

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月25日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06029

研究課題名(和文)光触媒/水界面における完全水分解反応の活性増大メカニズムの解明

研究課題名(英文)Unveiling mechanism of photocatalytic water splitting at water/photocatalyst interfaces

研究代表者

杉本 敏樹 (Sugimoto, Toshiki)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・准教授

研究者番号：00630782

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,300,000円

研究成果の概要(和文)：室温の水蒸気雰囲気下で光触媒表面のみを水液膜で覆い、その膜厚を一分子層レベルで単一吸着層から多層膜にわたって自在に制御する技術確立した。この技術革新により「反応に無関係な溶媒水」を除去しつつ実用光触媒微粒子の表面近傍にだけ水液膜を形成する事ができ、反応場に隣接する触媒表面近傍の水分子を反応条件下で分光する道が拓けた。この手法を用いてTiO<sub>2</sub>ナノ粒子光触媒に対する赤外振動分光、及び光誘起電荷の過渡吸収測定を行い、高効率に光誘起電荷を補足する水の正体に迫ることができた。また、種々の形状・凝集状態をとる可視光応答BiVO<sub>4</sub>光触媒微粒子に対して、粒子の凝集度と反応活性の相関を解明することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、精密に圧力を制御した水蒸気雰囲気下で光触媒表面近傍のみを擬似的に水中環境下におくことができ、水溶液中では本来測定が不可能な振動分光を可能にした。さらに、反応と無関係な情報を含むスペクトル信号の中から反応活性ファクター(反応に寄与する表面構造・電子状態、水の水素構造に関する成分)を有効に抽出することによって光触媒/水界面における反応活性増大メカニズムの分子論的基礎を確立することができた。これにより、既存のバンドエンジニアリングで想定されている限界を超えた高量子効率を誇る光触媒の創製につながり、人工光合成分野の飛躍的發展が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this project, we have performed infrared transient and steady-state absorption spectroscopy of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles as a function of the number of water adsorbate layers. These absorption measurements in water vapor atmosphere have an advantage over those in liquid water because the number of water layers at the interface can be controlled by relative humidity. We showed that water adsorbates strongly interacting with substrate serve as effective hole traps, but the trapping ability is reduced by hydrogen bonding with other water molecules in the second layer. In addition, we have investigated the hole decay characteristics and photocatalytic activity of BiVO<sub>4</sub> with single-particle transient absorption microscopy and found that grain boundaries in aggregated particles do not work as recombination centers but play an important role in elongation of carrier lifetime and thus in enhancing the reactivity of photocatalyst through trap-detrap processes.

研究分野：物理化学

キーワード：水分解光触媒 光誘起電荷ダイナミクス 2次元水素結合系 赤外拡散反射分光 過渡吸収分光

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

### 1. 研究開始当初の背景

完全水分解光触媒は水の酸化還元反応により水素と酸素を取り出す「次世代エネルギー変換物質」として活発に研究されている。一般に、単一の半導体を用いた光触媒反応の効率は悪く、Pt 等の微粒子が助触媒として担持される。図 1 に示す光触媒の原理のうち、これまでは「1. 光誘起電荷(電子・正孔)の生成, 2. 母触媒/助触媒界面の電荷移動, 3. 母触媒・助触媒表面への電荷移動」という“バンドエンジニアリング”が材料設計の指針となっている。しかしこれはバルク固体の光物性に基礎を置くものであり、実用化に向けた高効率光触媒開発のブレイクスルーには「4. 光触媒(母触媒・助触媒)/水界面での反応活性点(表面・水の構造)とダイナミクス」に関する表面界面物理化学の知見を包括した材料設計指針が望まれる。

