

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02681

研究課題名(和文) 光誘起電位のオペランドマッピングによる光触媒反応の解明

研究課題名(英文) Mechanism of photocatalytic reactions studied by operando mapping of photoinduced electric potential

研究代表者

松本 吉泰 (Matsumoto, Yoshiyasu)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー事業部門・フェロー

研究者番号：70181790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、バナジウム酸ビスマス(VO₂)を代表的な光触媒とし、水分解による酸素発生反応のマイクロキネティクスを解析することによりその反応機構を解明することを目的とした。研究方法としては触媒が動作している状況での光誘起正孔濃度と反応速度を同時計測し、電荷と表面反応を同時に扱う反応速度論的解析を行った。一方、光触媒反応は本質的に不均一反応であり、また光触媒表面は複雑な構造をしている。したがって、反応機構のよりミクロな理解を得るために、観測の空間分解能を上げ、正孔や表面誘起電位のマッピングを行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光照射による水分解は環境に負荷をかけない燃料である水素を得るための有効な手段と考えられている。最近の顕著な異常気象をみても明らかのように、化石燃料使用による炭素エミッションを極力抑制することが地球文明を持続的に継続・発展させるためには必要不可欠であり、かつその開発速度を画期的に上げていかねばならない。しかし、光触媒による反応はきわめて複雑なプロセスが重畳しており、有効な光触媒を開発する上でもその反応機構の詳細を明らかにすることがきわめて重要である。したがって、本研究の成果はこのような社会的な要求に応えるものの一環として意義がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, bismuth vanadate is used as a typical photocatalyst for exploring the reaction mechanism of oxygen evolution out of water. The density of photoinduced holes and the rate of oxygen evolution reaction are simultaneously measured under the irradiation of long light pulses at 405 nm and the microkinetics of the reaction is analyzed. The photocatalytic reaction is essentially a heterogeneous reaction at the surface of photocatalysts with complicated morphologies. Thus, the improving spatial resolution to map the hole density and the surface photovoltage is attempted for a better microscopic understanding of the heterogeneous reaction.

研究分野：反応速度論

キーワード：光触媒 顕微分光 過渡吸収分光 光電気化学 原子間力顕微鏡

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 不均一光触媒研究における問題点

光触媒粒子を用いたヘテロ界面で進行する水の光分解は、太陽光を利用して水を分解し将来のエネルギーキャリアとして有望な水素を発生させるための方法として注目され、活発な研究がなされている。この反応は半導体である光触媒粒子内での電荷ダイナミクスと半導体/水界面での電気化学的界面反応が関与する物理と化学の境界領域にある現象であり、この機構解明は実用面のみならず学術的にもきわめて興味深くチャレンジングな課題である。

光触媒粒子による反応は原理的には水の電気分解のように外部からの電圧を印加する必要はない。しかし、反応機構解明という立場からは外部から電圧を印加することのできる、いわゆる光電気化学反応実験が有用である。なぜなら、この方法では光触媒粒子を担持した電極に電位を印加することにより、半導体バルク内の価電子帯や伝導帯のバンドを水の酸化・還元電位に対して制御して変化させることができ、また生成された電子と正孔の再結合を抑制することもできるからである。したがって、電極の電位を一つの制御パラメータとして、これに反応速度等がどのように依存するかを知ることにより反応機構の詳細に迫ることができる。

(2) 動作中の光触媒のオペランド観察

光触媒反応はその表面で酸化・還元反応を起こさせる不均一反応の一種である。また、通常用いられる光触媒粒子や薄膜のモーフロジーは複雑である。したがって、反応機構解明の第一歩はこれらの形状をすべて平均化した巨視的な立場での反応速度論研究を推進することにある。しかし、より本質をとらえるためには空間的な解像度を上げて表面電荷密度や反応速度が光触媒表面のモーフロジーとどのような関係をもつかを明らかにすることが必要である。近年、触媒動作中の触媒反応を観測するいわゆるオペランド観察が行なわれるようになったが、まだこの方向での研究は緒についたばかりである。したがって、反応に関わる電荷密度や反応速度を表面空間でマッピングすることが重要である。

