

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810006

研究課題名(和文) 構造を規定した酸化物 - 擬似液体水界面における光触媒メカニズムの解明

研究課題名(英文) Photocatalytic mechanism at the interface between quasi-liquid water layer and well-defined oxides

研究代表者

杉本 敏樹 (Tohsiki, Sugimoto)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00630782

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)： 高効率水素・酸素発生触媒として知られる層状ペロブスカイト光触媒BaLa4Ti4O15を対象として、電子・正孔の過渡吸収強度の助触媒・水の有無等の環境依存性を詳細に調べた。その結果、水の光誘起酸化還元反応が電子・正孔密度の不均衡に起因した電場勾配に誘起されている事が明らかになった[J.Phys.Chem.C118, 10972(2014)]。

さらに、光触媒TiO2ナノ粒子、たとえ同じ光触媒ナノ粒子であっても界面水の局所構造と水素結合状態に応じて光触媒反応活性が大きく変わることを世界に先駆けて発見した[Nano Lett. 16, 1323-1327 (2016)]。

研究成果の概要(英文)： We show that NiOx nanoparticles loaded on a layered perovskite, BaLa4Ti4O15 (BLT), serve as an effective electron sink. Fittings of the decay profiles of TA at 402 nm with a trap detrapping kinetic model indicate that the oxidation of water appreciably starts at around 1 ms after the pump pulse, while the reduction of water takes place prior to oxidation in much earlier time domains. This implies that the redox reactions take place under substantial imbalance between electron and hole densities.

In addition, we have performed infrared transient and steady-state absorption spectroscopy of anatase TiO2 nanoparticles as a function of the number of water adsorbate layers. We have demonstrated that water molecules reversibly adsorb in the first layer on TiO2 nanoparticles are capable to trap photogenerated holes, while water in the second layer hydrogen bonding to the first-layer water makes hole trapping less effective.

研究分野：物理化学

キーワード：水分解-水素酸素発生光触媒 光誘起電荷ダイナミクス 赤外拡散反射分光 表面吸着水

1. 研究開始当初の背景

化石燃料に依存しない社会の実現に向けて、太陽光をエネルギーとして利用する技術開発が望まれている。その中で、水素は長期に亘って蓄積可能な化学エネルギーのキャリアとして注目を集めており、太陽光で水から水素を製造する半導体光触媒の研究が精力的に行われている。

一般に、単一の半導体を用いた光触媒反応の効率は極めて悪いのが現状である。そこで、反応効率の改善方法として、母体となる半導体の表面に金属や酸化物の微粒子を助触媒として担持する手法が広く用いられてきた。

種々の助触媒の中で、Pt や Ni(NiO)を担持することで光触媒反応活性が飛躍的に増大することが報告された。この発見は完全水分解(量論的な2対1の水素・酸素発生)光触媒の実用化の大きな原動力となったが、そのメカニズムについては未だ現象論的に理解されている程度にすぎない。これらの助触媒を用いても依然として光触媒の実用化の目安となるエネルギー変換効率には遠く、さらなる材料探索が望まれている。

既存の光触媒研究では「実際に反応を促進している半導体微粒子の表面構造が不均一であるため反応活性点を特定できていない」という**マテリアルギャップ**問題が立ちはだかり、また、表面科学研究としては「超高真空下で冷却した清浄表面に水分子を吸着させる従来の研究手法では、室温の大気圧下(液中)で実現している界面水分子の吸着状態を再現できていない」という**プレッシャーギャップ**問題が立ちはだかっている。

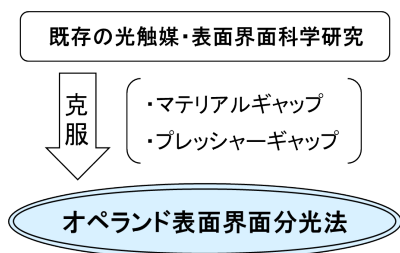


図1. 本研究で目指す分光手法

2. 研究の目的

光触媒反応活性メカニズムを分子レベルで明らかにするべく、水蒸気雰囲気下で *in-situ* 表面界面振動分光を行う。これにより、光触媒(母触媒・助触媒)/水界面における相互作用・電荷移動に関する分子スケールの物理化学を開拓することを目的とする。