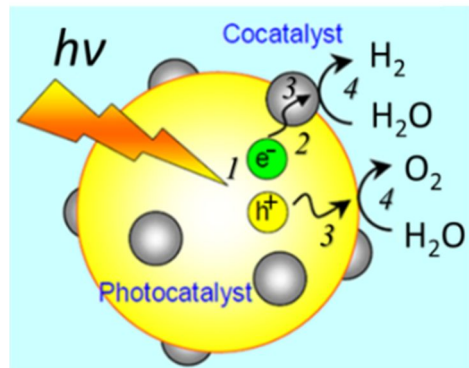


図 1: 助触媒担持光触媒の模式図。

光触媒微粒子の表面構造は多くの場合不均一であり、現状の光触媒研究において原子レベルで反応活性点を特定することは困難である。一方、超高真空下で行われる従来の表面科学的手法では構造を規定した固体表面を作製可能であるが、冷却した低温試料に対して物理吸着・化学吸着した水分子(氷)を研究する。そのため、室温の水溶液中での光触媒/水界面を再現した実験は困難である。また、水溶液中での実験では「反応に無関係な圧倒的多数の溶媒水」に阻まれ、触媒表面近傍の反応に直接関与する水の分光が困難であるという問題にも直面する。したがって、光触媒/水界面における水の構造や水素結合ダイナミクスに関する研究は、その重要性にも関わらず、世界的に見てほとんど手つかずの状態であった。光触媒反応機構を分子スケールで解明するためには、これらのギャップを克服する革新的な表面界面分光手法を開拓する必要があった。

### 2. 研究の目的

近年、面方位が規定された  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子や  $\text{BiVO}_4$  微粒子が入手可能な状況になってきた。そこで研究代表者は、面方位が規定された単結晶微粒子を試料として用い、水蒸気雰囲気中で水薄膜を制御した環境下での分光計測により、マテリアルギャップとプレッシャーギャップの両方を克服したオペランド表面界面分光研究を開拓する事を目的とした(図 2)。

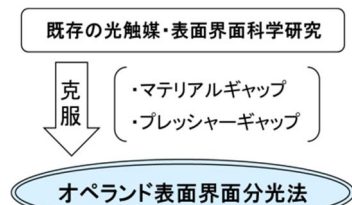


図 2: 本研究で目指す分光。

### 3. 研究の方法

水蒸気雰囲気中で形成させた水の超薄膜を用いることで、試料表面近傍(数 nm)のみを水中環境下に置く。面方位が規定された  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子や  $\text{BiVO}_4$  微粒子などの種々のモデル試料に対して形成させた水の二次元水素結合の評価に赤外分光を用いつつ、紫外ポンプ赤外プローブ分光及び紫外ポンプ可視プローブ分光を系統的に行う(図 3)。これにより、二次元吸着水の状態と、電荷ダイナミクス、水素結合ダイナミクスを解明する。また、Xe ランプ照射で発生する水素・酸素の収率を調べる。一連の試料についてのスペクトルと反応収率の結果を比較考察し、高い光触媒活性を示す表面構造と水素結合ネットワークの静的・動的構造を特定する(図 3)。

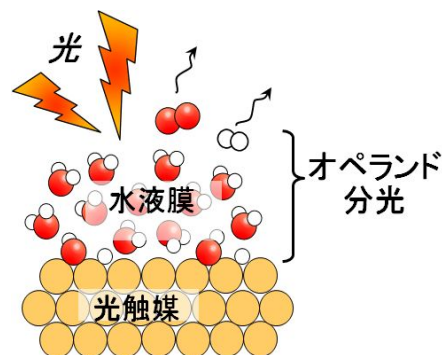


図 3: オペランド表面界面分光法の概念図。

#### 4. 研究成果

水分子の変角振動バンドの振動子強度が水素結合状態にほとんど依存しないことを利用し、変角振動バンド強度の水蒸気圧力依存性や温度依存性から吸着等温線を導出した。表面の不均一性を考慮した水分子の多層吸着式に基づいて吸着等温線・等圧線を解析することで、試料表面に形成された水分子の層数(水薄膜の厚さ)と吸着エネルギーが明らかになった(図4)。これにより、室温の水蒸気雰囲気下で光触媒表面のみを水液膜で覆い、その膜厚を一分子層レベルで単一吸着層から多層膜にわたって自在に制御する基礎技術を確立した。

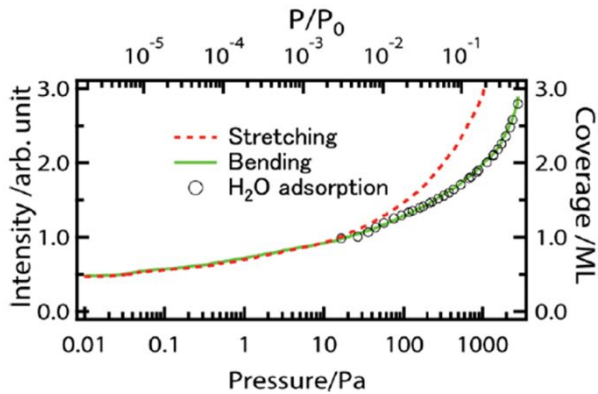


図4: TiO<sub>2</sub> ナノ粒子における水分子の吸着量(白丸), 水素結合 OH 伸縮振動バンドの強度(赤破線), 及び変角振動バンドの強度(緑実線)の圧力依存性。

