

令和 2 年 4 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19169

研究課題名(和文)発光性ルテニウム錯体をプローブとした半導体の格子欠陥密度の定量

研究課題名(英文)Quantification of lattice defect density in semiconductors using emissive ruthenium complexes as probes

研究代表者

前田 和彦(Maeda, Kazuhiko)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号：40549234

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：酸素欠陥密度(電子濃度)を精密に制御したSrTiO₃-粉末を合成し、その水素・酸素生成の光触媒活性が単位体積あたりの電子濃度10の17乗以上の領域で直線的に増加することを見出した。SrTiO₃-の表面にルテニウム錯体色素を吸着し、その発光寿命を調べることで、SrTiO₃-表面における励起キャリアの捕捉効果を調べた。その結果、SrTiO₃-中の酸素欠陥濃度の上昇によって光励起キャリアの捕捉が促進されることを明らかにした。さらには、励起状態の酸化電位の異なる複数のルテニウム錯体色素をプローブとした表面欠陥の調査法によって、欠陥が持つエネルギーレベルを特定することが出来ることも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体中の格子欠陥は、光励起電子と正孔の再結合中心として働くことが経験的に知られており、欠陥密度の低減は高性能な太陽電池や光触媒を開発する上で欠かせない共通課題である。そのためには、格子欠陥を適切に評価する手法が不可欠となるが、材料の種類(組成や形状)を選ばず汎用的に適用できる測定手法はこれまで開発されてこなかった。

本研究では、欠陥濃度を精密に制御した半導体光触媒の活性を調べ、欠陥濃度と活性の関係をはじめて明らかにした。さらには新規に開発した分光学的手法により、その表面欠陥のエネルギー準位を特定できることも示した。これらの事実より、本研究の学術的な価値は極めて高いと認められる。

研究成果の概要(英文)：SrTiO₃- having controlled oxygen defect density (i.e., electron density) was synthesized, and the photocatalytic activities for hydrogen and oxygen evolution were found to be increased linearly with increasing the electron density from $\sim 10^{17}$ cm⁻³. Trapping effect of photoexcited charge carriers at the surface of SrTiO₃- was investigated by measuring emission lifetimes of ruthenium complexes adsorbed on the SrTiO₃- surface. The result showed that increasing the oxygen defect density in SrTiO₃- could suppress electron injection from the excited state of the ruthenium complex. Using several ruthenium complexes that had different excited state oxidation potentials, it was possible to measure the energy level of defects existing in the semiconductor.

研究分野：エネルギー変換型光触媒

キーワード：光触媒 水分解 人工光合成

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガスの排出による地球温暖化が深刻化する現在、世界規模での温暖化対策が進められている。地球上に無尽蔵に降り注ぐ太陽光エネルギーを利用して、クリーンなエネルギーである水素の直接製造が実用化できれば、温暖化進行の抑止とともに、エネルギー資源枯渇の問題も一挙に解決できる可能性がある。この方法として、半導体光触媒を利用した水素製造が研究されてきた。中でも、光照射時に安定に駆動する酸化物半導体光触媒が盛んに研究されており、実用化に最も近い材料の一つとして考えられている。しかし、高活性光触媒を開発するための明確な指針の確立は、過去半世紀に渡って困難を極めている。この原因として、光触媒活性が多くの特異性(化学組成、結晶構造、結晶性、欠陥の種類や密度、表面積、表面電子状態、半導体-溶液界面等)に非常に敏感に変化することが挙げられる。

中でも半導体中の欠陥は、光触媒活性に絶大な影響を与え、活性を支配する要因として考えられている。特に水の完全分解反応には、光励起キャリアの再結合中心として働くことで、活性を低下させる要因だと考えられてきた。一方、近年の研究において、還元雰囲気での熱処理により酸素欠陥を導入することで、電子供与剤や受容剤共存下での水素生成や酸素生成半反応において、光触媒活性が向上することがわかってきた。しかし、これらの研究はいずれも、酸素欠陥導入を定性的に論じており、欠陥濃度の影響に関する定量的な報告は皆無である。このことは、材料の種類(組成や形状)を選ばず汎用的に適用できる測定手法を我々が持っていないことの裏返しでもある。

