

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14315

研究課題名（和文）ナノ制御空間内での固体界面創製に基づく光反応系の精密合成

研究課題名（英文）Precise synthesis of photoreaction system based on creation of solid interface in nano-controlled space

研究代表者

高嶋 敏宏 (Takashima, Toshihiro)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：60644937

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）：太陽光を利用した光触媒による水素製造の有効な手段の一つとして、可視光に応答可能な二種類の光触媒を金属ナノ粒子で接合して用いる全固体Z-スキーム光反応系の利用がある。同系が効率良く反応を駆動するにはこれら三種類の粒子の配列を制御し、粒子間での電子移動がスムーズに進行できるように制御する必要がある。そこで、本研究ではこれらの粒子の空間的配置を制御した上で、光反応系を構築することのできる新たな合成法の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

全固体Z-スキーム光反応系を構築するには二種類の光触媒の間に金属ナノ粒子を挿入した接合構造を的確に構築する必要があるが、これまで一般的に三種類以上の無機ナノ粒子を順序良く並べることは非常に困難であった。そこで本研究では、光触媒による金属イオンの光還元を利用して一方の光触媒表面に選択的に金属ナノ粒子を析出させ、これを介してもう一方の光触媒と接合させることで接合構造の制御を実現した。そして、この制御により可視光のもとで水を分解し、水素を生成することに成功した。

研究成果の概要（英文）：Precise control of the interface in a solid-state heterojunction Z-scheme photocatalyst is important for achieving the intended photocatalytic activity. In this study, we have designed a photocatalyst with a hierarchical structure by photodepositing gold nanoparticles on the surface of bismuth vanadate and then loading zinc rhodium oxide on the gold surface. Owing to the controlled hierarchical structure, photoexcited electrons generated in bismuth vanadate smoothly transferred to zinc rhodium oxide through the gold nanoparticles. Utilizing the thus-constructed Z-scheme photocatalyst, the simultaneous evolution of hydrogen and oxygen from water at a molar ratio of 2:1 was achieved under irradiation with visible light.

研究分野：電気化学

キーワード：人工光合成 光触媒 水素 ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

光エネルギーを化学エネルギーへと変換する人工光合成が再生可能エネルギーの獲得手段の一つとして注目を集め、半導体光触媒による水からの水素製造が近年精力的に研究されている。このエネルギー変換を高効率で実現するには可視光の利用が不可欠であり、バンドギャップが小さな光触媒を2種類組み合わせる2段階で光励起を行うZ-スキーム型の利用がその有効手段の一つとして多く検討されている。その中で近年、研究代表者らは光触媒間に金属ナノ粒子を固体導電層として挿入した全固体Z-スキーム光反応系を開発した。同系では固体導電層が光触媒間の効率的な電子移動を実現することにより、光反応効率の低い可視光での水分解も可能となった。しかし一方で同系を構築し、光水分解活性を発現させるためには、酸素発生光触媒と水素発生光触媒および固体導電層を合わせた3種類の無機ナノ粒子を一列に順序良く接合する必要があるが、従来用いていた固相法をベースとする合成ではそのような空間的配置の制御は困難であった。

2. 研究の目的

上記背景より、本研究では高活性な全固体Z-スキーム光反応系の実現に向けて、酸化反応サイトから還元反応サイトまでの電子の一連の移動を効率良く進行できる触媒構造の構築手法を開発することを目的とした。具体的には、金属イオンの光還元を用いて光触媒上へ選択的に金属ナノ粒子を析出させ、これを固体導電層として接合を行うことによって、図1のように構造を制御した水分解光触媒の実現を目指した。さらに、酸素発生および水素発生の反応速度の増加に重要な多電子移動触媒を開発し、各光触媒上へ適切に担持することも合わせて目指した。

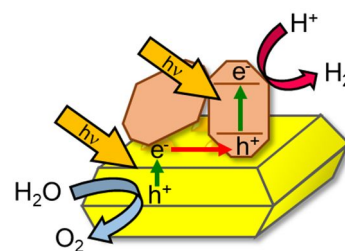


図1 本研究にて開発した全固体Z-スキーム光触媒の模式図

3. 研究の方法

全固体Z-スキーム光反応系の作製に用いる酸素発生光触媒として、光生成キャリアである励起電子と正孔の反応サイトに結晶面異方性を示すバナジウム酸ビスマスの十面体結晶を合成し、用いた。そして、この光触媒に対して光析出法を利用することにより、金属ナノ粒子を空間選択的に担持し、そこへさらに水素発生光触媒を接合させることで最終的に光反応系の構築を行った。作製した試料はXRD、UV-vis、Mott-Schottkyプロットおよび電子顕微鏡観察による構造観察などのキャラクタリゼーションに加えて、光水分解測定および作用スペクトル測定による光触媒活性評価を行った。また、多電子移動触媒開発については触媒の基本的な特性評価に加えて電気化学測定を行った。