この技術により「反応に無関係な溶媒水」を除去しつつ実用光触媒微粒子の表面近傍にだけ水液膜を形成する事ができ、反応場に隣接する触媒表面近傍の水分子を反応条件下で分光することに成功した(図5)。その結果、光触媒がまさに機能している反応条件下で反応活性水の光誘起ダイナミクスや反応中間体の検出を行なうという、いわゆるオペランド分光観測を展開する道が開けた。研究代表者は、この手法を用いて粒子形状の異なる種々の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子光触媒に対する赤外振動分光, 及び光誘起電荷の過渡吸収測定を行った(図6)。「球状の粒子には, OH 伸縮振動が大きく低波数シフトした表面第一層吸着水が特異的に存在し, その吸着水による効率的な光誘起電荷捕捉効果により平坦な粒子よりも反応活性が高くなる」こと等が明らかになってきた。

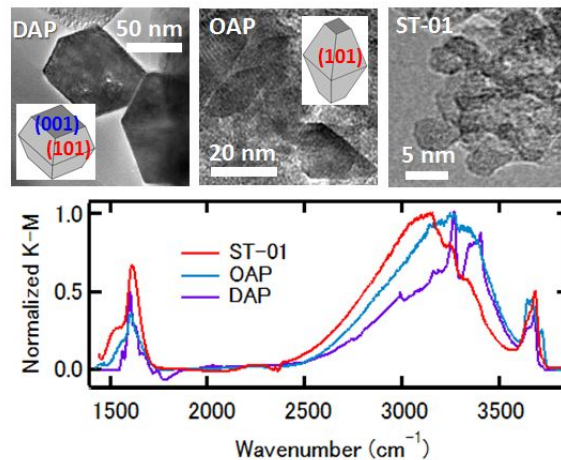


図5: 種々の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の TEM 像と水の赤外スペクトル。

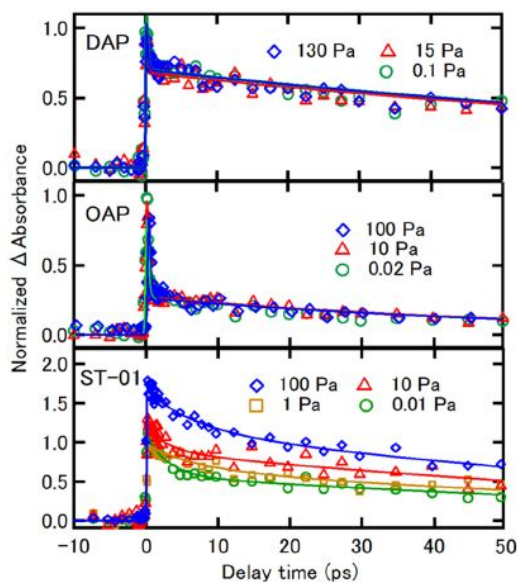


図6: 種々の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子における紫外ポンプ赤外プローブ分光で明らかになった, 光誘起キャリアの減衰挙動の水蒸気圧力依存性。

また、種々の形状・凝集状態をとる可視光応答  $\text{BiVO}_4$  光触媒微粒子 ( $\mu\text{m}$  サイズ) に対して、光学顕微鏡をもちいて単一(凝集)粒子毎に光誘起電荷の過渡吸収測定を行った(図7)。その結果、「光触媒微粒子の凝集度が高いほど、界面が効率的な電荷捕捉サイトとなり反応活性が増大する」ということが明らかになった。

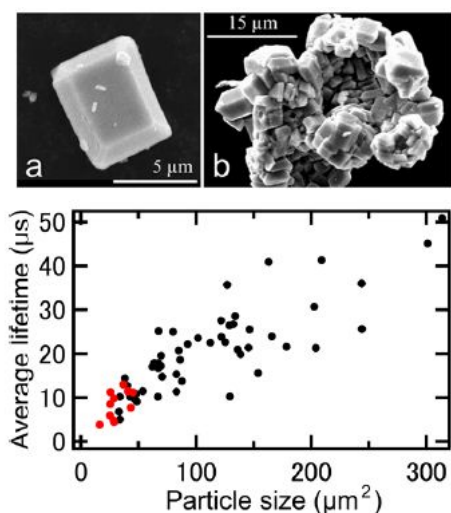


図7: 種々の形状・凝集状態をとる可視光応答  $\text{BiVO}_4$  光触媒微粒子の SEM 像と可視ポンプ可視プローブ分光で明らかになった、光誘起キャリアの減衰挙動の粒子サイズ依存性。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計8件)