格子欠陥濃度の定量的な評価の難しさは、複雑な半導体-助触媒界面の存在や、半導体特性の光触媒活性への影響が未知であることが原因として考えられる。特に、半導体特性(例えば、電子濃度やフェルミ準位)の定量的決定や、他の構造的・形態学的要因を維持したまま、光触媒活性との定量的な相関を調査することが非常に難しい。実際、酸素欠陥を導入した TiO_2 や SrTiO_3 粉末での研究では、不均一な微細構造(欠陥の表面集中など)によって、電子密度やフェルミ準位の推定を不可能にしている。このような情報の欠如は、どの要因が半導体粉末の光触媒活性を支配するかなど、基本的な理解の妨げとなっている。

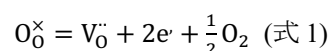
2. 研究の目的

本研究では、欠陥化学の知見や定量的な欠陥導入手法を取り入れることで、光触媒活性と欠陥形成の関係性を明らかにすることを試みた。特に、酸化物半導体光触媒の表面における欠陥が、光励起キャリアに与える影響に注目した。

3. 研究の方法

酸化物半導体光触媒には、 SrTiO_3 を採用した。この材料は水分解光触媒として広く研究されており、さらに、非化学量論、電子密度、電子と正孔の移動度に関する包括的な研究がすでに行われている。酸素欠陥濃度は、酸素分圧を正確に制御した雰囲気での加熱処理によって制御した。加熱処理の終了時に急冷することにより、高温平衡状態での酸素欠陥濃度を"凍結"し、試料に均一に酸素欠陥を導入した。

また酸素欠陥の形成は、電荷補償のため、酸化物への電子ドーピングを伴うことが知られている(式 1)。



本研究では、定量的な評価のために、酸素欠陥形成に伴う電子濃度の変化に注目し、電子濃度を $10^{15} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に制御した $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ を用いた。

物理化学特性の評価には、X線構造解析、電子顕微鏡、X線光電子分光、誘導結合プラズマ質量分析、比表面積測定、紫外-可視拡散反射分光等を用いた。光触媒活性の評価時には、助触媒を担持せずに実施することで、プロトン還元や水の酸化反応サイトへのキャリア分離の複雑さを回避した。さらに、水素または酸素生成反応を律速段階にするために、メタノールまたは硝酸銀水溶液を用いた半反応活性を調べた。

また、酸素欠陥導入に伴うバルクのキャリアトラップ構造を調査するため、レーザーを用いた過渡吸収分光測定を行い、酸素欠陥形成及び電子ドーピングがもたらす、光励起状態の違いを観察した。測定では、真空中(もしくはメタノール、酸素、窒素雰囲気中)で、 SrTiO_3 のバンドギャップ励起が可能な 355 nm の励起光レーザーを照射し、その直後の可視-赤外領域の吸収スペクトルの時間変化を観測した。

表面の酸素欠陥が光励起キャリアに与える影響の調査には、光増感金属錯体を $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 試料に吸着した複合試料による発光寿命測定を用いた。金属錯体には、Ru トリスジイミン錯体を選択し、その配位子の1つにはホスホン酸アンカーを搭載した。このホスホン酸アンカーを介して Ru 錯体は $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 表面の酸素含有基と結合を作り、比較的強固に吸着する。Ru 錯体- $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 複合体に、 444 nm の可視光を照射した際、 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ は励起されず、Ru 錯体のみが光励起状態となる。Ru 錯体の励起状態の酸化電位と $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ の伝導帯のエネルギー準位の関係性から、伝導帯への電子注入の可否が予想できる。さらに、 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ が表面欠陥を多く含むときは、伝導帯への電子注入過程のみならず、 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ の表面欠陥への電子移動が起こることも予想される。このような電子移動が起これば、Ru 錯体の発光減衰は加速されることとなる。すなわち、Ru 錯体の発光寿命の変化から、 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 表面の酸素欠陥による光励起キャリアトラップの評価を行うこと

ができる。

4. 研究成果

(1) SrTiO_{3-δ}の物理化学特性と光触媒活性の評価

酸素欠陥濃度(電子濃度)が異なる SrTiO_{3-δ}を用いて物理化学特性評価を行った結果、結晶構造、粒子のサイズや形状及び微細構造、化学組成、表面酸化状態、比表面積など、ほとんどの特性は変化することなく、試料間に有意差は認められなかった。光吸収特性では、酸素欠陥濃度の変化に伴うスペクトルの変化が観測され、これは試料内に生成された電子のプラズマ振動(自由電子の集団振動)による吸収の変化であることが明らかになった。すなわち、酸素分圧を正確に制御した雰囲気での加熱処理及び、加熱処理の終了時の急冷処理による合成手法により、半導体特性の定量的決定や、他の構造的・形態学的要因を維持したまま、光触媒活性との相関を調査することが可能になった。

図1に水素/酸素生成光触媒半反応活性の電子濃度依存性を示す。光触媒反応は、メタノール水溶液からの水素生成反応、硝酸銀水溶液からの酸素生成反応を紫外光照射下($\lambda > 300$ nm)で行った。電子濃度が $1.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上の範囲において、水素生成活性、酸素生成活性共に、電子濃度に伴って向上する結果が得られた。酸素生成活性が最も高かった試料(電子濃度 $n = 1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)を用いたとき、300 nm 光照射時の酸素生成反応の見かけの量子収率は76%であった。また、400 nm 以上の可視光照射による光触媒反応生成物は一切観測されなかったことから、プラズマ振動による可視光吸収は光触媒反応に使えてないと言える。電子濃度が約 10^{20} cm^{-3} の試料では、もっとも電子濃度が低い試料と比較して、水素生成活性は40倍に、酸素生成活性は3倍に向上した。

(2) 時間分解可視-赤外光吸収測定による光励起キャリア挙動の観察

上記の光触媒活性の変化に関して、電子濃度変化が最大で5桁の違いがあることを考慮すると、電子濃度変化に対して活性の変化は非常に小さい。すなわち、光触媒活性の変化は、電子濃度の上昇のみから直接的に説明することはできない。そこで、光励起状態の可視-赤外吸収変化を観測することで、酸素欠陥形成及び電子濃度の変化に伴う光励起キャリア挙動の変化を観察した。

図2(a)は、SrTiO₃粉末前駆体を空气中で加熱した試料の差吸収スペクトルで、既報の論文で市販の SrTiO₃粉末を測定したものと類似した形状であった。11000 cm^{-1} 、21000 cm^{-1} 付近の吸収帯、及び光触媒反応に強く寄与すると知られている2000 cm^{-1} の吸収帯は、メタノールや酸素等の基質を含む雰囲気での測定により、電子トラップ準位を反映していることが明らかになった。図2(b)に示す電子濃度が高い試料では、過渡吸収スペクトルは劇的に変化し、11000 cm^{-1} と20000 cm^{-1} の吸収はほとんど完全に消失し、7000 cm^{-1} 以下に強い吸収帯が現れた。このことは、酸素欠陥形成に伴う電子ドーピングによって、11000 cm^{-1} 、21000 cm^{-1} 付近の深い電子トラップ準位はドーピング電子により充填され、光励起電子のトラップサイトとして機能しなくなり、より浅いエネルギー準位の7000 cm^{-1} 以下の領域に光励起電子がトラップされることを示唆している。さらに、7000 cm^{-1} 以下の低エネルギー領域の吸収帯の減衰速度は、電子濃度の上昇に伴って減速し、光励起電子の寿命が長くなることが明らかになった。上述した光触媒活性の向上は、光励起電子の長寿命化が強く寄与していることが示唆された。

