

令和元年6月3日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02250

研究課題名(和文) タantal酸ナトリウム光触媒のダイナミズム：世界最高収率を実現するしくみの解明

研究課題名(英文) Sodium Tantalate (NaTaO₃) Photocatalysts: Why So Active for Water Splitting

研究代表者

大西 洋 (ONISHI, HIROSHI)

神戸大学・理学研究科・教授

研究者番号：20213803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,700,000円

研究成果の概要(和文)：世界最高レベルの量子収率で水を水素と酸素に全分解するタantal酸ナトリウム(NaTaO₃)光触媒を対象に、金属カチオンドーピングが量子効率を向上させるしくみを解明した。ドーピングしたアルカリ土類金属カチオン(Sr²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺)がペロブスカイト型結晶格子のAサイト(Na⁺カチオン)とBサイト(Ta⁵⁺カチオン)を同時置換してSr(Sr_{1/2}Ta_{2/3})O-NaTaO₃のような固溶体を生成する。さらに微粒子表面でドーピング濃度が上がる濃度傾斜が自然発生して、伝導帯にエネルギー傾斜をつくり、光励起した電子と正孔を空間的に分離することが、量子収率の鍵となることを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光による水素燃料合成(広い意味での人工光合成)の実用化をめざした光触媒材料の探索がすすみ、波長の短い紫外光をエネルギー源とする水素製造の効率は、半導体光触媒がはじめて開発された50年前には考えられなかったほど高い水準に到達した。この高効率を維持しつつ、より波長の長い太陽光で励起できる材料の開発が世界中で進められている。しかし、収率向上の学理ははまだ解明されておらず、指針のない状況での開発は試行錯誤の連続とならざるをえない。本研究の成果として提案した金属カチオンドーピングによる効率向上のしくみは、光触媒のサイエンスを一步前進させるとともに、現在進行中の材料開発に指針を提供する意義をもつ。

研究成果の概要(英文)：Sodium tantalate (NaTaO₃) is the first semiconductor photocatalyst which produces hydrogen-oxygen mixed bubbles in the overall water splitting reaction, when properly doped with metal cations. This research project has been organized to answer the question of why doping with metal cations raised the quantum efficiency of the reaction. In-depth studies focused on Sr cation doping revealed that the electron-hole recombination rate was reduced when Ta cations were exchanged with Sr cations. Sodium cations were simultaneously exchanged to balance the cationic and anionic charges to form NaTaO₃-Sr(Sr_{1/3}Ta_{2/3})O₃ solid solution. In addition, the intra-particle distribution of Sr cations played an essential role. Strontium cations segregated to produce graded composition from the Sr-rich surface to the Sr-poor core. The bottom of the conduction band lifted up at the Sr-rich surface, and the excited electrons were driven to the Sr-poor core leaving holes at the surface.

研究分野：触媒化学

キーワード：人工光合成 電子励起状態 金属酸化物 光触媒 電荷分離 ペロブスカイト構造 ヘテロ接合 ドーピング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽光による水素燃料合成(広い意味での人工光合成)の実用化をめざして光触媒材料の探索がすすみ、エネルギー変換効率は半導体光触媒がはじめて開発された50年前には考えられなかったほど高い水準に達している。たとえば、ペロブスカイト構造をとるタンタル酸ナトリウム(NaTaO_3 ; 図1)に適量の金属カチオン(1-5 mol%の Sr^{2+} , La^{3+} など)をドーピングし、さらに微量の助触媒(NiO クラスタなど)で表面を修飾すると、バンドギャップ励起による水の全分解反応速度が一桁向上して世界最高レベル(量子効率50%超)となる[Kudo, Kato, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 331, 373]。この発見は日本における材料探索の輝かしい成果である。しかし、発見から15年を経た2015年においても「金属カチオンドーピングが量子効率を向上させるしくみ」は明らかになっていなかった。2016年度から3年間にわたる本研究プロジェクトでは「金属カチオンドーピングによる量子効率向上のしくみ」を明らかにして「金属酸化物半導体の光励起・励起電荷キャリア輸送・表面反応をつかさどる新しいサイエンスを作る」というゴールに一步近づくことを目標とした。