3. 研究の方法

高効率水素・酸素発生触媒として知られる層状ペロブスカイト光触媒 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を対象に、マイクロ秒～秒オーダーの時間領域の過渡吸収分光を行った。電子・正孔の過渡吸収強度の NiO 助触媒・水の有無等の環境依存性を詳細に調べた。

室温の真空容器内で水蒸気圧力を精密に制御することにより光触媒 TiO_2 ナノ粒子表面のみを水液膜で覆い、液膜を制御して紫外ポンプ・可視プローブ過渡吸収と拡散反射赤外吸収測定を行った。

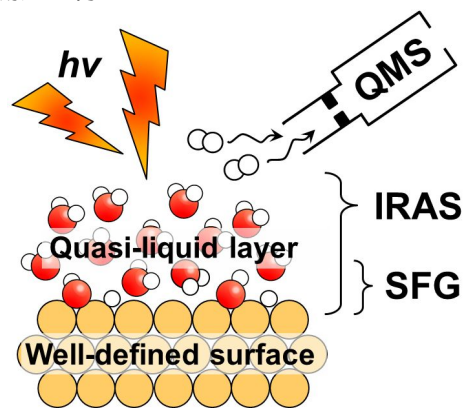


図2. マテリアルギャップ、プレッシャーギャップを克服したオペランド表面界面振動分光法の概念図。

4. 研究成果

NiO 助触媒の有無・水の有無などの環境を変化させて $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の時間領域の過渡吸収分光をマイクロ秒～秒オーダーで行ったところ、電子による水の還元反応がマイクロ秒オーダーで、正孔による水の酸化反応がミリ秒オーダーで起こっていることが明らかになった。電子・正孔密度が粒子内とその近傍で不均衡に分布する事で大きな電場勾配が発生し、その電場勾配によって水の光誘起酸化還元反応が起こることを解明した。

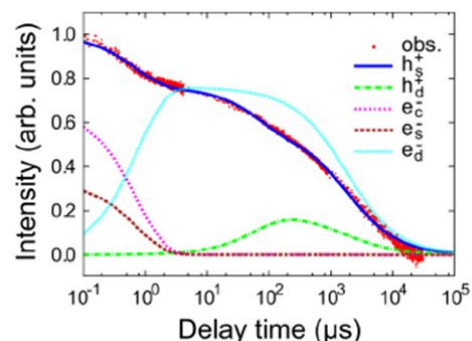


図3. $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ における光誘起電子・正孔消費ダイナミクス。

室温の真空容器内で水蒸気圧力を精密に制御する技術を構築した。これにより、光触媒ナノ粒子表面のみを水液膜で覆い、その膜厚を1分子層レベルでコントロールすることが可能となった。膜厚を系統的に変化させたTiO₂ナノ粒子に対して、紫外ポンプ-可視プローブ過渡吸収と拡散反射赤外吸収測定を行ったところ、光誘起ホール濃度の減衰ダイナミクスが液膜形成に大きく依存し、特に1層目/2層目の水分子吸着層の形成に伴い正孔補足量が増大/減少する事を見出した。これにより、たとえ同じ光触媒ナノ粒子であっても界面水の局所構造と水素結合状態に応じて光触媒反応活性が大きく変化しうることを世界に先駆けて発見した。

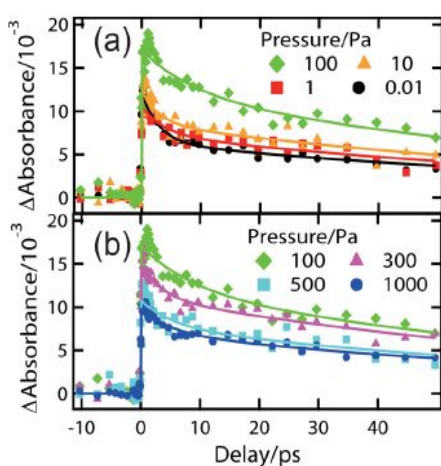


図 4. アナターゼ TiO₂ ナノ粒子における光誘起正孔の時間分解過渡吸収測定の結果。(a)水蒸気圧力 0.01~100Pa, (b) 100~1000Pa .