2. 研究の目的

(1) 反応速度と光誘起正孔密度の同時測定によるマイクロキネティック解析

光触媒反応は光励起により生成された電荷の再結合と競合しながら触媒表面で酸化・還元反応が起きる。本研究では水の酸化による酸素発生に優れた光触媒であるバナジン酸ビスマス(BiVO_4)に注目し、酸素発生反応におけるマイクロキネティクスを測定・解析することにより反応機構を解明する。

(2) 助触媒担持効果

より反応効率を上げるためには助触媒を担持することが有効である。そこで、 CoO_x を助触媒の代表的なものとしこれがもたらす酸素発生反応についての助触媒担持効果を上記のマイクロキネティクス解析を通して明らかにする。

(3) 光触媒の単一粒子におけるマッピング

本研究であつかう光触媒反応は不均一反応であり、光触媒表面は複雑な幾何学的構造を有している。したがって、巨視的に平均化された情報のみならず、空間的な分解能を上げた測定が必要である。そこで、正孔による透過吸収像を光学顕微鏡にて得るとともに原子間力顕微鏡により触媒表面のモーフロジーのみならず光表面起電力をマッピングすることにより局所的な情報を得る。

3. 研究の方法

(1) 光触媒試料

光触媒試料としては BiVO_4 を透明導電性基板 (FTO) に薄膜成長させたものと、さらにこれに助触媒 CoO_x を担持した二種類を用いた。また、光誘起正孔の空間マッピングについては透明電極板上に粒状の光触媒を分散させ、方位面が明瞭である単結晶粒を対象とした。

(2) 光電流と正孔濃度の同時測定

光電気化学実験では、 BiVO_4/FTO 電極を作用電極、白金細線を補助電極、銀 - 塩化銀電極 (Ag/AgCl) を基準電極として試作した電気化学セルを倒立型顕微鏡の試料台に取り付けて用いた。水の酸化 (酸素発生) 反応の測定では、 $\text{pH}9.1$ のホウ酸緩衝溶液を電解質溶液として用いた。作用電極の電位の制御、および光電流の観測にはポテンショスタット (Gamry Interface 1010) を用いた。励起光には 405 nm の LED 光源を用い、これを矩形波 (光オン時: 2 s あるいは 5 s , 繰り返し周波数: 0.05 Hz , デューティ比: 25%) として強度変調し、対物レンズ ($5\times$) により FTO 基板側から薄膜試料の一部に集光した。励起光側の絞りにより半径 3.8 mm のほぼ円形の領域に励起光照射を制限し、この励起光スポット内に波長 $550 \pm 25 \text{ nm}$ のプローブ光を重ねあわせた。 550 nm の過渡吸収は正孔に由来することがすでに知られており、この吸収強度は正孔濃度に比例する。矩形波励起光を照射した際の過渡吸収、および外部回路に流れる光電流の過渡信号を励起光強度の関数として同時測定した。測定中には作用電極の電位を基準電極に対して一定の電位に固定した。

(3) 正孔濃度のマッピング

BiVO_4 の単結晶単一粒子に焦点をあて、ハロゲンランプを光源として CCD スペクトロメーターによりこの透過吸収像の観察をした。励起光がある場合と無い場合の観測像から正孔密度のマッピングをおこなった。

(4) 表面光誘起電位のマッピング

ケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (Bruker Dimension XR Icon NanoElectrical SPM) を用い、 BiVO_4 薄膜試料表面のトポグラフィー像と表面接触電位を測定した。光誘起電位は試料背面からの励起光照射の有無から得られた電位分布を比較することにより得た。

4. 研究成果

(1) 光変換効率の照射時間依存性

過渡吸収や過渡光電流波形の励起光強度依存性を基に速度論的な解析をする場合、これらの測定結果が安定で再現性が良いことが必要である。しかし、電位や励起光強度が同じでも経過時間とともに過渡吸収量が増加し、逆に過渡光電流密度が減少することが頻発した。すなわち、この現象は時間が経過するとともに試料の光変換効率が低下することを意味している。しかし、このように劣化が始まった試料の電位を 0.0 V vs Ag|AgCl ($0.7 \text{ V}_{\text{RHE}}$) に固定した状態で励起光を照射しつづけると再びもとの吸収、および電流密度を再現できる。これは照射することにより試料の光変換効率を向上させられることを意味している。ここではこのような現象を光触媒の光活性化とよぶことにする。光活性化の典型的な結果を図 1 に示す。この場合は 10 時間に及ぶ光照射を連続して行ない、照射中の光電流密度の時間変化を測定した。ここで、 BiVO_4 の作用電極は $0.7 \text{ V}_{\text{RHE}}$ に固定し、連続光である励起光の強度は 76 mA/cm^2 である。

