

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810112

研究課題名(和文)機能分離された多層構造を有する水分解用光触媒の開発と速度論的解析

研究課題名(英文)Development of photocatalysts with functionally-separated multi-layered structures and their kinetic investigation

研究代表者

久富 隆史(Hisatomi, Takashi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00637481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：高結晶性コアと光吸収シェルからなる機能性多層構造を特徴とする不純物ドーピングされたSrTiO₃光触媒を設計し、現在広く研究されているSrTiO₃:Rhよりも活性な光触媒を開発することを試みた。高結晶性のSrTiO₃をコアとし、LaRhO₃成分に富んだSrTiO₃シェルを形成させることで、SrTiO₃:Rhと同等かより優れる水素生成活性を示すSrTiO₃:La,Rh光触媒を合成することができた。さらに、水素生成光触媒と酸素生成光触媒を同一の導電層上に固定化することが二段階光励起による水分解反応の高活性化に有効であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This project aimed at preparation of doped SrTiO₃ photocatalysts that were more active than the commonly-used Rh-doped SrTiO₃ by designing functional multilayer structures consisting of highly-crystalline core and light absorber shell. SrTiO₃:La,Rh that showed the photocatalytic hydrogen evolution activity equal to or higher than SrTiO₃:Rh was produced by applying well-crystalline SrTiO₃ as the core and SrTiO₃ enriched with LaRhO₃ content as the shell. It was demonstrated that immobilizing a hydrogen evolution photocatalyst and an oxygen evolution photocatalyst on the same conductive layer upgraded the activity of the photocatalytic system in the water splitting reaction via the two-step photoexcitation.

研究分野：半導体上での水の分解反応

キーワード：光触媒 コアシェル構造 ドーピング 太陽エネルギー 水素 水分解 半導体物性 触媒・化学プロセス

1. 研究開始当初の背景

水素は化学工業における代表的な原料であり、触媒プロセスと組み合わせることで二酸化炭素や一酸化炭素から取り扱いの容易な液状の炭化水素に変換することができる。また、燃料電池を用いて高効率に電気・熱エネルギーに変換することも可能であるため、次世代のクリーンエネルギー媒体としての利用も期待されている。半導体光触媒・光電極による水の分解反応は太陽エネルギーを大面積で捕集し水素として貯蔵できる技術の一つとして注目され、長期的には少ない環境負荷で持続可能な水素製造を可能にするプロセスと位置づけられている。光触媒・光電極による水の分解反応は社会的関心の高い重要な研究分野であり、太陽エネルギー変換効率、耐久性、コストの大幅な改善が望まれる。

酸化物半導体光触媒は合成の容易さや安定性から大規模展開可能な光触媒・光電極材料として有望である。しかし、水の分解反応に活性な酸化物光触媒はバンドギャップが大きく太陽光を利用できない。酸化物半導体の可視光応答性の発現の手法として不純物ドーピングがあげられる(Kudo et al., Chem. Phys. 2007, 339, 104)。しかし、添加された不純物は酸化物半導体の結晶性を低下させるうえに再結合中心として機能するために光触媒活性を著しく低下させることも多く、その機能性は十分に解明・制御されているとは言い難いという問題があった。

2. 研究の目的

不純物準位に生成した正孔は寿命が短く移動度が小さいため、ドーパントを表面近傍に偏在させることが有効であると考えられる。SrTiO₃をはじめとするペロブスカイト型化合物はAサイト、Bサイトに様々な価数やイオン半径のカチオンを導入できるうえ、欠陥型ペロブスカイト構造や層状ペロブスカイト構造のように関連した結晶構造があるために材料設計の自由度が高い。そこで、本課題では高結晶性コアと光吸収シェルからなる機能性多層構造を特徴とする不純物ドーピングされたSrTiO₃光触媒を設計し、現在広く研究されているSrTiO₃:Rhよりも活性な光触媒を開発することを目指した。具体的には、未ドーピングのSrTiO₃をテンプレートコアとして表面からドーパントを添加することで、結晶性の低下を抑えつつドーパントの濃度分布を制御することを試みた。

3. 研究の方法

不純物添加の影響の検討に適した不純物添加SrTiO₃として、可視光照射下でのメタノール水溶液からの水素生成反応や、酸素生成光触媒と組み合わせた粒子間電子移動による二段階励起水分解反応に実績のあるRhドーピングSrTiO₃を選定した。さらに、結晶構造の類似性や三価のRh種の安定性の観点から

LaRhO₃との固溶化を意図し、LaをSrに対して共ドーピングした。LaとRhが共ドーピングされたSrTiO₃(SrTiO₃:La,Rh)を前駆体、焼成温度、焼成時間、組成等様々な条件で固相反応により合成し、水素生成反応活性や二段階励起水分解反応への応用を検討した。さらに、光触媒間の電子伝達の効率を向上させることによる二段階励起型水分解系の高活性化を目的に、粒子転写法を応用してSrTiO₃:La,Rhと酸素生成光触媒として機能するBiVO₄とともに導電層上に固定化した光触媒試料を製作し、その光触媒活性を評価した。

4. 研究成果

高結晶性のSrTiO₃をコアとし、LaRhO₃成分に富んだSrTiO₃:La,Rhシェルを形成させることで、SrTiO₃:Rhと同等かより優れる活性を示すSrTiO₃:La,Rh光触媒を合成することが可能になった。SrTiO₃:La,Rhは、まずSrCO₃とTiO₂の混合物を1100℃で焼成する固相反応によりSrTiO₃を合成し、得られたSrTiO₃とLa₂O₃,Rh₂O₃を前駆体として再度1100℃で焼成する二段階固相反応により合成した。比較のため、SrCO₃,TiO₂,La₂O₃,Rh₂O₃の混合物を直接焼成する一段階固相反応による試料合成や既報によるRhドーピングSrTiO₃も実施した。

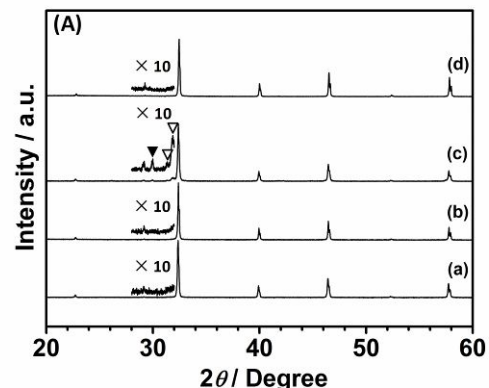


図1. (a) SrTiO₃, (b) RhドーピングSrTiO₃, (c) SrTiO₃:La,Rh (一段階固相法), (d) SrTiO₃:La,Rh (二段階固相法)のXRDパターン。ドーパント濃度はLa,Rhともに1%。LaRhO₃, La₂O₃に帰属される不純物はそれぞれ印、印で示した。Wang et al., Chem. Mater., 2014, 26, 4144-4150より許可を得て転載。Copyright © 2014, American Chemical Society.

図1にLa,Rh添加量がSr,Tiに対して1%であるSrTiO₃:La,Rhと1%RhドーピングSrTiO₃のX線回折(XRD)パターンを示す。二段階固相法で合成したSrTiO₃:La,RhはRhドーピングSrTiO₃と同様にSrTiO₃相に帰属され、単相で得ることができた。また、ドーパント濃度を4%まで大きくしても不純物を生成しなかった。RhドーピングSrTiO₃中には不活性な四価のRh種が含まれていることが拡散反射分光や

X線光電子分光により確かめられた。これに対し、二段階固相法で合成した $\text{SrTiO}_3:\text{La},\text{Rh}$ においては四価の Rh 種の生成が抑制されていることがわかった。他方、一段階固相法による合成では 1%の共ドーブ量でも LaRhO_3 の副生が認められた。これらの結果から、結晶性の SrTiO_3 をペロブスカイト型のテンプレートとして用いることで La_2O_3 や LaRhO_3 の相分離を抑制することができ、高濃度で La と Rh を共ドーブできることが明らかとなった。

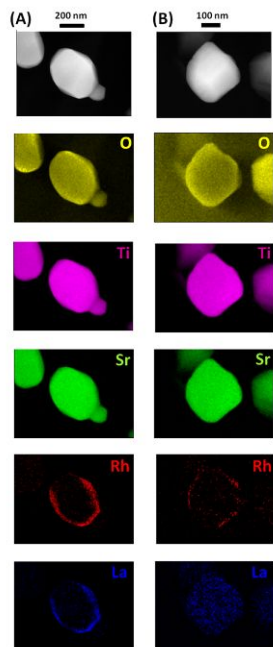


図 2. 二段階固相法により調製した $\text{SrTiO}_3:\text{La},\text{Rh}$ の STEM-EDX 像。焼成時間：(A) 6 時間，(B) 10 時間。Wang *et al.*, *Chem. Mater.*, 2014, 26, 4144-4150 より許可を得て転載。Copyright © 2014, American Chemical Society.

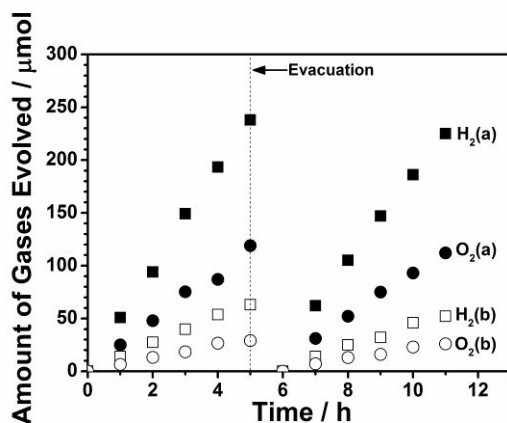


図 3. (a) $\text{Ru}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ または (b) $\text{Ru}/\text{SrTiO}_3:\text{La},\text{Rh}$ と $\text{Ir}/\text{CoO}_x/\text{Ta}_3\text{N}_5$ を用いた可視光照射下における二段階励起型水分解反応の経時変化。Wang *et al.*, *Chem. Mater.*, 2014, 26, 4144-4150 より許可を得て転載。

図 2 に二段階固相法で調製した $\text{STO}:\text{La},\text{Rh}$ 粒子の STEM-EDX 像を示す。二段階目の焼成時間を 6 時間とした $\text{STO}:\text{La},\text{Rh}$ はドーパントである La と Rh が表面に偏析し、意図したとおりコア・シェル状の粒子となっていることがわかった。焼成時間を 10 時間に延ばすと

粒子の中心部にもドーパント成分が観察され、熱拡散によりドーパントがより均一に分布したと考えられる。同様の結果は XPS 深さ方向分析でも得られ、焼成時間を制御することで試料全体にわたりコア・シェル状粒子が得られたと結論した。

二段階固相法で様々な条件で合成した $\text{SrTiO}_3:\text{La},\text{Rh}$ を水素生成助触媒として機能する Ru 微粒子で修飾し、メタノール水溶液からの水素生成反応に対する活性を評価した。その結果、二段階目の焼成時間が 6 時間である時に光触媒活性が最も高くなり、 $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ よりも約 3.5 倍高い光触媒活性を示した。さらに焼成時間を長くすると $\text{SrTiO}_3:\text{La},\text{Rh}$ の光触媒活性は徐々に低下した。図 2 に示した通り、6 時間焼成した試料は結晶性を損なうことなく、不純物準位の形成に参与する Rh 種を価数が制御された状態で表面近傍に偏在されている。そのため、短寿命で拡散距離が短い正孔を効率よく利用することができ、その結果光触媒活性が向上したと考えられる。 $\text{SrTiO}_3:\text{Rh}$ の代わりに本課題の成果として得られた $\text{SrTiO}_3:\text{La},\text{Rh}$ を水素生成光触媒として、Ir と CoO_x を担持した Ta_3N_5 を酸素生成光触媒として用いることで、図 3 に示す通り、粒子間電子移動による二段階励起水分解反応の活性が 3.8 倍に向上した。疑似太陽光照射下での水の分解反応を行うことで、太陽光水素変換効率が 0.037% に向上したことを確認した。

以上の実験結果から、高結晶性コアと光吸収シェルからなる不純物ドーパされた SrTiO_3 光触媒を設計・合成することで、従来よりも活性な光触媒を開発することに成功した。本研究課題で得られた $\text{SrTiO}_3:\text{La},\text{Rh}$ 粒子は粒子内部に意図的に不均質性が導入されており、従来の光触媒材料開発において支配的であった、均一で欠陥の少ない試料の合成を目指す方針とは異なる概念を提示するものであるといえる。

二段階励起型水分解反応の効率を低下させる要因として、水素生成光触媒と酸素生成光触媒の間の粒子間電子移動の効率が低いことがあげられる。また、粒子間の電子移動が進行するためには、二種類の光触媒粒子間に十分な強さの静電引力が働かなければならない。そのため、使用できる光触媒の種類や反応溶液の液性に制約があった。そこで、粒子転写法を応用して水素生成光触媒と酸素生成光触媒を同一の導電層上に固定化することを試みた。ここで、水素生成光触媒としては本課題で開発した $\text{SrTiO}_3:\text{La},\text{Rh}$ を、酸素生成光触媒は二段階励起水分解反応への応用実績があり、活性が高い BiVO_4 を用いた。また、導電層として金を真空蒸着法により二種類の光触媒粉末上に堆積させ、光触媒粒子と導電層の間に機械的強度と導通が良好な接合を形成させた (表 1, 試料 1)。比較のため、裏面導電層を用いずに二種類の光触媒を固定化した試料 (表 1, 試料 2)、裏面導電層

を有するが, SrTiO₃:La,Rh と BiVO₄のいずれか片方しか含まない試料(表1, 試料3と試料4) 従来の二種類の光触媒を水溶液中で攪拌する粉末懸濁系(表1, 試料5)を作製した。

調製した試料の可視光照射下での水分解反応活性を表1に示す SrTiO₃:La,Rh BiVO₄, Auの全ての構成要素を含む試料1は可視光照射下での水の完全分解反応に活性を示し, 化学量論比で水素と酸素を生成することができた。裏面導電層を含まない試料2は水分解活性が著しく低かったことから, SrTiO₃:La,Rh と BiVO₄が同一の導電層(Au薄膜)上に固定化されており, 電荷を授受できることが重要であることが示唆された。また, SrTiO₃:La,Rh と BiVO₄のいずれか片方を欠く試料は水の完全分解反応活性を示さなかったことから, 水素と酸素の生成が二段階励起型の光励起により進行していることが確認された。また, 試料5に示す粒子間電子移動を利用した粉末懸濁系による水の分解反応活性は試料1の5分の1以下であった。

表1. SrTiO₃:La,Rh と BiVO₄からなる光触媒系の水分解活性

試料	HER ^a	OER ^b	導電層 ^c	気体生成速度 ^d / μmol h ⁻¹ cm ⁻²	
				H ₂	O ₂
1				4.5	2.2
2			x	0.2	0.1
3		x		n.d. ^e	n.d. ^e
4	x			n.d. ^e	n.d. ^e
5			-	0.8	0.4

^a STO:La,Rh, ^b BiVO₄, ^c Au, ^d 可視光照射下 (> 420 nm), ^e 検出限界以下。は使用あり, xは使用なしを表す。

以上のことから, 粒子転写法を利用して水素生成光触媒と酸素生成光触媒を同一の導電層上に固定化することが二段階光励起による水分解反応の高活性化に極めて有効であることが確かめられた。この方法で作製された光触媒試料は二種類の光触媒粒子が導電層上に物理的に強固に固定されているため, 光触媒粒子表面の物理化学性質によらず様々な試料を応用することが可能である。また, 電子伝達のためにレドックス対を使用する必要がないことから, レドックス対が関与する逆反応の影響を考慮する必要がない。そのため, 従来のZスキーム型水分解反応の問題点を克服して高活性なZスキーム型水分解反応系の構築に貢献すると期待される。

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13件)

1. Takashi Hisatomi, Kazuhiro Takanabe, Kazunari Domen, “Photocatalytic Water-Splitting Reaction from Catalytic and Kinetic Perspectives”, *Catalysis Letters*, **2015**, *145*, 95-108. DOI: 10.1007/s10562-014-1397-z. (査読有)
2. Qian Wang, Yanbo Li, Takashi Hisatomi, Mamiko Nakabayashi, Naoya Shibata, Jun Kubota, Kazunari Domen, “Z-scheme Water Splitting Using Particulate Semiconductors Immobilized onto Metal Layers for Efficient Electron Relay”, *Journal of Catalysis*, **2014**, DOI: 10.1016/j.jcat.2014.12.006. (査読有)
3. Qian Wang, Takashi Hisatomi, Su Su Khine Ma, Yanbo Li, Kazunari Domen, “Core/Shell Structured La- and Rh-codoped SrTiO₃ as a Hydrogen Evolution Photocatalyst in Z-scheme Overall Water Splitting under Visible Light Irradiation”, *Chemistry of Materials*, **2014**, *26*, 4144-4150. DOI: 10.1021/cm5011983. (査読有)
4. Takashi Hisatomi, Jun Kubota, Kazunari Domen, “Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting”, *Chemical Society Reviews*, **2014**, *43*, 7520-7535. DOI: 10.1039/C3CS60378D. (査読有)

[学会発表](計12件)

1. Qian Wang, Takashi Hisatomi, Yanbo Li, Mamiko Nakabayashi, Naoya Shibata, Jun Kubota, Kazunari Domen, “Z-scheme Water Splitting Using Particulate Semiconductors Immobilized onto Metal Layers”, International Conference on Light Driven Water Splitting Using Semiconductor Based Devices, March 11, **2015**, Mallorca, Spain.
2. Takashi Hisatomi, Qian Wang, Yanbo Li, Su Su Khine Ma, Kazunari Domen, “La- and Rh-codoped SrTiO₃ as a Hydrogen Evolution Photocatalyst in Z-scheme Water Splitting”, International Conference on New Advances in Materials Research for Solar Fuels Production, Montreal, Canada, June 25, 2014.

[図書](計1件)

- Guijun Ma, Takashi Hisatomi, Kazunari Domen, Springer, “Semiconductors for

Photocatalytic and Photoelectrochemical Solar Water Splitting” in “From Molecules to Materials – A Pathway to Artificial Photosynthesis” edited by Elena A. Rozhkova and Katsuhiko Ariga, 2015, 321 (1-56).

〔産業財産権〕

出願状況（計1件）

名称：光触媒積層体及びその製造方法

発明者：堂免一成，久富隆史，王謙，仮屋伸子

権利者：国立大学法人東京大学、三菱化学株式会社、人工光合成化学プロセス技術研究組合

種類：特許

番号：特願 2014-286898

出願年月日：2014年9月12日出願

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久富 隆史 (HISATOMI, Takashi)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：00637481