップ半導体材料を用いた光触媒や光電極による人工光合成の研究開発が世界的規模で急速に進展している。本研究では、それらの材料を活用して、気相光触媒反応場を対象とした人工光合成反応に関する新しい学術的知見を得るとともに、高機能光触媒メンブレンリアクターの実現に向けた有益な成果を得ることができた。これらの成果は太陽エネルギーの有効利用やCO₂削減等に寄与し得る、社会的に意義のあるものと言える。

研究成果の概要(英文)：Gas phase photocatalysis over nanostructured semiconductor surfaces and its application toward artificial photosynthesis such as hydrogen production and CO₂ photoreduction were investigated.

Firstly, Composites of anodized hematite (α -Fe₂O₃) nanotube (FNT) arrays and Cu₂O nanoparticles (CNPs) were fabricated using all-electrochemical processes. Hydrogen production from gas phase photocatalytic decomposition of water/methanol mixture over the composite of FNT and CNP was clearly confirmed under visible light irradiation, suggesting that H₂ production observed for FNT/CNP can be attributed to Z-scheme mechanism.

In addition, gas-phase photocatalysis over composites of anodized TiO₂ oxide nanotube arrays and CNPs was examined in high vacuum. The observation results indicate that electrodeposited CNPs can work as noble-metal-free co-catalyst for gas phase photocatalysis based on nanostructured oxide semiconductors.

研究分野：電子・電気材料工学、薄膜・固体物性

キーワード：半導体ナノ構造 光触媒 人工光合成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、ワイドギャップ半導体材料を用いた光触媒や光電極による人工光合成(光触媒水素生成や二酸化炭素(CO₂)光還元)の研究開発が、装置構成の簡便さ等の理由から、世界的規模で急速に進展している。しかし、溶液中に存在する多数の分子が反応に寄与するため、光触媒や光電極表面での反応速度が遅くなってしまう。また、人工光合成反応を効率的に発生させるために外部補助電源からの電圧印加が必須となる例が大半である。これらの問題点が光触媒による人工光合成機能の実用化に向けた大きな制約となっている。また、従来の半導体光触媒や光電極を用いた固体/液体界面での人工光合成反応には無数の分子が同時に関与することから、反応機構の解明が困難な状況にある。

(2) 研究代表者はこの数年来、光触媒反応機構の解明に適した高真空環境に着目し、極微量の気相水/アルコールに対する水素生成過程の解明や発生した水素の高速精製分離に関する基礎・応用研究を展開してきた。その中で、可視光応答性を有する酸化鉄(III)(α -Fe₂O₃)に着目し、陽極酸化法による酸化鉄(III)ナノチューブアレイ(FNA)やナノ多孔構造の作製条件、及び白金(Pt)微粒子の担持方法を確立した。その後、Pt担持した酸化鉄ナノ構造試料に対して、高真空下での気相メタノールの光触媒分解過程の観察を行い、可視光照射や擬似太陽光照射に伴う水素生成の検出に成功した。従来の液相反応系では、外部からの電圧印加が無い状況ではFNA表面に可視光を照射しても光触媒水素生成は生じないことが知られており、プロトンの還元電位と酸化鉄における伝導帯のエネルギー準位との関係から理解されている。従って、観測された結果が気相反応系(特に高真空下)ならではの現象であることが示唆され、更なる追跡とそれに伴う新しい学理の構築が大いに期待される状況にあった。

2. 研究の目的

「半導体ナノ構造の作製と気相光触媒反応過程の追跡」を基軸として、従来の液相反応場とは異なる「気相反応場」に着目した材料開発と物性評価、並びに光触媒反応過程を追跡することで、半導体材料学及び光電気化学分野における新しいバンドエンジニアリングの指針開拓に寄与する知見を得る。更にその成果を基に、優れた可視光応答性・量子収率を有する材料開発、並びに人工光合成(光触媒水素生成とCO₂光還元)向けの高機能光触媒リアクターの開発を目標とした研究を遂行する。