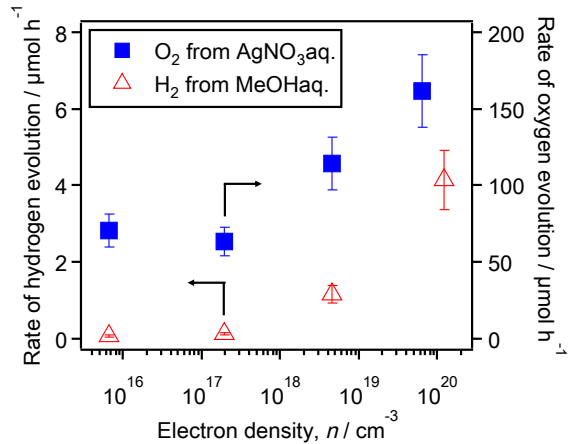
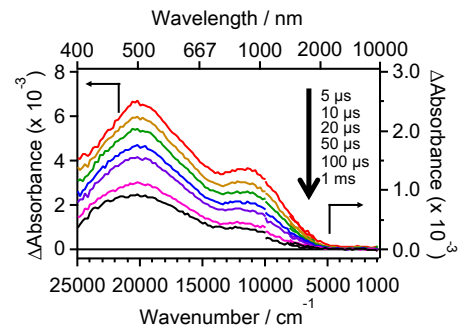


図1. SrTiO_{3-δ}粉末を用いた紫外光照射下($\lambda > 300$ nm)での水素生成速度(10 vol.%メタノール水溶液)及び酸素生成速度(50 mM硝酸銀水溶液)の電子濃度依存性。反応条件: 触媒量, 100 mg; 反応溶液, 140 mL; 光源, 300 W Xe ランプ。

(a) 空气中加熱試料 (電子無ドーピング試料)



(b) $n = 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

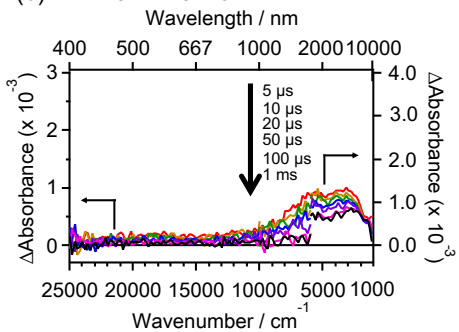


図2. SrTiO_{3-δ}粉末の過渡吸収スペクトル。測定条件: 照射光, UV パルスレーザー(355 nm); 測定雰囲気, 真空; エネルギー, 0.5 mJ/pulse; 繰り返し周波数, 5 Hz。中波長赤外線領域(6000-1000 cm^{-1})は右軸、近赤外-可視領域(25000-6000 cm^{-1})は左軸。

(3) Ru 錯体-SrTiO_{3-δ} 複合体を用いた発光寿命測定

過渡吸収測定では、バルクにおけるトラップ準位の形成と、それに伴うドーパ電子の充填を認めた。しかし、表面に存在する酸素欠陥がキャリアトラップとしてどのような影響を与えるのかに関する情報は得られていない。光触媒反応を進行する表面における、酸素欠陥形成の影響を観察することができなければ、酸素欠陥形成と光触媒活性の相関の理解には至らない。そこで、表面欠陥の光励起キャリアへの影響を調査した。

光増感 Ru 錯体には、2,2'-ビピリジン配位子の置換基にメチル基及びトリフルオロメチル基を導入した 2 種類を用いた。メチル基を置換基に持つ錯体は、励起状態の酸化電位が SrTiO₃ の伝導帯より卑であるため、励起状態の Ru 錯体から伝導帯への電子注入が起こりうる。一方で、トリフルオロメチル基を置換基に持つ錯体は、励起状態の酸化電位が SrTiO₃ の伝導帯より貴であるため、伝導帯への電子注入は起こらないことが予想できる。