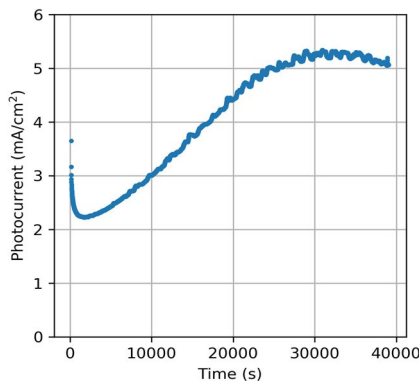


図 1. 光電流密度の照射時間依存性

照射直後には電極への急速な充電による非フアラデー電流が流れ、その後光電流値は次第に減少する。しかし、この測定例では、照射開始からほぼ 2000 秒経過した時点から光電流は増加に転じ、30,000 秒で最小値の 2 倍以上の電流値に到達し、その後光電流値はまた減少に転じている。この原因としては、水素原子のインターカレーションに伴う表面酸素欠陥サイトの生成、バナジウムの還元、オキソ-水中間体の生成や BiVO_4 からの金属イオンの溶出に伴う表面アモルファス層形成によるパッシベーション効果などが挙げられる。ただし、本研究におけるパルス光励起実験においては光活性化後も光変換効率は徐々に低下した。これは照射時の暗状態では照射中とは逆に表面アモルファス層の溶出が起きるためではないかと考えられる。

(2) パルス光励起による反応機構解明

(2-1) 光電流密度と過渡吸収の同時測定

水の酸化による酸素発生では、励起光照射により薄膜内に生成されたカチオン種 (正孔) と界面における水分子が反応物であり、最終生成物は酸素分子である。この内、界面における水分子密度は圧倒的に大きいので常に一定であると考えられる。そこで、光電気化学的酸素発生反応を速度論的に理解するためには正孔密度と酸素発生速度との関係を明らかにする必要がある。正孔密度と正孔が吸収する 550 nm の過渡吸収量は比例関係にあるはずであり、光電流の直流成分が酸素発生の反応速度に比例する。そこで、過渡吸収と光電流を同時に測定した。パルス巾が 2 秒 (あるいは 5 秒) である矩形波励起パルス光により誘起された正孔の過渡吸収、および過渡光電流波形の典型的な測定例を図 2 に示す。2 秒間の照射では完全な定常状態には至らないが、ここでは簡便のため $t = 2 \text{ s}$ で系は擬似定常状態に達したとし、そのときの過渡吸収量と光電流値の値をそれぞれ、 A_t 、 J_t とした。

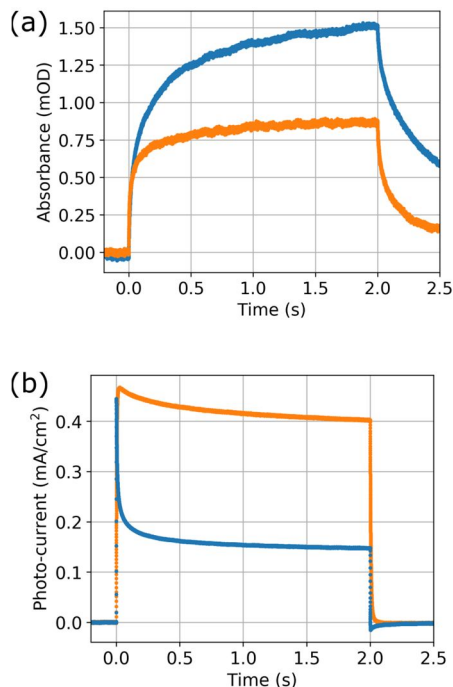


図 2 405 nm の矩形波 (パルス幅: 2 s) で励起したときの (a) プローブ波長 550 nm における過渡吸収と (b) 光電流の波形。青色が助触媒未担持、橙色が助触媒を担持した BiVO_4 試料での観測結果である。励起光強度は 152 mW cm^{-2} で電位は $0.6 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ 。

(2-2) 助触媒効果

同様の実験を CoO_x 助触媒担持試料についても行った。助触媒を担持した試料と未担持のものとの信号波形を比較することにより過渡吸収と光電流波形との対応関係をよく理解することができる。図 2 のデータはどちらも同じ強度の励起光で照射されたものであるが、この二つの試料の結果は好対照である。すなわち、助触媒未担持の BiVO_4 薄膜試料は担持試料に比べてより大きな過渡吸収信号を示すが光電流の直流成分は小さい。また、未担持試料における $t = 0 \text{ s}$ で特徴的な鋭いスパイク状信号は顕著であるが、担持試料ではほぼこの信号は消失している。この対照的な実験結果は両者の反応性を如実に反映している。まず、助触媒担持試料の大きな直流電流は、この試料の反応性の高さをよく表している。すなわち、薄膜内に生成された正孔は反応によって効率よく消費されるため薄膜内に蓄積される正孔濃度は低く、また、再結合による正孔の損失が抑制されているため励起光オン時のスパイク信号はほとんど消失している。これに対して、未担持の試料では界面での反応速度が遅いため薄膜内に蓄積される正孔濃度は高くなり、また電子との再結合による損失も大きいため、スパイク信号が明瞭である。このように過渡吸収信号強度と光電流信号とは試料の反応性に対して互いに相反する挙動を示す。これは、正孔の過渡吸収は作用電極である BiVO_4 薄膜内にストックされている正孔濃度を反映するのに対して、光電流における直流成分は電解質との界面での電荷移動による酸素発生反応速度を反映する、いわば正孔のフローに対応することを示している。

(2 3) 光電流密度と正孔濃度との非線形関係

過渡信号の励起光強度を変化させながら測定し、 A_t と J_t の励起光強度依存性を測定した。どちらも励起光強度が低い領域ではこれに比例して増加するが、励起光強度が増加するにつれて信号が飽和する傾向にある。ただし、両者の飽和傾向には違いがある。すなわち、 A_t は J_t よりも低い励起光強度から飽和が始まっている。そこで、 J_t を A_t に対してプロットすると(図 3)、光電流は過渡吸収とともに増加するが、その増え方が著しく非線形的であることがわかる。測定した励起光強度の全範囲内のデータを過渡吸収量の一次関数と三次関数の組合せで全領域を良好にフィットすることができた。すなわち、低励起光強度領域では光電流値は正孔密度に関してほぼ比例するように増加するが、励起光強度が高くなると主に三次関数的に急激な増加を示す。

(2-4) マイクロキネティックモデルによる解析

これらの結果は次のような速度論モデルで半定量的に理解することができる。速度論モデルを図 4 に示す。このモデルでは BiVO_4 薄膜では空間電荷層においてバンドが湾曲しており、次の 3 種類の正孔状態が関与すると考える。すなわち、光吸収により生じたバルク内の正孔 (p_1)、これが電解質との界面まで輸送された正孔 (p_2)、そして、バンドギャップ内の表面準位にトラップされた正孔 (p_3) である。このモデルでは、過渡吸収波形におけるもっとも速い立ち上がり成分は p_1 正孔によるものであり、その立ち上がりの時定数はほぼ電子との再結合の速度定数の逆数 $1/(i_0 k_0 + k_1)$ が対応する。次の速い立ち上がり成分は p_2 正孔の成長であり、この時定数は p_2 正孔が界面での電荷移動(酸化反応)と p_3 への捕捉により消失する速度定数の逆数 $1/(k_2 k_3)$ が対応する。そして、最も遅い立ち上がり成分は p_3 正孔の成長であり、この時定数はこの正孔種が消失する過程の速度定数の逆数 $1/(k_4 + k_5)$ が対応する。このモデルにより励起光強度依存性を解析したところ、励起光強度が増加するにつれて光励起により生成した正孔が空間電荷層に注入される速度が低下するため表面での正孔濃度が飽和してしまうことがわかった。したがって、この飽和効果が光電流密度の正孔濃度に対する非線形に依存する一つの原因ではないかと推測できる。

(3) 光誘起電位測定

次に励起光強度を増加させたときに生じる表面の正孔密度増加が引き起す表面の電子状態変化を違う観点から考えてみる。バンド端シフトの場合には酸化反応の担い手は価電子帯にある