3. 研究の方法

(1) 半導体光触媒ナノ構造の作製と気相光触媒反応分析

様々な半導体ナノ構造を対象に、気相/液相系反応に対する光触媒活性と、材料種及びナノ構造の表面形状との関係を詳細に調査する。本研究で使用する材料種としては、紫外域にのみ活性を有するものの光触媒として広く用いられている酸化チタン(TiO₂)、可視光応答性を有する酸化鉄(III)(α -Fe₂O₃)や酸化銅(I)(Cu₂O)を中心として、材料の選択及びナノ構造化を進める。また、必要に応じて、熱処理過程における元素ドーピングや、貴金属や金属酸化物から成る助触媒微粒子との複合体形成により、光触媒機能の向上を図る。作製する試料に対し、研究代表者が独自に開発・改良を続ける気相光触媒反応分析装置(図1参照)を用いて、光触媒作用に伴う水、アルコール、メタンの分解、及びCO₂の光還元過程で発生する各中間生成物の実時間観測を行い、高速な反応過程の追跡を試みる。比較対象用として、液相系光触媒反応に対する活性評価も併せて実施する。

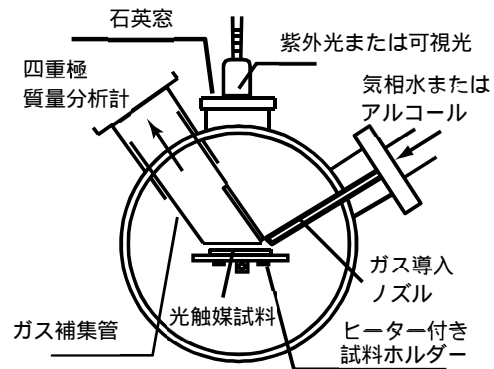


図 1. 高真空下での気相光触媒反応分析装置の模式図。

(2) 気相反応場を活用した光触媒リアクターの開発

上記の研究項目で見出される半導体ナノ構造を用いて、気相光触媒反応を利用した光触媒リアクターの構築を行い、その詳細な動作特性評価を行う。この装置系においては、「キャリアガスによる流量/圧力調整」、「光触媒リアクターの温度可変機構」、「ガスクロマトグラフィー装置による発生ガス種の定量的評価」等を導入し、実用条件を念頭においたガス生成能の評価を実施する。この評価を通じて、光触媒リアクターの構造及び動作条件の最適化を推し進める。

(3) 半導体光触媒表面における走査プローブ表面電位測定

走査プローブ技術の一手法である、ケルビンプローブ原子間力顕微鏡(KPFM)を用いた半導体光触媒ナノ構造と各種助触媒金属(例 Au, Pt)との界面における表面電位測定を実施する。その際、気相アルコール、水蒸気等を意図的に導入した雰囲気制御が可能な測定環境を構築する。その後、暗時の表面電位測定によって試料表面の仕事関数の計測を行い、半導体ナノ構造/助触

媒金属界面におけるエネルギーバンド構造の描像を得る。また、紫外・可視光照射下（すなわち気相光触媒反応過程と同等な条件下）での表面電位計測を行うことで、反応生成物と試料表面との相互作用や光励起された電子・正孔対の緩和過程に関する知見が得られる。本測定で得られる成果を基に、上記 (1) の項目で得られる結果の相補的な検証を実施すると共に、半導体ナノ構造や光触媒リアクター作製プロセスへのフィードバックを試みる。

4. 研究成果

(1) 陽極酸化法により作製した酸化鉄(III) (α - Fe_2O_3) のナノチューブアレイ(FNA) 試料に対して、高真空下での気相メタノールの光触媒分解過程のより詳細な観測と分析を実施した。その結果、図2に示すように、助触媒として Pt 微粒子を堆積させた FNA 試料において、可視光照射に伴う水素 (H_2) 生成だけでなく、中間生成物 (CO や H_2O) も検出された。特に、メタノール分解時の中間生成物として知られるホルムアルデヒド (HCHO) が検出されず、 CO が優先的に検出された点は典型的な光触媒材料である酸化チタン (TiO_2) や酸化タングステン (WO_3) とは異なる挙動であった。これは、 α - Fe_2O_3 と Pt 微粒子の混合系が HCHO の酸化を促進する触媒としての機能を有することを示しており、 α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ 複合系特有の現象であると言える。

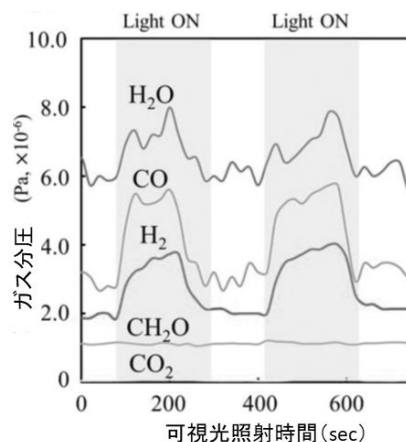


図2. Pt 担持 FNA 試料における高真空下でのメタノール光触媒分解過程の観測結果 (照射光源として、可視光を使用) .