Ru 錯体-SrTiO_{3-δ} 複合体に 444 nm の可視光を照射し、750 nm における発光を測定した減衰曲線を図 3 に示す。図 3(a) に示す、メチル基を置換基にもつ錯体を用いたとき、SrTiO_{3-δ} の酸素欠陥濃度の上昇に伴って、発光減衰が加速された。このことは、SrTiO_{3-δ} の酸素欠陥濃度の上昇によって、吸着 Ru 錯体の発光寿命が短縮されることを意味している。一方、図 3(b) に示すトリフルオロメチル基を置換基にもつ錯体を用いたとき、酸素欠陥濃度が最も低い試料とそれ以外の試料とでは、発光減衰速度に明確な違いが現れた。上述したように、トリフルオロメチル基を置換基にもつ Ru 錯体から SrTiO_{3-δ} の伝導帯への電子注入は起こり得ないため、酸素欠陥濃度が低い試料では発光減衰速度が遅い。一方で、酸素欠陥濃度の上昇によって、表面欠陥準位への電子注入が明確になり、発光減衰が加速されることが考えられる。

これらの結果は、SrTiO_{3-δ} の表面欠陥への電子移動を強く示唆しており、表面に存在する欠陥もバルク内と同様に、励起キャリアをトラップする再結合中心として働くことが明らかになった。発光性 Ru 錯体を用いる同様な手法は、欠陥濃度の異なる HCa₂Nb₃O₁₀ に対しても有効だった。このことにより、金属錯体-半導体光触媒複合試料の発光寿命測定によって、半導体光触媒の表面欠陥による光励起キャリアのトラップ効果が評価できることを明らかにした。

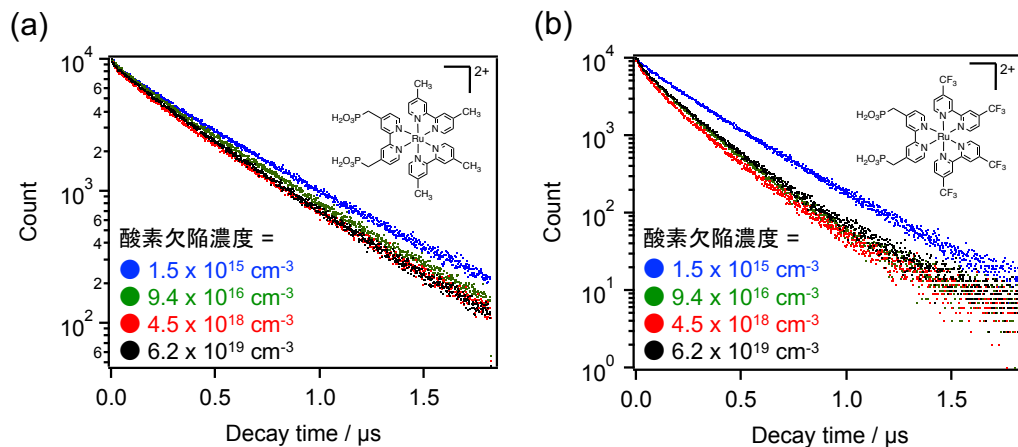


図 3. 電子濃度が異なる SrTiO_{3-δ} と Ru 光増感錯体を複合化した試料を用いて測定した発光減衰曲線。測定条件; 励起波長; 444 nm (パルス幅~200 ps), 観測波長; 750 nm, 溶液; アセトニトリル。

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 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishioka Shunta, Hyodo Junji, Vequizo Junie Jhon M., Yamashita Shunsuke, Kumagai Hiromu, Kimoto Koji, Yamakata Akira, Yamazaki Yoshihiro, Maeda Kazuhiko	4. 巻 8
2. 論文標題 Homogeneous Electron Doping into Nonstoichiometric Strontium Titanate Improves Its Photocatalytic Activity for Hydrogen and Oxygen Evolution	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 7190 ~ 7200
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b01379	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 Kazuhiko Maeda, Yuki Tokunaga, Keisuke Hibino, Kotaro Fujii, Hiroyuki Nakaki, Tomoki Uchiyama, Miharu Eguchi, Daling Lu, Shintaro Ida, Yoshiharu Uchimoto, Masatomo Yashima	4. 巻 1
2. 論文標題 New Precursor Route Using a Compositionally Flexible Layered Oxide and Nanosheets for Improved Nitrogen-Doping and Photocatalytic Activity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Appl. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 1734-1741
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.8b00256	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 Nishioka Shunta, Yamazaki Yasuomi, Okazaki Megumi, Sekizawa Keita, Sahara Go, Murakoshi Riho, Saito Daiki, Kuriki Ryo, Oshima Takayoshi, Hyodo Junji, Yamazaki Yoshihiro, Ishitani Osamu, Mallouk Thomas E., Maeda Kazuhiko	4. 巻 123
2. 論文標題 Defect Density-Dependent Electron Injection from Excited-State Ru(II) Tris-Diimine Complexes into Defect-Controlled Oxide Semiconductors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 28310 ~ 28318
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b09781	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 該当する
1. 著者名 Vequizo Junie Jhon M., Nishioka Shunta, Hyodo Junji, Yamazaki Yoshihiro, Maeda Kazuhiko, Yamakata Akira	4. 巻 7
2. 論文標題 Crucial impact of reduction on the photocarrier dynamics of SrTiO3 powders studied by transient absorption spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 26139 ~ 26146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ta08216f	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11件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Shunta Nishioka, Hyodo Junji, Akira Yamakata, Yoshihiro Yamazaki, Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Electron doping improves photocatalytic activity of non-stoichiometric strontium titanate for hydrogen and oxygen evolution
3. 学会等名 2018 MRS Spring Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shunta Nishioka, Junji Hyodo, Junie Jhon M. Vequizo, Shunsuke Yamashita, Hiromu Kumagai, Koji Kimoto, Akira Yamakata, Yoshihiro Yamazaki, Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Quantitative investigation of the relationship between oxygen defect density and photocatalytic hydrogen/oxygen evolution activity using non-stoichiometric strontium titanate
3. 学会等名 12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西岡駿太、前田和彦
2. 発表標題 酸化物半導体上に吸着した金属錯体の時間分解発光測定による表面欠陥評価
3. 学会等名 第39回触媒学会若手会「夏の研修会」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shunta Nishioka, Junji Hyodo, Junie Jhon M. Vequizo, Shunsuke Yamashita, Hiromu Kumagai, Koji Kimoto, Akira Yamakata, Yoshihiro Yamazaki, Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Effects of electron doping with oxygen defect introduction on photocatalytic hydrogen/oxygen evolution activity of non-stoichiometric SrTiO ₃ -
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前田和彦
2. 発表標題 人工光合成系構築を目指した新しい複合アニオン光触媒の開発
3. 学会等名 応用物理学会 応用電子物性分科会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西岡駿太・兵頭潤次・Junie Jhon M. Vequizo・山下俊介・熊谷啓・木本浩司・山方啓・山崎仁丈・前田和彦
2. 発表標題 酸素分圧制御下で合成した不定比 SrTiO ₃ - の光触媒活性への電子ドーピング効果
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Development of new mixed anion materials for solar-to-chemical energy conversion
3. 学会等名 Seminar of Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西岡駿太, 石谷治, 前田和彦
2. 発表標題 酸化物半導体-金属錯体間電子移動への酸素欠陥濃度の影響
3. 学会等名 第121回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 New materials designed for artificial photosynthesis
3. 学会等名 Workshop on New Absorbers & Future Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Development of artificial photosynthetic assemblies using semiconductors, nanoparticles, and metal complexes
3. 学会等名 Seminar of Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Visible light CO2 reduction and water oxidation on modified semiconductor photocatalysts
3. 学会等名 232nd Electrochemical Society (ECS) Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017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
---------	---------------------------	-----------------------	----