- (1) T. Sugimoto, Y. Otsuki, T. Ishiyama, A. Morita, K. Watanabe & Y. Matsumoto, *Topologically disordered mesophase at topmost surface of crystalline ice between 120 and 200 K*, Phys. Rev. B (Rapid communication) 99, 121402(R) (2019), [7 pages] 査読有. [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.121402>]
- (2) K. Shirai, G. Fazio, T. Sugimoto, D. Selli, L. Ferraro, K. Watanabe, M. Haruta, B. Ohtani, H. Kurata, C. Di Valentin & Y. Matsumoto, *Water-assisted hole trapping at highly curved surface of nano- $\text{TiO}_2$  photocatalyst*, J. Am. Chem. Soc. 140, 1415-1422 (2018), 査読有. [DOI: [10.1021/jacs.7b11061](https://doi.org/10.1021/jacs.7b11061)]
- (3) N. Aiga, T. Sugimoto, Y. Otsuki, K. Watanabe & Y. Matsumoto, *Origins of emergent high- $T_c$  ferroelectric ordering in heteroepitaxial ice film: Sum-frequency generation spectroscopy of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  ice films on Pt(111)*, Phys. Rev. B 97, 075410 (2018). [21 pages] 査読有. [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.075410>]
- (4) T. Sugimoto, Y. Kunisada & K. Fukutani, *Inelastic Electron Tunneling Mediated by Molecular Quantum Rotator*, Phys. Rev. B (Rapid communication) 96, 241409(R) (2017). [7 pages] 査読有. [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.241409>]
- (5) O. Yuji, T. Sugimoto, T. Ishiyama, A. Morita, K. Watanabe & Y. Matsumoto, *Unveiling subsurface hydrogen-bond structure of hexagonal water ice*, Phys. Rev. B 96, 115405 (2017) [14 pages], 査読有. [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.115405>]
- (6) M. Yabuta, A. Takeda, T. Sugimoto, K. Watanabe, A. Kudo & Y. Matsumoto, *Particle size dependence of carrier dynamics and reactivity of photocatalyst  $\text{BiVO}_4$  probed with single-particle transient absorption microscopy*, J. Phys. Chem. C 121, 22060-22066 (2017), 査読有. [DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b06230](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06230)]
- (7) T. Sugimoto, N. Aiga, Y. Otsuki, K. Watanabe & Y. Matsumoto, *Emergent high- $T_c$  ferroelectric ordering of strongly correlated and frustrated, protons in heteroepitaxial ice film*, Nature Physics 12, 1063-1068 (2016), 査読有. [DOI: [10.1038/nphys3820](https://doi.org/10.1038/nphys3820)]
- (8) 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  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles*. Nano Lett. 16, 1323-1327 (2016), 査読有. [DOI: [10.1021/acs.nanolett.5b04724](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04724)]

〔学会発表〕(計 36 件)