(2) これまで助触媒材料として貴金属 (Pt など) を用いてきたが、試料作製のコスト低減を図るため、貴金属フリーな材料の使用に着手した。本研究では、可視光応答性を有する半導体である酸化銅(I) (Cu_2O) に着目した。 Cu_2O の伝導帯のエネルギー準位はプロトンの還元電位よりも更に負側に位置しており、還元力に優れた材料であることが知られている。本研究では、パルス電着を用いた Cu_2O のナノ粒子堆積に着手し、金属板上にカソード電着によって堆積される p 型 Cu_2O 微粒子の粒径、密度分布、結晶性などの物理的特性を、印加する電位パルスの振幅、デューティ比 (ON/OFF の時間幅の比) 電着槽の各種試薬の濃度や pH、電着時の温度などの諸条件によって、制御できることを見出した。また、 Cu_2O のパルス電着の初期過程 (核成長や核形成) を電気化学測定によって追跡する新手法を提案した。

(3) 続いて、陽極酸化で作製した FNA 表面にパルス電着によって Cu_2O を堆積した α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 複合体において、気相光触媒反応過程の多角的な評価を行った。図3に示したガス循環を基にした測定系を構築し、気相メタノールと気相水の混合物を導入した条件下で、可視光照射に伴う水素生成が生じることを確認した (図4参照)。一方、 α - Fe_2O_3 単体、 Cu_2O 単体、Pt 担持 α - Fe_2O_3 試料のいずれに対しても水素生成は確認されなかったことから、 α - Fe_2O_3 と Cu_2O の双方が観測された光触媒水素生成において必要であることを示した。更に、ヒドロキシテレフタル酸の蛍光検出に基づく光酸化力評価や電子スピン共鳴を利用した酸素ラジカル検出に基づく光還元力評価も併せて実施し、 α - Fe_2O_3 と Cu_2O を組み合わせることで光触媒活性が向上することが判明した。一連の測定により、全電気化学手法により形成した α - Fe_2O_3 と Cu_2O のヘテロ接合において Z-スキーム反応機構が寄与していることを示すに至った。

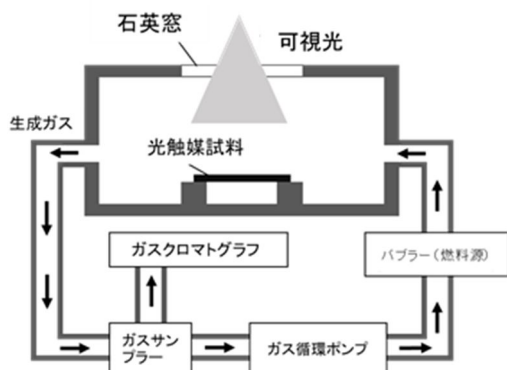


図3. ガス循環系を導入した気相光触媒反応分析装置の模式図.

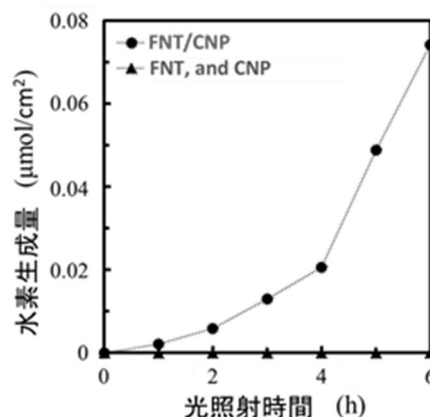


図4. 図3の測定系を用いた、 α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ 複合体における気相光触媒水素生成の測定結果.

(4) 陽極酸化で作製した酸化チタン (TiO_2) ナノチューブアレイ (TNA) 表面に、同じくパルス電着により Cu_2O 微粒子を堆積した試料に対して、高真空下においても、紫外光照射時にメタノール分解と水素生成が生じることを明らかにし、 Cu_2O 微粒子が貴金属フリーの助触媒として機能することを見出した。更に、紫外光と可視光の同時照射下での二酸化炭素 (CO_2) の光還元過程を高真空下で追跡し、 CO_2 光還元によって生成されるホルムアルデヒドやメタノールがリアルタイムで検出された。このように、図 1 に示した気相光触媒反応分析装置が CO_2 光還元過程の追跡にも有効であることを示す結果を得た。

(5) 光触媒リアクターにおける一つの形態として、ナノ構造光触媒と水素透過性金属を統合した二層メンブレンを用いることを検討した。実際に作成した TiO_2 ナノチューブアレイ (TNA) /Pd の二層膜 (TNA/Pd メンブレン) を用いて、水素生成と分離を同時に実現するメンブレンリアクターを作製し、その機能の温度依存性を詳細に評価した。膜厚 $7.5\mu\text{m}$ の TNA/Pd メンブレンを用いた測定の結果、図 5 に示すように、メタノールを犠牲剤とした水の光分解による水素生成・分離機能を確認し、メンブレンの温度上昇と共に水素生成速度や量子収率が段階的に向上することも示した。一連の実験結果より、パラジウムの水素化物形成等、パラジウム膜における水素透過に関わる現象が水素生成速度を律速していることが明らかとなった。現時点で、膜厚 $2\mu\text{m}$ の自立型 TNA/Pd メンブレンの薄膜化の作成に成功し、実際にメンブレンの薄膜化に伴う水素生成速度の向上を示唆する結果が得られている。

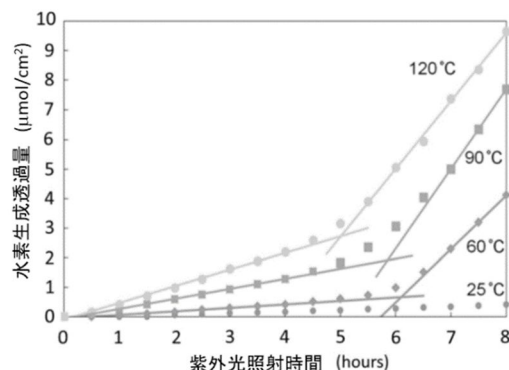


図 5. 作製した TNA/Pd メンブレンリアクターにおける水素生成透過量の温度依存性。

(6) 気相光触媒反応において、反応に寄与する物質の試料表面への吸着過程が反応速度、および光触媒活性を決定づけるため、その理解が大変重要である。この気体分子の吸脱着挙動が光触媒表面物性に関する知見を得るため、紫外光照射後の TiO_2 試料表面における表面電位と接触角の遮光条件下での緩和過程を、大気中及び窒素雰囲気下で追跡した。表面電位は KPFM を用いて測定した。その結果、大気中では表面電位と接触角の緩和はほぼ同じスケールの時定数 (数百秒のオーダー) で進行することが確認された。また、窒素雰囲気下では、この時定数がほぼ倍増する結果となり、大気中に存在する水や酸素分子の吸脱着挙動が一連の現象に寄与していると推察される。

(7) 本研究全体の成果として、まず、陽極酸化と電解めっきを組み合わせた全電気化学手法による酸化物半導体 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 , Cu_2O) のナノ構造、およびそれらの複合体の作製手法を確立した。続いて、 Cu_2O を貴金属フリーの助触媒として用いることで光触媒機能の向上が可能であることを気相光触媒反応分析から明らかにした。また、TNA/Pdメンブレンを光触媒リアクターの一つとして検討し、その機能評価を実施し、今後の光触媒リアクターの設計に役立つデータが得られた。さらに、光触媒試料表面において、KPFM による表面電位計測や接触角測定から、大気中に存在する水や酸素分子の吸脱着挙動に由来する緩和現象を追跡した。