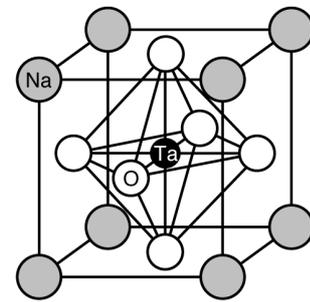


図1. NaTaO_3 の結晶構造

2. 研究の目的

世界最高レベルの量子収率で水を水素と酸素に分解するタンタル酸ナトリウム光触媒を利用して(1)金属カチオンドーピングが量子効率を向上させるしくみを解明する。同時に(2)半導体結晶内部での光励起から、励起電子と正孔の結晶表面への輸送を経て、水分解反応による最終生成物の放出にいたるダイナミズムを時間分解計測する手法を複数開発する。

3. 研究の方法

(1) 金属カチオンドーピングが量子効率を向上させるしくみの解明

ドーピングした金属カチオンの局所構造(最近接酸素アニオンの配位数と結合距離)を決定するためにエックス吸収分光法(XAFS)を用いた。研究協力者である一國伸之(千葉大学教授)と協働して放射光実験施設 Photon Factory のビームライン 12C と NW10A を用いて光触媒の XAFS を測定した(課題番号 2016G057 および 2018G078)。XAFS による局所構造解析と相補的なエックス線回折のリートベルト解析を Christof Wöll (カールスルーエ工科大学教授)との共同研究として実施した。また、科学技術振興機構によるさくらサイエンスプログラムのもとで、タンマサート大学(タイ)の大学院生1名をインターンシップに受け入れた機会に、 Sr^{2+} カチオンをドーピングしたタンタル酸カリウム(KTaO_3)光触媒を合成して NaTaO_3 光触媒と比較し、 Sr^{2+} カチオンドーピングの効果を幅広く検討した。

(2) 人工光合成光触媒のダイナミズムを計測評価する手法の開発

3名の研究分担者(立川貴士・高橋康史・小堀康博)とのあいだで3年間にわたってとぎれない協働体制を構築し、単一粒子蛍光分光法・走査型電気化学顕微鏡法・時間分解電子スピン共鳴分光法を NaTaO_3 光触媒の計測評価に活用する手法を構築し、ノウハウを集積した。

4. 研究成果

(1) 金属カチオンドーピングが量子効率を向上させるしくみの解明

Sr^{2+} によるBサイト置換の必要性: NaTaO_3 光触媒を真空中で Hg-Xe ランプ光でバンドギャップ励起すると 4000 cm^{-1} から 1000 cm^{-1} にむけて吸光度が単調増大する赤外吸収があらわれる。この吸収は光励起された電子による吸収である。 NaTaO_3 光触媒に Sr^{2+} カチオンを固相合成法でドーピングすると赤外吸光度が増大した事実からドーピングによる電子-正孔再結合の抑制を確認した。この固相合成体の原子スケール構造を XAFS を用いて決定し(図2)、 Sr^{2+} カチオンが NaTaO_3 がもつペロブスカイト型結晶格子のAサイト(Na^{+} カチオン)とBサイト(Ta^{5+} カチオン)を同時置換することを明らかにした。同時置換によって生じる $\text{Sr}(\text{Sr}_{1/2}\text{Ta}_{2/3})\text{O}-\text{NaTaO}_3$ 固溶体はカチオンおよびアニオンの空孔を有しないために、結晶内部から表面への電子および正孔の輸送を阻害しないと期待できる。

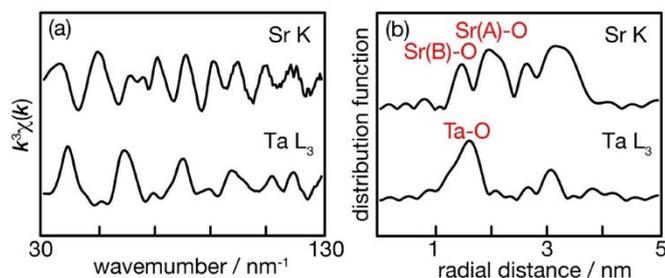


図2. Sr^{2+} カチオンをドーピングした NaTaO_3 光触媒のエックス線吸収スペクトル. Sr K 吸収端と Ta L_3 吸収端の吸収スペクトルを(a)に示し、それらをフーリエ変換して求めた動径分布関数を(b)に示す。 NaTaO_3 のAサイトまたはBサイトを置換した Sr^{2+} カチオンを Sr(A)と Sr(B)と表記した。

Sr²⁺濃度傾斜の必要性：固相合成法で Sr²⁺をドーピングした NaTaO₃ 光触媒をフッ化水素酸でエッチングすると蛍光エックス線分析で決定した Sr 濃度が減少した。これは光触媒微粒子の表面から中心にむかって Sr²⁺濃度が減少する濃度傾斜の存在を示している。濃度傾斜が電子-正孔再結合の抑制にはたす役割を明らかにするために、Sr²⁺濃度を 2 mol% に保ちつつ濃度傾斜の強弱を制御した光触媒を熔融塩合成法で調製した。原料混合物を塩化ナトリウム (NaCl) 熔融塩中で加熱する時間を 1 時間に短縮することで Sr²⁺濃度傾斜の大きい光触媒を、60 時間まで延長することで濃度傾斜の小さい光触媒を得た。一次粒子径は 0.1 μm で加熱時間によって変化しなかった (図 3 上)。これらの光触媒を紫外光励起して測定した赤外吸光度変化 (すなわち励起電子量) が、加熱時間を 1 時間から 60 時間へ延長したことによって減少した事実 (図 3 下) にもとづいて Sr(Sr_{1/2}Ta_{2/3})O-NaTaO₃ 固溶体微粒子内部に生じる Sr²⁺カチオンの濃度傾斜が電子-正孔再結合を抑制する鍵となることを提案した。

Sr²⁺カチオン濃度傾斜による再結合抑制のしくみ：純粋な NaTaO₃ のバンドギャップは 4.0 eV であり、吸収端は Sr²⁺ドーピングによってわずかに短波長側

へシフトする。シフトの原因は、長距離秩序をもつ Ta⁵⁺カチオンの配列を B サイト置換した Sr²⁺カチオンが分断することによって Ta5d 軌道の重なりが阻害され、伝導帯のエネルギー幅が縮小して伝導帯下端が上昇することにある。1-5 mol% の Sr²⁺カチオンドーピングによる吸収端シフトは 5 nm であり、バンドギャップ変化に換算すると伝導帯下端が 50 meV だけ上昇したことに相当する。NaTaO₃ 微粒子中心に Sr²⁺カチオンが存在しないと仮定すると、Sr²⁺カチオン濃度の高い微粒子表面にむかって伝導帯下端がなめらかに 50 meV 上昇する (図 4)。紫外光照射によって伝導帯に励起された電子は、伝導帯下端の傾きに沿って粒子中心方向へ運動するから、エネルギー傾斜をもたない価電子帯に生成した正孔から空間的に引き離される。空間的に分離した励起電子と正孔が再結合消滅する確率は減少する。

今後の展開：アルカリ土類金属カチオンに焦点を絞ってドーピングが NaTaO₃ 光触媒の量子効率を向上させるしくみを提案して研究目的 (1) を達成した。本研究が提案した再結合抑制のしくみを多角的に検証し深化するための新たなプロジェクトを国際共同研究加速基金による国際共同研究 (B) 「人工光合成の学理：タンタル酸ナトリウム光触媒をプラットフォームとする多国間協働」として 2018 年 10 月にスタートさせた。Sr²⁺ドーピングと La³⁺ドーピングの比較や、NaTaO₃ と同じペロブスカイト型の結晶構造をとる SrTiO₃ 光触媒への金属カチオンドーピングとの比較をとおして、金属カチオンドーピングが半導体光触媒の量子効率を向上させる普遍的メカニズム、すなわち光触媒化学の新しいサイエンスを明らかにしてゆく。

(2) 人工光合成光触媒のダイナミズムを計測評価する手法の開発

走査型電気化学顕微鏡による溶存酸素検出：高橋康史 (研究分担者) と協働して、4 電子酸化の最終生成物として水中に放出される酸素を、ディスク成形した光触媒にマイクロ電極を接近させて電気化学的に検出する手法を構築した。走査型電気化学顕微鏡 (scanning electrochemical microscopy: SECM) の空間分解能を向上させるために開発したマイクロ電極を、光触媒ディスク近傍の溶存酸素濃度を時間分解計測するために転用するアイデアの有効性を実証した。直径 10 μm の白金電極を、Sr²⁺をドーピングして NiO 助触媒で修飾した NaTaO₃ 光触媒のディスクから 10 μm まで接近させて、励起紫外光の ON/OFF に対応する酸素濃度の増減を検出した。時間分解能はディスクから電極までの酸素拡散時間で制限され、フィックの法則にもとづく有限要素法シミュレーションから拡散距離 10 μm での時間分解能を 100 ms と見積もった。

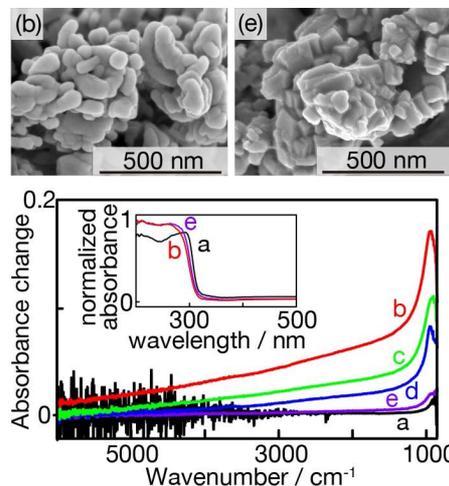


図 3. 熔融塩合成法で Sr²⁺ をドーピングした NaTaO₃ 光触媒。上図：熔融塩に (b) 1 時間または (e) 60 時間浸漬した光触媒の粒子形状。下図：(b) 1, (c) 10, (d) 20, (e) 60 時間浸漬した光触媒を紫外光励起したことによる赤外吸光度変化。(a) は Sr²⁺ をドーピングしていない NaTaO₃ 光触媒の赤外吸光度変化。光触媒 (a), (b), (e) の紫外可視吸収スペクトルを挿入図に示す。

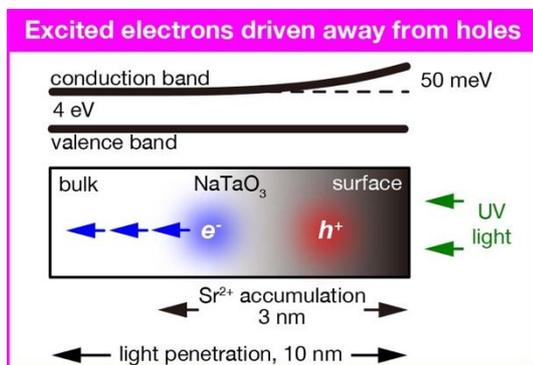


図 4. Sr²⁺ カチオンの濃度傾斜が駆動する励起電子と正孔の空間分離。

深紫外光励起による単一粒子蛍光分光：立川貴士（研究分担者）が現有する顕微鏡装置を波長 266 nm の深紫外励起光に対応できるように改造した（図 5）。改造した顕微鏡を用いて NaTaO₃ 光触媒単一粒子の蛍光スペクトルを時間分解計測することに成功した。測定した蛍光スペクトルとその時間変化は、前項で提案した電子-正孔の空間分離メカニズム（図 4）を支持するものであった。

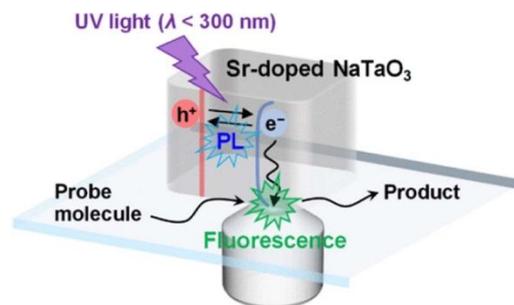


図 5. 波長 266 nm の深紫外励起光を用いた単一粒子蛍光分光測定。

光励起電子状態の電子スピン共鳴分光：小堀康博（研究分担者）と協働して、バンドギャップ励起した NaTaO₃ 光触媒の電子スピン共鳴（EPR）スペクトルを時間分解計測した。予想外の現象として、YAG レーザー光源からの紫外励起光（波長 266 nm・時間幅 10 ns・パルスエネルギー 1 mJ pulse⁻¹）を照射した石英試料管（光触媒なし）から EPR 信号（g 値 2.000・寿命 1 μs）が発生した。おそらく多光子励起による電子励起を経て石英中に生じたラジカル種が発する信号である。この妨害信号から NaTaO₃ 光触媒に由来する EPR 信号を分離することが難しかったため、レーザーパルス励起光を用いた時間分解計測を断念せざるを得なかった。代替手段として、紫外 LED（波長 280 nm・光強度 30 mW）から励起パルス光（時間幅 1 ms）を得て、磁場変調（変調周波数 100 kHz）をかけた EPR 測定と組みあわせる手法を考案した。

今後の展開：光触媒のダイナミズムを時間分解計測する手法を複数構築するという目標を達成した。構築した計測評価法を用いて水分解による酸素生成反応を速度論的に解析する新たな研究プロジェクトを科学研究費基盤研究（A）「半導体光触媒による水の 4 電子酸化反応：高効率な逐次物質変換のメカニズム」として 2019 年 4 月にスタートさせた。本研究で得た知見と経験をもとにし、時間領域 1~1000 ms に焦点を絞って水分解反応の中間体化学種と最終生成物を時間分解計測する構想である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 7 件）研究代表者

Onishi, H., Sodium Tantalate Photocatalysts Doped with Metal Cations: Why Are They Active for Water Splitting? *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1825-1834. 査読あり. DOI: 10.1002/cssc.201802935. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201802935> からオープンアクセス.

Mizutani, S.; Karimata, I.; An, L.; Sato, T.; Kobori, Y.; Onishi, H.; Tachikawa, T., Charge Carrier Dynamics in Sr-Doped NaTaO₃ Photocatalysts Revealed by Deep UV Single-Particle Microspectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 12592-12598. 査読あり. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01929.

Sudrajat, H.; Zhou, Y.; Sasaki, T.; Ichikuni, N.; Onishi, H., The Atomic-Scale Structure of LaCrO₃-NaTaO₃ Solid Solution Photocatalysts with Enhanced Electron Population. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 5148-5157. 査読あり. DOI: 10.1039/c8cp07688j. http://www.lib.kobe-u.ac.jp/handle_kernel/90005830 にてリポジトリ公開.

Honda, H.; Sasahara, A.; Onishi, H., Cobalt Porphyrins on Mica: Atomic Force Microscope Imaging in Organic Solvents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2019**, *561*, 194-200. 査読あり. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.10.069. http://www.lib.kobe-u.ac.jp/handle_kernel/90005357 にてリポジトリ公開.

An, L.; Kitta, M.; Iwase, A.; Kudo, A.; Ichikuni, N.; Onishi, H., Photoexcited Electrons Driven by Doping Concentration Gradient: Flux-Prepared NaTaO₃ Photocatalysts Doped with Strontium Cations. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 9334-9341. 査読あり. DOI: 10.1021/acscatal.8b02437. 2019 年 8 月から <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.8b02437> にてリポジトリ公開.

Fujiwara, T.; An, L.; Park, Y.; Happo, N.; Hayashi, K.; Onishi, H., Heteroepitaxial Barium-Doped NaTaO₃ Films on SrTiO₃(001) Substrate. *Thin Solid Films* **2018**, *658*, 66-72. 査読あり. DOI: 10.1016/j.tsf.2018.05.009. http://www.lib.kobe-u.ac.jp/handle_kernel/90004908 にてリポジトリ公開.

An, L.; Sasaki, T.; Weidler, P.; Wöll, C.; Ichikuni, N.; Onishi, H., Local Environment of Strontium Cations Activating NaTaO₃ Photocatalysts. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 880-885. 査読あり. DOI: 10.1021/acscatal.7b03567. <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.7b03567> からオープンアクセス.

〔学会発表〕(計 61 件)

高坂拓夢; 手塚裕也; 小椋拓也; 周縁殊; 高橋康史; 久富隆史; 西山洋; 堂免一成; 大西洋. 走査型電気化学顕微鏡による水全分解反応生成物の時間分解検出, 第 124 回触媒討論会, 2019.

大西洋. NaTaO₃ 光触媒による人工光合成: どうしてそんなに活性が高いのか(招待講演), 触媒学会界面分子変換研究会ワークショップ, 2019.

笹原亮; 木村耕治; Sudrajat, H.; 八方直久; 林好一; 大西洋. 金属ドーパントタantal酸カリウムの蛍光 X 線ホログラフィー解析, 第 123 回触媒討論会, 2019.

Onishi, H. Atom-Scale and Nano-Scale Architectures of NaTaO₃ Photocatalysts Doped with Guest Metal Cations (招待講演), Gordon Research Conference on Chemical Reactions at Surfaces, Instructive Surfaces: From Guiding Chemical Reactions to Controlling Protein Adhesion, 2019.

Sudrajat, H.; Sasaki, T.; Ichikuni, N.; Onishi, H. Double Doping of NaTaO₃ Photocatalyst with La and Fe for Visible Light Sensitization, 第 122 回触媒討論会, 2018.

佐藤孝賢; 小堀康博; 大西洋. 電子スピン共鳴による Sr ドープ NaTaO₃ 光触媒の電子励起状態の研究, 第 12 回分子科学討論会, 2018.

笹原亮; 小椋拓哉; 粉川良平; 森口志穂; 辻本鉄平; 大西洋. 周波数変調原子間力顕微鏡を用いた Fe₂O₃(0001)表面の溶媒中解析, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018.

周以重; 安龍杰; 佐々木拓朗; 一國伸之; 大西洋. La ドーピングした NaTaO₃ 光触媒のエックス線吸収分光, 第 120 回触媒討論会, 2017.

安龍杰; 大西洋. Sr ドーピングした NaTaO₃ 光触媒: 電子-正孔再結合を抑制するメカニズム, 第 36 回光がかわる触媒化学シンポジウム, 2017.

藤原知也; 朴ヨハン; 大西洋. NaTaO₃ エピタキシャル膜の溶媒熱合成, 第 118 回触媒討論会, 2016.

ほか 51 件

〔その他〕

研究成果を広報するウェブページ. <http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/>

同英文ページ. <http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/index-E.html>

ペロブスカイト構造をもつタantal酸塩光触媒の論文データベース.

<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/Outcomes/natao3.html>

本研究に関連するさくらサイエンスプログラムの活動報告.

https://ssp.jst.go.jp/report2017/k_vol369.html

大西洋が日本表面真空学会第 23 回学会賞を受賞.

http://www.kobe-u.ac.jp/research_at_kobe/NEWS/award/2019_05_22_01.html

受賞業績「金属酸化物単結晶表面の原子レベル観察とその触媒作用に関するパイオニア研究」に本研究の成果が含まれる.

6 . 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 小堀 康博

ローマ字氏名: Kobori Yasuhiro

所属研究機関名: 神戸大学

部局名: 分子フォトサイエンス研究センター

職名: 教授

研究者番号(8桁): 00282038

研究分担者氏名: 立川 貴士

ローマ字氏名: Tachikawa Takashi

所属研究機関名: 神戸大学

部局名: 分子フォトサイエンス研究センター

職名: 准教授

研究者番号(8桁): 20432437

研究分担者氏名: 高橋 康史

ローマ字氏名: Takahashi Yasufumi

所属研究機関名: 金沢大学

部局名: ナノ生命科学研究所

職名: 准教授

研究者番号(8桁): 90624841

(2)研究協力者

研究協力者氏名：スドラジャト ハンガラ（日本学術振興会外国人特別研究員）

ローマ字氏名：Sudrajat Hanggara

研究協力者氏名：安 龍杰（神戸大学理学研究科博士後期課程生）

ローマ字氏名：An Longjie

研究協力者氏名：周 以重（神戸大学理学研究科博士前期課程生）

ローマ字氏名：Zhou Yizhong

研究協力者氏名：小椋 拓也（神戸大学理学研究科博士前期課程生）

ローマ字氏名：Ogura Takuya

研究協力者氏名：藤原 知也（神戸大学理学研究科博士前期課程生）

ローマ字氏名：Fujiwara Tomoya

研究協力者氏名：佐藤 孝賢（神戸大学理学研究科博士前期課程生）

ローマ字氏名：Sato Takamasa

研究協力者氏名：手塚 裕也（神戸大学理学研究科博士前期課程生）

ローマ字氏名：Teduka Yuya

研究協力者氏名：高坂 拓夢（神戸大学理学部生）

ローマ字氏名：Kosaka Takumu

研究協力者氏名：一國 伸之（千葉大学教授）

ローマ字氏名：Ichikuni Nobuyuki

研究協力者氏名：笹原 亮（神戸大学特命准教授）

ローマ字氏名：Sasahara Akira

研究協力者氏名：ヴェル クリストフ（カールスルーエ工科大学教授）

ローマ字氏名：Wöll Christof

研究協力者氏名：バベル サンジャ（タンマサート大学教授）

ローマ字氏名：Babel Snadhya

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。