- (1) Toshiki Sugimoto, Water-assisted hale trapping at the highly curved surface of nano photocatalyst, FHI-JST Joint Symposium, 2018.
- (2) Toshiki Sugimoto, Toward understanding reactive surface species in photocatalytic water splitting, The 2nd IMS-NANOTECH Joint Research Meeting, 2018.
- (3) Toshiki Sugimoto; Fumiaki Kato; Yuji Otsuki Tatsuya Ishiyama; Akihiro Morita Structural transition and acceleration of H-D exchange reaction at topmost surface of hexagonal ice (0001), oral 1E1-30, The 98th CSJ Annual Meeting, 2018.
- (4) 杉本敏樹, 赤外分光・和周波発生分光による水分子凝集系の表面・界面における創発物性と反応活性に関する研究, 平成 30 年(2018) 日本分光学会年次大会, 2018.
- (5) 杉本敏樹, 固体表面の対称性の破れに誘起される水分子凝集系の配向秩序と電荷移動ダイナミクス, 日本物理学会 2018 年秋季大会 領域 9 領域シンポジウム, 11aC115-7, 2018.
- (6) 相賀則宏, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰, 和周波発生振動分光による氷の強誘電性の基板依存性, 第 12 回分子科学討論会, 口頭講演(2B08), 2018.
- (7) 小林柚子, 渡邊和也, 杉本敏樹, 松本吉泰, MoS<sub>2</sub> ナノシートにおける光腐食反応の印加電位依存性, 第 12 回分子科学討論会, ポスター発表(2P072), 2018.
- (8) 大槻 友志, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰, Rh(111)上に作製した氷薄膜のヘテロダイナミクスと和周波発生振動分光, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, ポスター1P42S, 2018.
- (9) 東泰佑・杉本敏樹・武安光太郎・伊東洋二・山本旭・吉田寿雄・渡邊一也・松本吉泰, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒による水蒸気下メタン改質反応: 反応活性・選択性のメタン圧力依存性, 口頭 1C1- 59, 日本化学会第 98 春季年会, 2018.
- (10) Toshiki Sugimoto, Emergent high- $T_c$  Ferroelectric Ordering of Strongly Correlated and Frustrated Protons in Crystalline-Ice films, Symposium on Molecular Science of Ice, 2017.
- (11) Toshiki Sugimoto, Kotaro Takeyasu, Taisuke Higashi, Kenji Fujiwara, Akira Yamamoto, Hisao Yoshida, Kazuya Watanabe, and Yoshiyasu Matsumoto, Effect of methane pressure on photocatalytic water-steam reforming reaction by d<sup>0</sup> semiconductor metal oxides, poster 6PN-118, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 2017.
- (12) K. Takeyasu, T. Sugimoto, T. Higashi, N. Mochizuki, K. Fujiwara, A. Yamamoto, H. Yoshida, K. Watanabe and Y. Matsumoto, Pressure dependence in photocatalytic non-oxidative coupling of methane on d<sup>0</sup> semiconducting metal oxides, oral 4pA2-6, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 2017
- (13) F. Kato, T. Sugimoto, K. Watanabe and Y. Matsumoto, H/D exchange reaction at surface of crystalline-ice thin films, poster 4PN-30, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 2017.
- (14) Toshiki Sugimoto, Yuji Kunisada and Katsuyuki Fukutani, Inelastic Electron Tunneling Mediated by Molecular Quantum Rotator, poster No.: P39, 5th Ito international Research Center conference (IIRC5), Ito International Research Center, Tokyo, Japan. 20 November to the noon on 23 November 2017.
- (15) 杉本敏樹, TiO<sub>2</sub> 光触媒の電荷ダイナミクスに直接関与する表面吸着水の分光, 3Ca01, 2017 年真空・表面科学合同講演会, 2017.
- (16) 杉本敏樹, ヘテロエピタキシャル結晶氷薄膜における水分子の強誘電的配向秩序: 熱的性質と同位体効果, 22pA20-8, 日本物理学会 2017 年秋季大会領域, 2017.
- (17) 杉本敏樹, 結晶氷薄膜における強誘電的配向秩序 ~ 熱的性質・同位体効果 ~, 中部・関西誘電体セミナー2017 年, 2017.
- (18) 大槻 友志, 杉本 敏樹, 相賀 則宏, 渡邊 一也, 松本 吉泰, HD0・H<sub>2</sub>O 結晶氷 1h(0001)表面の構造緩和と振動カップリング, 口頭 2B07, 第 11 回分子科学討論会 2017, 2017.
- (19) 石山 達也, 大槻 友志, 杉本 敏樹, 森田 明弘, 渡邊 一也, 松本 吉泰, 氷表面の分子動力学シミュレーション: フリーOH 振動の和周波発生スペクトル強度と表面環構造との関係について, 口頭 2B09, 第 11 回分子科学討論会 2017, 2017.
- (20) 加藤 史明, 原田 国明, 杉本 敏樹, 渡邊 一也, 松本 吉泰, 同位体混合氷の昇華における二種の競合同位体効果, 口頭 2B18, 第 11 回分子科学討論会 2017, 2017.

(21) 原田 国明, 加藤 史明, 杉本 敏樹, 向井 孝三, 吉本 真也, 吉信 淳, 渡邊 一也, 松本 吉泰, Pt(111)上の氷薄膜の水素結合ネットワーク構造変化, ポスター7P047, 第 11 回分子科学討論会 2017, 2017.