以上より、ワイドギャップの酸化物半導体材料を対象として、気相反応場に着目した人工光合成反応に関する新しい知見、および高機能光触媒メンブレンリアクターの実現に向けた有益な成果を得ることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Asai Junki, Noda Kei	4. 巻 36
2. 論文標題 Temperature dependence of photoinduced hydrogen production and simultaneous separation in TiO2 nanotubes/palladium bilayer membrane	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena	6. 最初と最後の頁 04H101-1~7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1116/1.5029281	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohta Takahiro, Masegi Hikaru, Noda Kei	4. 巻 99
2. 論文標題 Photocatalytic decomposition of gaseous methanol over anodized iron oxide nanotube arrays in high vacuum	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Research Bulletin	6. 最初と最後の頁 367~376
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.materresbull.2017.11.027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masegi Hikaru, Imai Sakiko, Shivaji B. Sadale, Noda Kei	4. 巻 59
2. 論文標題 All-electrochemical fabrication of -Fe2O3 nanotube array/Cu2O composites toward visible-light-responsive photocatalysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab9279	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 2件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Noda Kei
2. 発表標題 Anodized metal oxide nanotube arrays for gas phase photocatalysis and photoinduced high-purity hydrogen production
3. 学会等名 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masegi Hikaru, Shivaji B. Sadale, Noda Kei
2. 発表標題 Gas phase photocatalytic H ₂ generation over -Fe ₂ O ₃ nanotube arrays/Cu ₂ O composite under visible light irradiation
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 五藤隼登、柵木光、野田啓
2. 発表標題 Cu ₂ O担持したTiO ₂ ナノ構造体における気相メタノール光触媒分解
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柵木光、Shivaji B. Sadale、野田啓
2. 発表標題 可視光照射下での酸化鉄ナノチューブアレイ/酸化銅複合体における気相光触媒水素生成
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masegi Hikaru, Goto Hayato, Shivaji B. Sadale, Noda Kei
2. 発表標題 Cu ₂ O nanoparticles for enhancing gas phase photocatalysis over metal oxide semiconductor nanostructures
3. 学会等名 47th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces (PCSI-47) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柵木光、Shivaji B. Sadale、野田啓
2. 発表標題 全電気化学手法による酸化鉄/酸化銅ナノ複合体形成と可視光触媒活性評価
3. 学会等名 表面技術協会 第141回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 五藤隼登、柵木光、野田啓
2. 発表標題 TiO ₂ ナノ構造体に堆積させるパルス電着Cu ₂₀ ナノ粒子の粒径制御
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野田啓
2. 発表標題 アノード酸化半導体ナノ構造における気相光触媒反応分析と高純度水素生成
3. 学会等名 表面技術協会 第139回講演大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柵木光、宮内勇人、Shivaji B. Sadale、野田 啓
2. 発表標題 電気化学測定によるCu ₂₀ 薄膜のパルス電着過程の追跡
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木普仁、浅井潤樹、野田啓
2. 発表標題 化学的剥離によるTiO ₂ ナノチューブアレイとPd膜の二層メンブレンの作製
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Furukawa Takuya, Noda Kei
2. 発表標題 Surface potential and hydrophilicity measurements on titanium dioxide before and after ultraviolet irradiation
3. 学会等名 46th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces (PCSI-46) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柵木光、Shivaji B. Sadale、野田啓
2. 発表標題 パルス電着法による酸化鉄ナノチューブアレイと酸化銅ナノ粒子との複合体形成
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古川拓弥、野田啓
2. 発表標題 紫外光照射前後のTiO ₂ 単結晶及び微粒子膜表面における表面電位計測と接触角測定
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Asai Junki、 Noda Kei
2. 発表標題 Temperature dependence of photoinduced hydrogen production and simultaneous purification in TiO ₂ nanotubes/palladium bilayer membrane
3. 学会等名 45th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces (PCSI-45) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Noda Kei、 Ohta Takahiro、 Masegi Hikaru
2. 発表標題 Methanol photocatalytic decomposition over anodized iron oxide nanotube arrays in high vacuum
3. 学会等名 European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 古川拓弥、野田啓
2. 発表標題 紫外光照射前後のTiO ₂ 単結晶及び微粒子膜表面における表面電位計測
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 浅井潤樹、野田啓
2. 発表標題 TiO ₂ ナノチューブとPd膜の二層メンブレンにおける光誘起水素生成・分離の温度依存性
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 柵木光、太田貴洋、野田啓
2. 発表標題 白金担持酸化鉄ナノ構造体を用いた真空下でのメタノールの気相光触媒分解
3. 学会等名 第77回マテリアルズ・テラリング研究会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----