

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年3月31日現在

機関番号：32612

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22850015

研究課題名（和文） In-situ X線吸収分光法による水分解光触媒の表面観察

研究課題名（英文） Surface observation of photocatalyst for water splitting by in-situ X-ray absorption spectroscopy

研究代表者

吉田 真明 (YOSHIDA MASAOKI)

慶應義塾大学・理工学部・助教

研究者番号：00582206

研究成果の概要（和文）：

水分解光触媒の反応下で X 線吸収分光法が行える in-situ X 線吸収分光測定システムを開発し、光触媒上の助触媒粒子の電子状態を測定することで、光触媒上から助触媒粒子への励起キャリアの移動を観察することを目的とした。その結果、光触媒サンプルによっては、光照射下で助触媒粒子が還元される様子が観測され、光触媒上から励起電子が移動していることが分かり、効率的な光触媒反応を行うための知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：

Photocatalytic water splitting is a promising technology for the sustainable production of hydrogen gas as an energy carrier. The utilization of metal or metal-oxide particle cocatalysts to semiconductor photocatalysts greatly enhances the overall photocatalytic efficiency. In this study, the electronic structure of cocatalyst on the semiconductor photocatalyst under UV irradiation was investigated by the in-situ X-ray absorption spectroscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,250,000	375,000	1,625,000
2011 年度	1,150,000	345,000	1,495,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：複合化学

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：表面・界面

1. 研究開始当初の背景

(1)水分解光触媒の研究

エネルギー問題や環境問題は地球規模で解決すべき課題であり、化石資源に依存しないエネルギー社会の実現が望まれている。中でも水素はクリーンなエネルギーキャリアとして注目され、近年は水素製造・利用に関する研究開発が国内・国外で盛んに行われ

ている。その中で、水を分解して水素と酸素を製造する水分解光触媒の研究に興味を持たれている。これまで、紫外光だけでなく、可視光でも水の全分解反応が達成されており、太陽光エネルギーを有効利用できるものと期待されている。しかしながら、実用化のためにはより長波長で高効率に駆動する光触媒材料の開発が求められており、光触媒が

吸収した光を効率よく目的の反応に使うために、どの反応過程が全反応を阻害しているのかを明らかにする必要がある。

(2)これまでの分光測定

光触媒の反応過程には、光の吸収、励起キャリアの生成、拡散、再結合反応、励起キャリアによる酸化・還元反応がある。これまで、可視光や赤外光を用いた吸収や発光による様々な分光学的手法により、そのキャリアダイナミクスが調べられてきた。その結果、半導体材料の励起状態が、フェムト秒からミリ秒に至るまで多くの成分からなる寿命を持つことが見出されている。一方で、近年は溶液中での光触媒材料の in-situ 寿命測定が行われており、Durrantらは可視光レーザーの透過吸収法により、TiO₂ 光触媒内の励起キャリアの寿命がミリ秒程度と非常に長いことを報告している(J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 13885.)。また、本研究代表者の吉田らも in-situ 赤外分光法を用いて GaN 光触媒上の白金助触媒粒子に吸着した CO 分子をプローブし、光触媒上から白金助触媒への励起キャリアの移動について議論している(J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 13218.)。このように、可視光や赤外光を用いた in-situ 分光法により、光触媒上での励起キャリアの挙動について多くのことが明らかになっている。

(3)本研究でのアプローチ

X 線吸収分光法は、触媒表面の微量な化学種の電子状態を観察することが可能であり、近年多くの電気化学 X 線吸収分光法の研究が行われている。その中で、電気化学的に白金電極上にプロトンが吸着すると X 線吸収スペクトルのピークが変化することが報告されている。そのため、光触媒内部で生成した励起電子が白金助触媒上へ移動すると、白金助触媒の電位が下がってプロトンが吸着するため、励起電子の移動を議論できる可能性がある。また、酸素生成サイトとして働く酸化マンガンなどの金属氧化物粒子は電極電位により構造変化することが報告されており、光触媒上にこれらの助触媒粒子を修飾すると、光触媒内部で生成した励起キャリアが助触媒粒子上に移動することで構造変化の様子を観測できるものと推測される。そこで、本研究では、光触媒サンプル上に存在する助触媒粒子を in-situ X 線吸収分光法で測定することで、水分解光触媒上で生成した励起キャリアが助触媒粒子へ移動する様子を観測することを考えるに至った。