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 10件)

M. Yabuta, T. Takayama, K. Shirai, K. Watanabe, A. Kudo, T. Sugimoto & Y. Matsumoto, Effects of cocatalyst on carrier dynamics of a titanate photocatalyst with layered perovskite structure. *J. Phys. Chem. C* **118**, 10972 (2014).

T. Sugimoto & K. Fukutani, Effects of Rotational-Symmetry Breaking on Physisorption of Ortho- and Para-H₂ on Noble Metal Surface. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 146101 (2014).

Y. Ishino, K. Miyata, T. Sugimoto, K. Watanabe, Y. Matsumoto, T. Uemura & J. Takeya; Ultrafast Exciton Dynamics in Dinaphtho[2,3-b:2'3'-f]thieno[3,2-b]-thiophene Thin Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 7501-7512 (2014).

T. Sugimoto; Ortho-Para Conversion of Molecular Hydrogen physisorbed on highly-pure amorphous solid water surfaces. *Low Temp. Mat. Sci. Kyoto Univ.* **26**, 10-17 (2015).

K. Miyata, S. Tanaka, T. Sugimoto, K. Watanabe, T. Uemura, J. Takeya, & Y. Matsumoto; Coherent Phonon Dynamics in Singlet Fission of Rubrene Single Crystal, *Springer Proceedings in Physics*, **162**, 218-221 (2015).

K. Miyata, S. Tanaka, Y. Ishino, K. Watanabe, T. Uemura, J. Takeya, T. Sugimoto, & Y. Matsumoto, Microscopic hole transfer efficiency in organic thin film transistors studied with charge modulation spectroscopy, *Phys. Rev. B* **91**, 195306 (2015).

K. Shirai, T. Sugimoto, K. Watanabe, M. Haruta, H. Kurata & Y. Matsumoto, Effect of Water Adsorption on Carrier Trapping Dynamics at the Surface of Anatase TiO₂ Nanoparticles. *Nano Lett.* **16**, 1323-1327 (2016).

S. Tanaka, K. Miyata, T. Sugimoto, K. Watanabe, T. Uemura, J. Takeya & Y. Matsumoto; Enhancement of the Exciton Coherence Size in Organic Semiconductor by Alkyl-Chain Substitution. *J. Phys. Chem. C* **120**, 7941-7948 (2016).

T. Sugimoto & K. Fukutani; Nuclear Spin Dynamics of Molecular Hydrogen Adsorbed on Solid Surfaces –Interdisciplinary Surface Electromagnetic Process. *J. Phys. Soc. Jpn. (in press)*.

T. Sugimoto, N. Aiga, Y. Otsuki, K. Watanabe & Y. Matsumoto; Emergent high-Tc ferroelectric ordering of strongly correlated and frustrated protons in heteroepitaxial ice film. *Nature Physics (in press)*.

[学会発表](計 15件)

木村仁士,坂本雅典,古部昭広,杉本敏樹,渡邊一也,松本吉泰,寺西利治, Au/ZnSヘテロ構造ナノ粒子の合成と可視光誘起電荷分離, ナノ学会第13回大会,ポスター発表(P2-19),東北大学片平さくらホール, 2015年5月11日(月)-13(水),

坂本雅典・木村仁士・古部昭広・杉本敏樹・渡邊一也・松本吉泰・寺西利治, Au/ZnSヘテロ構造ナノ粒子の可視光励起による電荷分離状態, 2015年光化学討論会, 口頭発表(3D09), 大阪市立大学 杉本キャンパス, 2015年9月9日-11日.

藪田光教, 則岡慎平, Jia Qingxin, 渡邊一也, 工藤昭彦, 杉本敏樹, 松本吉泰, 顕微鏡過渡吸収分光法による光触媒 BiVO_4 の雰囲気下キャリアダイナミクス, 第9回分子科学討論会, ポスター発表(3P054), 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015年9月16日-19日.