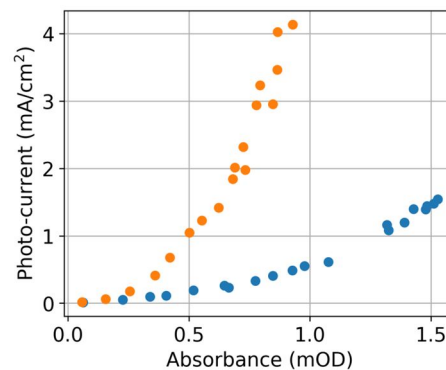


図 3 過渡吸収、および光電流の過渡的な波形での励起光をオフにする直前 ($t=2 \text{ s}$) 光電流値の過渡吸収量依存性。青色が助触媒未担持、橙色が助触媒を担持した

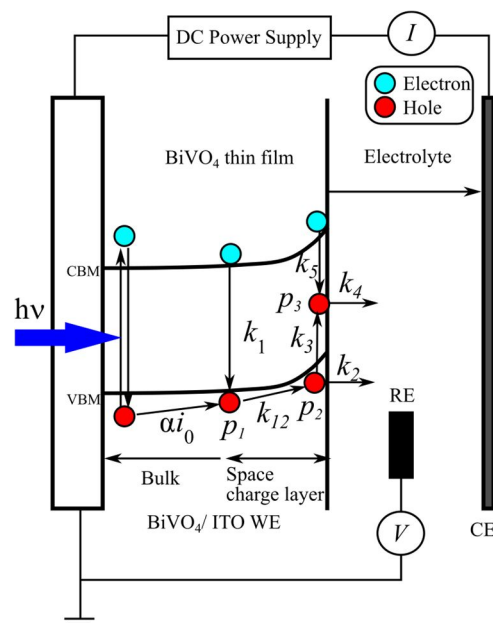


図 4 BiVO_4 薄膜電極における光触媒反応の速度論モデル。

正孔であるが、金属酸化物の光触媒ではその表面における酸素欠陥などに由来する表面状態がバンドギャップ内に存在し、これに捕捉された正孔が酸化反応を誘起することがある。BiVO₄はn型の半導体であるため電解質とのインターフェイスを持つ電極においてバンドは上方に曲がっており、バルクのフェルミ準位は伝導帯に近くに位置すると考えられる。このような半導体において光照射により電荷を生成させると生じた正孔は表面方向へ、また電子はバルク方向に移動し、非平衡な状態となる。すなわち、表面近傍では正孔の擬フェルミ準位はバルクのフェルミ準位からより正の方向へと分離し、これと同時にバンド湾曲の程度は小さくなる。

この結果、光を照射することにより表面光起電力が発生する。ここで表面光起電力は光照射無しの場合のバルクのフェルミ準位から光照射時の正孔の擬フェルミ準位を差し引いたものとして定義される。実際、BiVO₄電極の表面光起電力を開放端配置にして測定した。この結果から表面光起電力は励起光強度の小さい領域では強度に比例して増加するがすぐにその増加量は小さくなることわかった。このように、励起光強度が増加するにつれて正孔の擬フェルミ準位はより正の電位へと変化するためバンド端のシフトがなくてもバンドギャップ内に注入された正孔はより正の電位を有することになる。したがって、この正孔の擬フェルミ準位のシフトにより界面での電荷移動反応速度が促進されるため、電子との再結合による正孔密度の飽和現象を補完するためより高い励起光強度まで光電流密度の飽和現象が抑制されると考えられる。

(4) 正孔濃度のマッピング

ここまではBiVO₄薄膜全体の光励起による水分解反応速度、これを誘起する正孔濃度、表面光起電力の巨視的な測定結果について述べた。これらの結果から速度論的解析が可能となったが、より詳細な理解を得るためには触媒が動作中の微視的な観測が必要である。そこで、ハロゲンランプをプローブ光源とし、単一単結晶粒子についての顕微透過吸収測定を励起光がある場合とない場合の両方を測定し、光励起で生成された正孔密度の空間分布を測定した。495~520 nmを正孔による吸収バンドであると仮定して、その波長範囲における反射光強度変化率画像を計算した結果、すなわち正孔の空間分布を図5に示す。幾何学的な光学顕微鏡像と比較すると、明らかに(110)面に多くの正孔が分布していることがわかる。

(5) 表面光誘起電位の空間マッピング

光誘起表面電位の空間分布をケルビンプローブ原子間力顕微鏡により観察した。その結果の一部を図6に示す。予想されたようには触媒電極表面に均一に発生するわけではない。この測定結果においては上記の巨視的な表面起電力測定と同程度の光起電力が局所的に観測されているが、この試料の場合には凸になった部分に局所的に大きな光起電力が発生していた。しかし、薄膜においてはその表面の幾何学的構造がきわめて複雑であり、光起電力の大きさは表面の幾何学的形状に複雑に依存する。したがって、正孔濃度のマッピングと対比するためにはこのような表面光起電力を単一単結晶で行なう必要があり、これは今後の課題である。

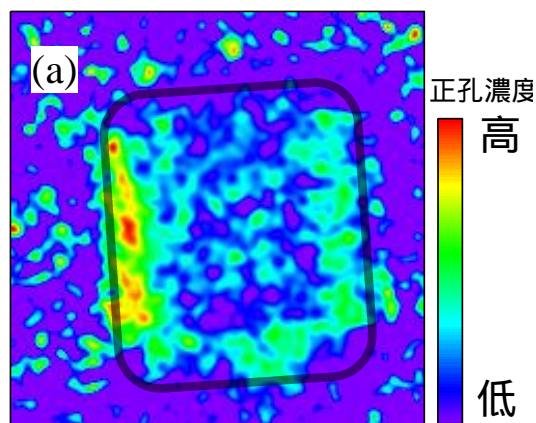


図5 BiVO₄単結晶における反射光強度変化率画像から求めた正孔の空間分布。

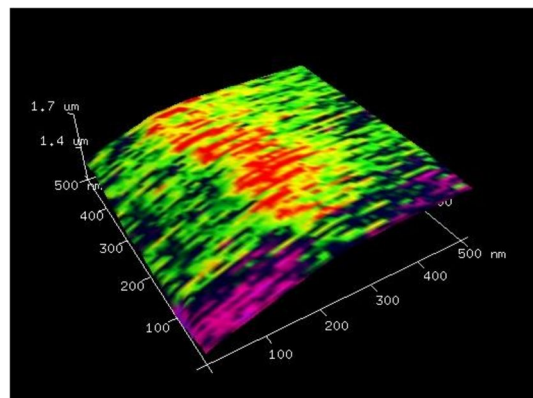


図6 表面光起電力の局所分布。BiVO₄試料の3次元トポグラフィー像にケルビンプローブによる表面接触電位分布を重ねて表示している。中央の赤い部分は120 mVの表面光起電力を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sugimoto, Toshiki and Matsumoto, Yoshiyasu	4. 巻 22
2. 論文標題 Orientational ordering in heteroepitaxial water ice on metal surfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 16453--16466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp01763a	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 Otsuki Yuji, Watanabe Kazuya, Sugimoto Toshiki, Matsumoto Yoshiyasu	4. 巻 21
2. 論文標題 Enhanced structural disorder at a nanocrystalline ice surface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 20442 ~ 20453
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cp07269h	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 Kato Fumiaki, Sugimoto Toshiki, Matsumoto Yoshiyasu	4. 巻 11
2. 論文標題 Direct Experimental Evidence for Markedly Enhanced Surface Proton Activity Inherent to Water Ice	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2524 ~ 2529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c00384	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 Tanaka, Shunsuke, Yoshida, Tatsuya, Watanabe, Kazuya, Matsumoto, Yoshiyasu, Yasuike, Tomokazu, Novko, Dino, Petrovic, Marin, Kralj, Marko	4. 巻 9
2. 論文標題 Ultrafast Plasmonic Response Ensured by Atomic Scale Confinement	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 837 ~ 845
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.1c01454	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松本 吉泰、工藤 昭彦
2. 発表標題 光キャリアと反応についての速度論的解析：バナジン酸ピスマスの光電気化学反応における助触媒担持効果
3. 学会等名 日本化学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本 吉泰、工藤 昭彦
2. 発表標題 バナジン酸ピスマス表面における水の光電気化学酸化反応のマイクロキネティクス
3. 学会等名 分子科学討論会
4. 発表年 2021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
研究分担者	渡邊 一也 (Watanabe Kazuya) (30300718)	京都大学・理学研究科・教授 (14301)	

	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
研究協力者	工藤 昭彦 (Kudo Akihiko)	東京理科大学・理学部・教授 (32660)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------