2. 研究の目的

光触媒内部で生成した励起キャリアは触媒表面に移動し、励起電子が水素を、励起ホールが酸素を生成する。このとき、光触

媒表面に金属や金属氧化物などの助触媒粒子を修飾すると、水素や酸素の生成サイトとして機能するため、光触媒活性が向上することが知られている。そこで、本研究では、光触媒反応下で X 線吸収分光法を行える in-situ X 線吸収分光測定システムを開発し、光触媒上に存在する助触媒粒子の電子状態を測定することで、光触媒上での励起キャリアの移動を観測することを目的とした。

3. 研究の方法

光触媒サンプルとして Nb:SrTiO₃ 単結晶板を用意し、助触媒として白金粒子や酸化マンガン粒子を光電着法でそれぞれ修飾した(Pt/Nb:SrTiO₃ および MnO_x/Nb:SrTiO₃)。X 線光電子分光法や原子間力顕微鏡により、助触媒粒子の電子状態や粒径を測定した。In-situ X 線吸収分光測定システムは、Photon Factory の BL-12C と SPring-8 の BL01B1 で立ち上げた(図 1)。テフロン製セルに光触媒サンプル(作用電極)、Pt 線(対極)、Ag/AgCl(参照電極)を取り付け、不活性ガスでバブリングした Na₂SO₄ 水溶液中で、ポテンショスタットを用いて電極電位の制御を行った。電極表面に存在するわずかな助触媒粒子を測定するため、多素子半導体検出器を用いて蛍光 X 線を高感度に測定した。キセノンランプを用いて紫外光照射下での X 線吸収分光測定を行い、光触媒反応下での助触媒粒子の電子状態を観察した(図 2)。

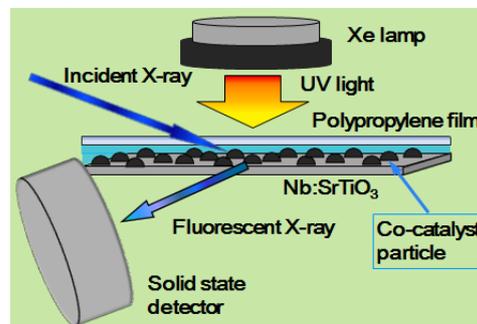


図 1. In-situ X 線吸収分光測定。

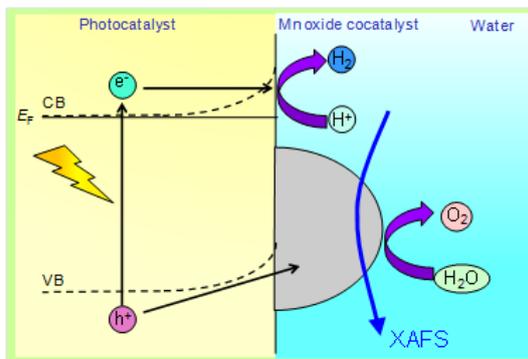


図 2. In-situ X 線吸収分光法による光触媒反応の研究。

4. 研究成果

(1) Pt/Nb:SrTiO₃ サンプル

Pt 助触媒粒子は水素生成サイトとして機能することが報告されており、光触媒反応中に励起電子が移動し、Pt 粒子の電位は下がってプロトンが吸着すると考えられる。そのため、本研究では、Pt/Nb:SrTiO₃ 基板の紫外光照射前後での Pt L_{III} 端の X 線吸収スペクトルを比較し、励起電子の移動が観測できるかどうかを試してみた。