杉本敏樹, 相賀則宏, 原田国明, 渡邊一也, 松本吉泰, Pt(111)表面に作成した強誘電アモルファス氷薄膜の誘電緩和と結晶転移, 東京大学物性研究所短期研究会「ガラス転移と周辺分野の科学」, ポスター発表, 東京大学物性研究所, 2015年7月30日-8月1日.

杉本敏樹, 福谷 克之, スピン軌道相互作用に起因した電子スピン-重項-三重項間結合の増強, 第9回分子科学討論会, 2P015, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015年9月16日-19日.

杉本敏樹, 國貞雄治, 福谷克之, 物理吸着水素分子の非弾性トンネル分光に観られる回転励起散乱のメカニズム, 第9回分子科学討論会, 1C04, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015年9月16日-19日.

田中駿介, 高橋翔太, 渡邊一也, Marin Petrovic, Marko Kralj, Predrag Lazic, 杉本敏樹, 松本吉泰, Cs原子が層間挿入されたIr(111)表面上のグラフェンの電子励起状態ダイナミクス, 第9回分子科学討論会, 口頭発表(1C02), 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015年9月16日-19日.

原田国明, 加藤史明, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰, アモルファス氷薄膜の結晶化に対するPt(111)基板の影響, 第9回分子科学討論会, 口頭発表(2B09), 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015年9月16日-19日.

大槻友志, 相賀則宏, 加藤史明, 原田国明, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰, Rh(111)表面上に蒸着させた氷薄膜の和周波発生振動分光, 第9回分子科学討論会, 口頭発表(2B08), 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015年9月16日-19日.

加藤史明, 原田国明, 大槻友志, 相賀則宏, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰, Pt(111)上の氷薄膜におけるH/D交換反応, 第9回分子科学討論会, ポスター発表(1P047), 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015年9月16日-19日. 分子科学会優秀ポスター賞

高橋翔太, 田中駿介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 植村隆文, 竹谷純一, 松本吉泰, 有機固体を対象とする蛍光検出2次元電子分光システムの構築, 第9回分子科学討論会, ポスター発表(4P052), 東京工業大学大岡山キャンパス, 2015年9月16日-19日.

杉本敏樹, 相賀則宏, 大槻友志, 原田国明, 加藤史明, 渡邊一也, 松本吉泰, 強誘電アモルファス氷薄膜の誘電緩和と結晶転移, 第35回表面科学学術講演会, ポスター発表(1Hp07), つくば国際会議場, 2015年12月1日-3日.

Kenji Shirai, Toshiaki Sugimoto, Haruta Mitsutaka, Hiroki Kurata, Kazuya Watanabe, and Yoshiyasu Matsumoto, Optimum trapping of photogenerated electrons in TiO_2 nanoparticles controlled by water adsorption, The 9th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics (USD9), Poster(P31), Resort Hotel Laforet Biwako. May 25-29, 2015, Lake Biwa, Japan.

Toshiaki Sugimoto, Yuji, Kunisada, & Katsuyuki Fukutani, *Theory of rotational inelastic electron tunneling for physisorbed H_2* , The 15th International Conference on Vibrations at Surfaces, Poster session A-17, Donostia-San Sebastián, Spain, June 22-26, 2015.

杉本敏樹, エピタキシャル氷薄膜における
界面誘起配向秩序, 日本物理学会第 71 回
年次大会, 招待講演(20pAJ-2), 東北学院大
学(泉キャンパス), 2016 年 3 月 19 日 21 日

(2)研究分担者
()

研究者番号:

〔図書〕(計 0 件)

(3)連携研究者
()

研究者番号:

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

京都大学理学研究科化学専攻のホームページ
<http://www.kuchem.kyoto-u.ac.jp/organization/member/toshiki.html>

京都大学理学研究科のホームページ

<http://www.sci.kyoto-u.ac.jp/ja/research/researcher/toshikisugimoto-ch.html>

所属研究室のホームページ

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/molspec/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

杉本敏樹 (SUGIMOTO, Toshiki)
京都大学理学研究科化学専攻・助教
研究者番号: 00630782