(22) Toshiki Sugimoto, *High-T<sub>c</sub> Ferroelectric Ordering of Strongly Correlated and Frustrated Protons in Heteroepitaxial Ice films*, invited(25S1-13); Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai, 2017.

(23) Toshiki Sugimoto, *Water assisted hole trapping at highly curved surface of nano-TiO<sub>2</sub>*, invited(2/3, 16:00~16:30); SPIRITS international symposium 3 Photochemistry of molecule and nanoparticle superstructures, 2017.

(24) Toshiki Sugimoto, *Spectroscopic Observation of Water-Adsorption-Induced Trapping of Photo-Generated Carriers on TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Surface*, invited(Theme 101, 16:10-16:30); BIT 's 3<sup>rd</sup> Annual World Congress of Smart Materials-2017.

(25) 丸岡 充明・杉本 敏樹・渡邊 一也・松本 吉泰, TiO<sub>2</sub>, NaTaO<sub>3</sub> 光触媒微粒子の水蒸気雰囲気下での反応活性と赤外スペクトルの相関, 一般講演 (3B2-15); 日本化学会第 97 春季年会, 2017.

(26) 武田 惇弘・則岡 慎平・杉本敏樹・渡邊一也・工藤昭彦・松本吉泰 顕微鏡吸収法による光触媒BiVO<sub>4</sub>単結晶中のキャリアダイナミクス, 一般講演(3A8-09); 2017 化学会; 日本化学会第 97 春季年会, 2017.

(27) Toshiki Sugimoto, *Water adsorption induced photogenerated-carrier dynamics at the surface of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles under water vapor environment*, invited(VST-07-1-I-TH); 20<sup>th</sup> International Vacuum Congress, 2016.

(28) 杉本敏樹, 水分解光触媒のキャリアダイナミクスに直接関与するナノ粒子表面吸着水の分光研究, 招待講演; 第 5 回分光イノベーションシンポジウム, 2016.

(29) 杉本敏樹, 相賀則宏, 大槻友志, 渡邊一也, 松本吉泰, *Emergent high-T<sub>c</sub> ferroelectric ordering in heteroepitaxial ice films*, 招待講演(I-04); 7th SFG work shop, 2016.

(30) 杉本敏樹, 大槻友志, 石山達也, 森田明弘, 渡邊一也, 松本吉泰, *和周波発生振動分光による結晶氷表面の水素結合構造の解明*, 一般講演(1D09); 第 10 回分子科学討論会 2016, 2016.

(31) 武田 惇弘, 則岡 慎平, 杉本敏樹, 渡邊一也, 工藤昭彦, 松本吉泰, *光照射による BiVO<sub>4</sub> 単結晶と Ru/SrTiO<sub>3</sub>:Rh 粒子の会合体形成と励起キャリア寿命への影響*; ポスター発表(1P063); 第 10 回分子科学討論会 2016, 2016.

(32) 加藤 史明, 杉本 敏樹, 渡邊 一也, 松本 吉泰, *同位体混合氷薄膜の協同的昇華と同位体分別*, 一般講演; 2016 年度 関西薄膜・表面物理セミナー, 2016.

(33) 高橋翔太, 山田一斗, 田中駿介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰, *ルブレ薄膜におけるシングレットフィジションダイナミクス*, 一般講演; 2016 年度 関西薄膜・表面物理セミナー, 2016.

(34) 相賀則宏, 大槻友志, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰, *Size and isotope effect on ferroelectricity of crystalline ice on Pt(111)*, 一般発表(16:20-16:40); 表面界面スペクトロスコピー-2016, 2016.

(35) 原田国明, 高桑弘明, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰, *親水・疎水性を制御した基板におけるアモルファス氷薄膜の成長と結晶化*, 一般講演(3Da01S); 第 36 回表面科学学術講演会, 2016.

(36) 丸岡充明, 望月直人, 東泰佑, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰, *光触媒 TiO<sub>2</sub> ナノ粒子による水分解水素酸素発生評価*, ポスター発表(2PB18); 第 36 回表面科学学術講演会, 2016.

[ その他 ]

ホームページ等

[https://groups.ims.ac.jp/organization/sugimoto\\_g/](https://groups.ims.ac.jp/organization/sugimoto_g/)

<https://www.ims.ac.jp/research/group/sugimoto/>