まず、調製した Pt/Nb:SrTiO₃ サンプルを水溶液中で測定し、Pt 粒子は金属粒子として存在していることを確認した(図 3)。続いて、紫外光照射下で光触媒反応を進行させながら測定を行ったが、紫外光照射前とスペクトルに変化はなかった。さらに、サンプルの電位を制御して、電気化学測定でプロトン吸着を観測できる電位で X 線吸収分光測定を試みましたが、やはりプロトン吸着による吸収スペクトルの変化を観測することができなかった。これは、調製した白金粒子の粒径が数十 nm であったことから、白金バルク由来の信号が強くて表面敏感な測定ができなかったものと考えられる。そのため、数 nm の粒径の白金粒子を光触媒基板上に均一に修飾する必要がある、今後適切な光触媒サンプルの調製法を確立することを考えている。

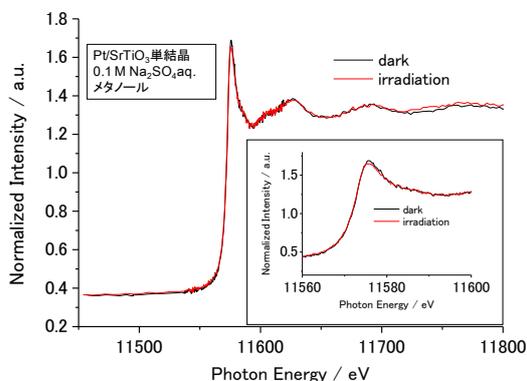


図 3. Pt/SrTiO₃ 光触媒サンプルの in-situ X 線吸収分光測定.

(2) MnO_x/Nb:SrTiO₃ サンプル

酸化マンガン粒子は酸素生成サイトとして機能することが知られており、光触媒反応中に励起ホールが移動し、酸化マンガン粒子の電位は上がって電子状態に変化が生じると考えられる。そこで、本研究では、価数の変化を追跡できるように、MnO_x/Nb:SrTiO₃ サンプルの電極電位の制御を行いながら、紫外光照射前後での Mn K 端の X 線吸収スペクトルを比較し、励起キャリアの移動を観測することを目的とした。

まず、サンプルを水溶液中に浸して

in-situ X 線吸収測定を行ったところ、6550 eV 付近にピークトップを持つ 2 個のマンガン酸化物が観測された。その後、光照射を行わずに電極電位を +1.0 V vs. Ag/AgCl とすると、6557 eV 付近にピークの立ちあがり観測され、3 個のマンガン酸化物に酸化されることが分かった。さらに、その電極電位に保って光照射を行うと、酸化光電流が観測されるとともに、一部のマンガン酸化物粒子が 2 価に還元される様子が観測された。これは、全体の光電極反応では酸素生成サイトに励起正孔が移動して酸素生成を行っているが、一部の助触媒粒子には逆のキャリアである励起電子が移動していることを示している。このとき、X 線吸収分光測定中に流れた電流には変化がないため、マンガン酸化物粒子上に移動する励起電子は全体の一部であると考えられる。このことは、光電極上に存在する全ての助触媒粒子が機能しているだけでなく、一部の助触媒粒子は酸素生成サイトとして機能していないことを示唆している(図 4)。

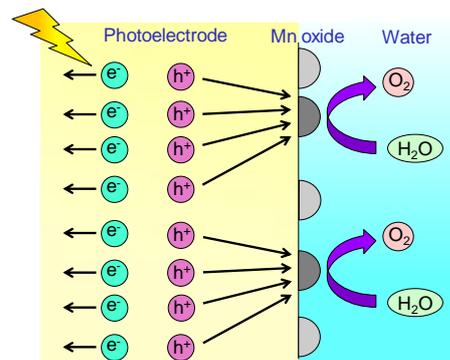


図 4a. 酸素生成サイトとして機能している酸化マンガン助触媒.

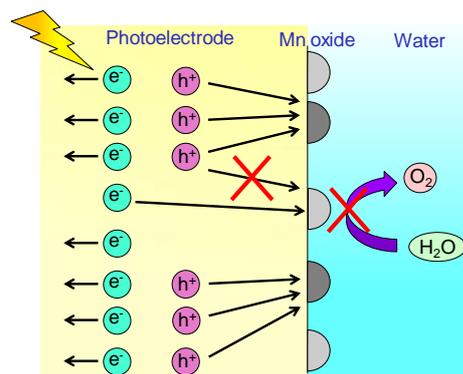


図 4b. 励起電子が移動して反応に不活性な酸化マンガン助触媒.