4. 研究成果

(1) 固体導電層の担持位置を制御した全固体Z-スキーム光反応系の開発

バナジウム酸ビスマスの十面体結晶は酸化ビスマス、酸化バナジウムおよび硝酸を出発原料として、固-液相合成法を用いて合成し、塩化金酸水溶液中に懸濁して光照射を行うことによって金ナノ粒子の担持を行った。作製した試料の紫外可視吸収スペクトルからは金ナノ粒子のプラズモン共鳴に由来する吸収が観測され、電子顕微鏡観察の結果から特定の結晶面に優先的に粒子が担持されていることが確認できた。そしてさらに水素発生光触媒のロジウム酸亜鉛と接合した試料では、図2(a)のように金ナノ粒子を介してバナジウム酸ビスマスと接合されている様子が観察された。この試料を用いて可視光照射下で水分解反応を行ったところ、図1(b)に示すように光照射とともに水素と酸素の発生が見られ、各気体の発生量の比が2:1で化学量論比に従

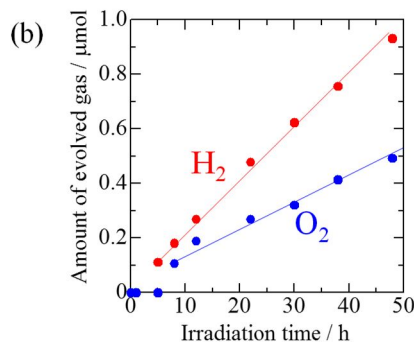
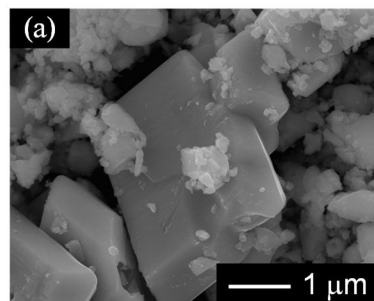


図2 (a)バナジウム酸ビスマス、ロジウム酸亜鉛、金の接合光触媒の電子顕微鏡写真、(b)接合光触媒を用いた可視光水分解評価の結果

うことから水分解反応の進行が確認できた。さらに、本研究で行った接合構造の制御の有効性の検証として、球状の形状を有するバナジン酸ビスマスを用いた場合と、金ナノ粒子を固相法によって担持させた場合をそれぞれ比較として検証した結果、十面体結晶に光析出法を用いた場合が最も活性が高く、光水分解活性向上に有効な構造制御を実現できたことが明らかとなった。特に本研究で用いた光触媒の組み合わせでは、従来接合に用いてきた固相法で作製した試料では水分解の進行が全く見られなかったことから、本研究で開発した接合方法は大きな優位性を持つと考えられる。

(2) 多電子移動触媒の担持による高活性化と選択的担持

光触媒反応は光触媒の光吸収によるキャリア生成、触媒表面の活性サイトへの光生成キャリアの移動、活性サイトでの酸化還元反応の大きく分けて3つのプロセスから成り立つ。この中で、最後の酸化還元反応については目的反応に対して活性の高い多電子移動触媒を光触媒表面に修飾することで反応速度を向上できることが知られている。この際に先程の接合試料の作製と同様に、光触媒の表面に多電子移動触媒を適切に担持することが活性向上を図る上で重要である。そこで、本研究では(1)の手法を利用し、光析出を用いた光触媒上への多電子移動触媒の担持およびそれによる水分解活性向上の検討を行った。その結果、可視光応答性を有するニオブドープタンタル酸銀に白金およびコバルト水酸化物を担持し、未担持の場合と光水分解活性を比較したところ、図3のように擬似太陽光照射の条件下で30倍以上活性を向上させることに成功した。さらに、全固体Z-スキーム光反応系に多電子移動触媒を担持する場合には、光析出に用いる照射波長や酸化還元電位の制御により、一方の光触媒にのみ選択的に担持を施せることを見出した。

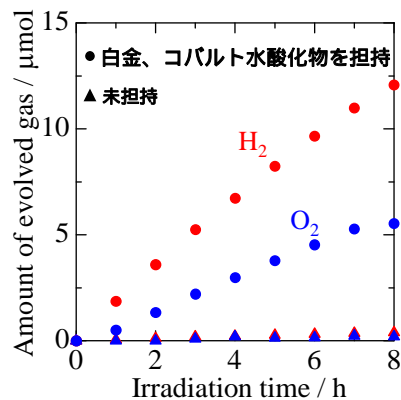


図3 多電子移動触媒の光担持による水分解活性の向上

(3) プロトン移動を制御した鉄酸化物系酸素発生多電子移動触媒の開発

光触媒を用いた水素発生をはじめ、水分解による水素製造においてはプロトン水を水素へと還元するのに必要な電子を供給するための酸素発生反応の駆動が、エネルギー効率の向上を妨げる大きな要因となっている。そこで本研究では、同反応を効率良く駆動するための触媒として、自然界に豊富な鉄酸化物から優れた多電子移動触媒を開発するための触媒設計についての検討を進めた。その上で特に、水を酸素へと酸化する際には電子移動だけでなくプロトン移動も並行して起こることならびに、鉄酸化物は一般的にプロトン移動に有利な塩基性条件下では高い触媒活性を示すことに着目し、光水分解に用いる中性条件下でもプロトン移動を促進できる触媒の開発を行った。具体的には、水を酸化する活性サイトとして働く酸化鉄に固体塩基でプロトン移動を促進することの期待される酸化ランタンを複合化した触媒を検討した。その結果、酸化鉄単体では酸素発生反応の律速段階において電子移動とプロトン移動が逐次的に進行していたのに対し、酸化ランタンとの複合触媒ではこれらの協奏的な進行が誘起されることが、反応中間体の生成電位および重水を用いた速度論的同位体効果の検証などから明らかとなった。そして、電子移動とプロトン移動の協奏化はチャージバランスの崩れた不安定な反応中間体の生成に伴うエネルギーロスを低減するため、反応駆動に要する過電圧として酸化鉄単体では約750 mV必要であったのに対し、複合触媒では約500 mVで反応を駆動することに成功した(図5)。以上の結果から、電子移動とプロトン移動で役割の異なる材料を複合化して高活性多電子移動触媒を作製する新たな指針を実証した。

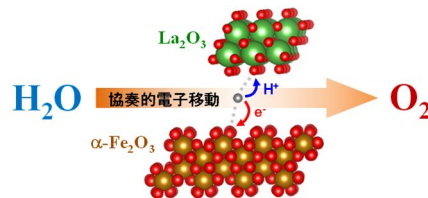


図4 酸化鉄と酸化ランタンの複合触媒による酸素発生過程の電子とプロトンの移動の促進

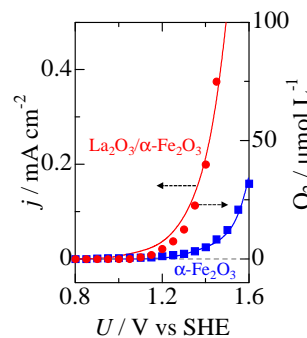


図5 酸化鉄単体および酸化鉄と酸化ランタンの複合触媒の分極曲線および酸素生成プロットの比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Toshihiro Takashima, Shota Hemmi, Qingyu Liu, Hiroshi Irie	4. 巻 10
2. 論文標題 Facet-dependent activity of hematite nanocrystals toward the oxygen evolution reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 3748-3754
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CY00655F	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 Toshihiro Takashima, Yukitaka Fujishiro, Hiroshi Irie	4. 巻 10
2. 論文標題 Noble Metal Modification of CdS-Covered CuInS ₂ Electrodes for Improved Photoelectrochemical Activity and Stability	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 949
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal10090949	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Toshihiro Takashima, Koki Ishikawa, Hiroshi Irie	4. 巻 9
2. 論文標題 Induction of Concerted Proton-Coupled Electron Transfer during Oxygen Evolution on Hematite Using Lanthanum Oxide as a Solid Proton Acceptor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 9219-9215
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b02936	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 Junya Osaki, Masaomi Yoda, Toshihiro Takashima, Hiroshi Irie	4. 巻 9
2. 論文標題 Selective Loading of Platinum or Silver Cocatalyst onto a Hydrogen-Evolution Photocatalyst in a Silver-Mediated All Solid-State Z-Scheme System for Enhanced Overall Water Splitting	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 41913-41917
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9RA09421K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Toshihiro Takashima, Tsugeru Sano, Hiroshi Irie	4. 巻 44
2. 論文標題 Cocatalyst Modification of Niobium-Substituted Silver Tantalate Photocatalyst for Enhanced Solar Water-Splitting Activity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 23600-23609
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2019.07.077	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 Toshihiro Takashima, Narumi Moriyama, Yukitaka Fujishiro, Junya Osaki, Shugo Takeuchi, Bunsho Ohtani, Hiroshi Irie	4. 巻 7
2. 論文標題 Visible-light-induced water splitting on a hierarchically constructed Z-scheme photocatalyst composed of zinc rhodium oxide and bismuth vanadate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 10372-10378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8TA12316K	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12件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Toshihiro Takashima, Shota Hemmi, Hiroshi Irie
2. 発表標題 Proton Transfer Management for Efficient Oxygen Evolution on -Fe ₂ O ₃ Electrode
3. 学会等名 Pacific rim meeting on electrochemical and solid state sciences 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Yukitaka Fujishiro, Toshihiro Takashima, Hiroshi Irie
2. 発表標題 Photoelectrochemical CO ₂ Reduction Using CuInS ₂ Photocathode Modified with CdS and Noble Metal Catalysts
3. 学会等名 Pacific rim meeting on electrochemical and solid state sciences 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Shota Hemmi, Toshihiro Takashima, Hiroshi Irie
2. 発表標題 Effect of the Fe/Co Ratio on Electrocatalytic OER Activity of CoFe-LDH
3. 学会等名 Pacific rim meeting on electrochemical and solid state sciences 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Masaomi Yoda, Toshihiro Takashima, Kazutaka Akiyoshi, Tsukasa Torimoto, Hiroshi Irie
2. 発表標題 Gold Amount Dependence of Red Light Responsive Z-Scheme Photocatalyst on Water-Splitting Activity Using Gold Prepared by Sputtering in Ionic Liquid
3. 学会等名 Pacific rim meeting on electrochemical and solid state sciences 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Toshihiro Takashima
2. 発表標題 Key Factors for the Design of Active Iron-Based Oxygen Evolution Catalysts
3. 学会等名 4th Edition of International Conference on Catalysis and Green Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshihiro Takashima, Narumi Moriyama, Yukitaka Fujishiro, Bunsho Ohtani, Hiroshi Irie
2. 発表標題 Construction of a Hierarchical Z-Scheme Photocatalyst Composed of Zinc Rhodium Oxide and Bismuth Vanadate for Overall Water Splitting
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Toshihiro Takashima, Yukitaka Fujishiro, Hiroshi Irie
2. 発表標題 Effect of Noble Metal Modification on Photoelectrochemical Property of Copper Indium Sulfide Electrode
3. 学会等名 3rd International Solar Fuels Conference International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 逸見翔太, 高嶋敏宏, 入江 寛
2. 発表標題 層状複水酸化物への鉄イオン添加による酸素発生活性向上
3. 学会等名 第8回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 依田将臣, 高嶋敏宏, 入江 寛
2. 発表標題 可視光全域利用に向けた金を挿入した異種接合型水分解光触媒の構築
3. 学会等名 第8回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 高嶋敏宏, 森山愛未, 藤城幸峻, 大谷文章, 入江寛
2. 発表標題 十面体バナジウム酸ビスマスの面異方性を接合に利用した二段階励起光水分解系の開発
3. 学会等名 第24回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 逸見翔太、高嶋敏宏、入江寛
2. 発表標題 鉄酸化物ナノ粒子の表面構造制御による酸素発生活性の向上
3. 学会等名 第24回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 高嶋敏宏、入江寛
2. 発表標題 Identification and management of the descriptor for oxygen evolution reaction over iron oxide catalysts
3. 学会等名 日本化学会第99回年会
4. 発表年 2018年～2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

高嶋敏宏 山梨大学 工学部 http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~ttakashima/top/index.html 山梨大学クリーンエネルギー研究センター 太陽エネルギー変換研究部門 http://www.scgroup.yamanashi.ac.jp/
--

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

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
---------	---------