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 1 件)

- ① Masaaki Yoshida, Takahisa Hata, Takumi Yomogida, Ryo Toyoshima, Hitoshi Abe, Hiroshi Kondoh: "Photo-excited carrier transfer from Nb:SrTiO₃-photoelectrode to Co-oxide-cocatalyst for oxygen evolution studied by in situ XAFS", Photon Factory Activity Report, 査読無, #28, Part B., (2011), 86.

〔学会発表〕(計 9 件)

- ① 吉田真明、蓬田匠、畑延尚、豊島遼、新田清文、加藤和男、増田卓也、仁谷浩明、阿部仁、高草木達、宇留賀朋哉、朝倉清高、魚崎浩平、近藤寛、In-situ 電気化学 XAFS 法による水分解用光電極上の酸素生成助触媒への電荷移動の観察、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 26 日、横浜
- ② 蓬田匠、吉田真明、畑延尚、豊島遼、新田清文、加藤和男、増田卓也、仁谷浩明、阿部仁、高草木達、宇留賀朋哉、朝倉清高、魚崎浩平、近藤寛、In-Situ 電気化学蛍光 XAFS による光電極表面上の助触媒への電荷移動の測定、第 29 回 PF シンポジウム、2012 年 3 月 15 日、筑波
- ③ 紋谷祐爾、吉田真明、豊島遼、鈴木和馬、阿部仁、雨宮健太、間瀬一彦、近藤寛、Ambient Pressure XPS による酸化チタンへの窒素ドーピング反応過程の研究、第 29 回 PF シンポジウム、2012 年 3 月 15 日、筑波
- ④ 紋谷祐爾、吉田真明、豊島遼、鈴木和馬、阿部仁、雨宮健太、間瀬一彦、近藤寛、Ambient Pressure XPS による窒素ドーピング酸化チタン光触媒の生成過程の追跡、第 31 回表面科学学術講演会、2011 年 12 月 16 日、船堀
- ⑤ 吉田真明、畑延尚、蓬田匠、豊島遼、阿部仁、近藤寛、Photo-excited carrier transfer from Nb:SrTiO₃ photoelectrode to cobalt oxide cocatalyst for oxygen evolution studied by in situ XAFS、ISSS-6、2011 年 12 月 14 日、船堀
- ⑥ 紋谷祐爾、吉田真明、豊島遼、鈴木和馬、阿部仁、雨宮健太、間瀬一彦、近藤寛、Study on formation process of nitrogen doped TiO₂ with using ambient pressure XPS、ISSS-6、2011 年 12 月 14 日、船堀
- ⑦ 吉田真明、畑延尚、蓬田匠、豊島遼、阿部仁、近藤寛、In-situ 電気化学 XAFS 法による Nb:SrTiO₃ 光電極から酸化コバルト助触媒への光励起キャリア移動の観察、第 14 回 XAFS 討論会、2011 年 9 月 10 日、東岡崎
- ⑧ 紋谷祐爾、吉田真明、小宇佐友香、原田

大雅、豊島遼、阿部仁、雨宮健太、間瀬一彦、近藤寛、Ambient Pressure XPS を用いた窒素ドーピング酸化チタン光触媒の生成過程についての研究、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 26 日、横浜

- ⑨ 吉田真明、山方啓、久保田純、大澤雅俊、堂免一成、Photo-excited carrier transfer from GaN-photocatalyst to Pt-cocatalyst for hydrogen evolution studied by ATR-SEIRAS、TOCAT6/APCAT5、2010 年 7 月 22 日、札幌

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.keio.ac.jp/~kondoh/index/jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 真明 (YOSHIDA MASA AKI)
慶應義塾大学・理工学部・助教
研究者番号：00582206

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし