

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02511

研究課題名(和文) 金属酸化ナノシートと第一遷移金属酸化ナノ粒子からなる可視光水分解光触媒

研究課題名(英文) Visible light water splitting photocatalyst consisting of metal oxide nanosheets and first-row transition metal oxide nanoparticles

研究代表者

前田 和彦 (Maeda, Kazuhiko)

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：40549234

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,800,000円

研究成果の概要(和文)：ニオブ酸ナノシートとルテニウム錯体からなる複合材料が、可視光照射下で水から水素を効率良く生成する光触媒として働くことを発見した。酸化タングステン系の酸素生成用光触媒と組み合わせることで、ヨウ素系レドックス剤の共存下、水を水素と酸素に完全分解することに成功した。本系の性能は、ルテニウム錯体の種類やアモルファスアルミナなどの修飾剤の有無、さらにはナノシートの合成法によって大きく変化した。分光測定により、励起状態のルテニウム錯体からナノシートへの電子注入効率を最大化しつつ、反応中に生成するルテニウム錯体の一電子酸化種への逆電子移動過程を抑制する光触媒設計が、高活性化に不可欠であることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、色素増感型光触媒では、色素分子の耐久性や担体酸化物の制約があることから、水の水素と酸素への完全分解が可能な高性能の光触媒を創出することは困難と考えられてきた。今回の一連の研究成果により、精密設計されたナノ材料を色素増感型光触媒の部材として活用することで、太陽光エネルギーを化学エネルギーへ変換する革新的な機能材料を創出できる可能性が見えてきた。今後、可視光吸収を担う色素の分子設計や類似ナノシート材料を検討することで、色素増感型光触媒のさらなる性能向上が見込まれる。結果として本研究成果が、太陽光エネルギー変換を指向した色素増感型光触媒の開発を大きく促進すると期待される。

研究成果の概要(英文)：A hybrid material consisting of niobate nanosheets and ruthenium(II) complexes was found to act as a photocatalyst for the efficient generation of hydrogen from water under visible light irradiation. Combined with a tungsten trioxide-based photocatalyst for oxygen generation, they succeeded in splitting water into hydrogen and oxygen in the presence of an iodine-based redox agent. The performance of this system varied greatly depending on the type of ruthenium complex, the presence of modifiers such as amorphous alumina, and the synthesis method of niobate nanosheets. Spectroscopy measurements revealed that a photocatalytic design that suppresses the reverse electron transfer to the one-electron oxidizing species of the ruthenium complexes formed during the reaction and maximizes the electron injection efficiency from the excited state ruthenium to the nanosheet is essential for high activity.

研究分野：光化学・触媒化学

キーワード：人工光合成 カーボンニュートラル 水素製造 色素増感 過渡吸収分光

1. 研究開始当初の背景

半導体光触媒を用いた水の分解は、エネルギー・環境問題解決の切り札として、実用面、学術面の双方から広く注目されている。これまでに、 d^0 あるいは d^{10} 電子状態のカチオンからなる金属酸化物($SrTiO_3$ 、 $CaIn_2O_4$ など)が、水を水素と酸素に完全分解する安定かつ高活性な光触媒として働くことがわかっている。しかしこれらのバンドギャップは大きく、太陽光の主成分である可視光の利用に不向きである。

近年応募者は、 $Co(OH)_2$ や CoO_x ナノ粒子を担持したワイドギャップ金属酸化物が全領域の可視光を吸収し、電子受容剤存在下で水の酸化反応を駆動できることを明らかとした。また金属酸化物ナノシートの構造的柔軟性に着想を得て、ナノシートの積層空間を反応場として活用した水の完全分解光触媒系も新たに構築した。

2. 研究の目的

これら成果を足掛かりとして、本研究では水の酸化触媒機能をもった第一遷移金属酸化物ナノ粒子とワイドギャップの金属酸化物ナノシートを組み合わせることで新たな可視光吸収を生み出し、それを水の完全分解反応の達成に利用することを当初の目的とした。一方、研究を進める中で、当初想定しなかった高性能水分解光触媒系を発見するに至った。具体的には、ルテニウム錯体を光増感剤とした色素増感型水分解系であり、本研究では新たな色素増感型水分解光触媒の開発も同時に行った。

3. 研究の方法

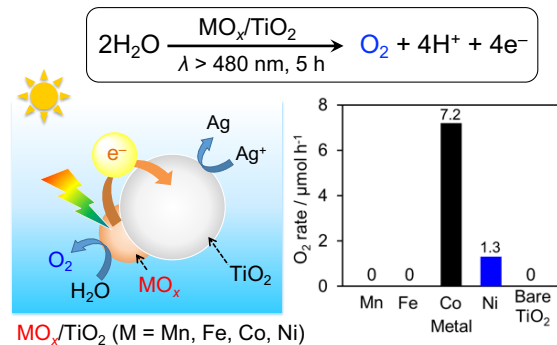
第一遷移金属酸化物を担持した光触媒試料は、典型的な含浸法により得た。ルテニウム錯体は過去の論文を参考に合成し、これを溶媒に溶かして金属酸化物ナノシートを分散させ、色素増感型光触媒とした。金属酸化物ナノシートには、水素生成活性点としてPtナノ粒子をあらかじめ担持した。得られた材料のキャラクタリゼーションには、粉末X線回折法、紫外可視拡散反射分光法、赤外吸収分光法、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、X線光電子分光法、X線吸収分光法、エネルギー分散型X線分光法、過渡吸収分光法などを用いた。

光触媒反応は、調製した光触媒試料を電子アクセプター($AgNO_3$ など)、あるいは電子ドナー(NaI やEDTAなど)を含んだ水溶液中に分散させ、系内の空気を脱気した後、300 Wキセノンランプを光源として照射することで行った。反応中の液相の温度は室温に保ち、照射光の波長は溶液フィルターで制御した。生成物の定性定量には、ガスクロマトグラフィーを用いた。

4. 研究成果

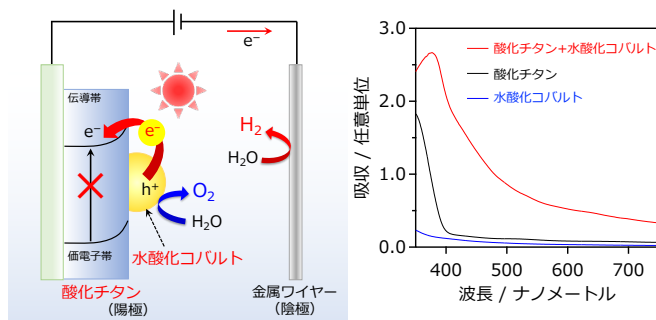
[第一周期遷移金属酸化物担持 TiO_2 を用いた可視光酸素生成反応]

表面に担持された金属酸化物ナノ粒子と、担体であるワイドギャップ半導体との電子的な相互作用によって駆動する水の酸化触媒の新たな探索のため、第一遷移金属酸化物種 MO_x ($M = Mn, Ni, Fe$)をアナタース型 TiO_2 上に担持した粉末光触媒を調製した。当初は酸化ナノシートの利用を想定していたが、本検討では試料調製、比較検討の点で有利なアナタース型 TiO_2 微粒子を使用した。全ての MO_x/TiO_2 において広域可視光領域に吸収帯を有することが確認された。一方、硝酸銀を電子アクセプターとして用いた可視光下における水の酸化反応試験を行った結果、MnおよびFeではまったく酸素生成反応が進行しなかった。 NiO_x/TiO_2 のみ酸素の生成が確認されたものの、その活性はCoの場合に比べて1/6以下にとどまった(図1)。レドックス光増感剤を用いた MO_x 触媒上での光化学的酸素生成反応の結果、Coが水に対して最も高い酸化力を有していることが確認され、次いでNi、Mn、Feの順に高くなっていった。したがって、 MO_x/TiO_2 光触媒では、 MO_x



J. Phys. Chem. C 2019, 123, 10429-10434.

図1. 第一遷移金属酸化物を担持した TiO_2 による可視光酸素生成反応



ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 9219-9225.

図2. TiO_2 と水酸化コバルトからなる複合材料を用いた可視光照射下での光電気化学的水分解

が有する水の酸化触媒能が光触媒作用に影響を与えていることが明らかとなった。

本知見を元に研究を進めたところ、透明導電性ガラス上に積層した TiO₂ 薄膜に水酸化コバルトを析出させた電極が可視光照射下で水を分解する新たな光電極となることを見出した (図 2)。TiO₂ や水酸化コバルト単独では同様の機能は得られず、両者を組み合わせることで生まれる可視光吸収能が機能発現の起源となっていることが明らかとなった。これまで、可視光で水を分解する光電極の開発には、新材料の探索や既知物質の高性能化など多大な努力がなされてきた。今回の発見により、ありふれた物質同士を簡便な操作で組み合わせるだけで太陽光エネルギーを化学エネルギーへ変換する革新的機能材料を創出できる可能性が見えてきた。

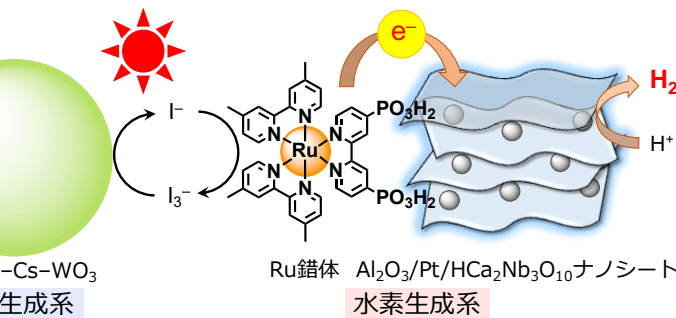
図 3. Ru 錯体を光増感剤とした色素増感型水分解光触媒

[ルテニウム系色素を増感剤とした可視光水分解系の構築]

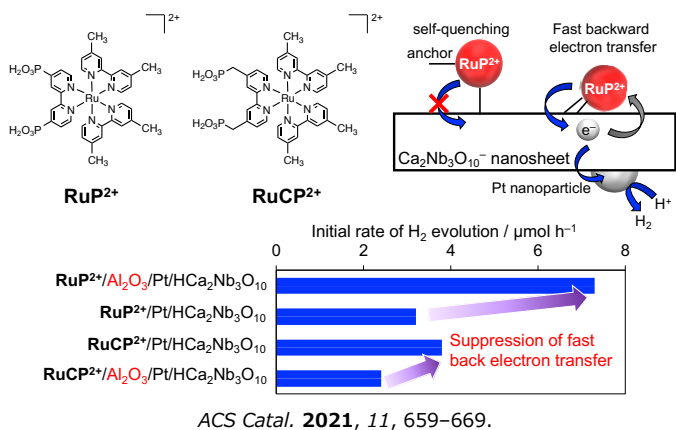
研究を実施する中、水の酸化系と連結可能な堅牢な光増感剤にはなり得ないと考えていた Ru 錯体が、ニオブ酸ナノシートと組み合わせることで予想に反して高性能を示すことを偶発的に発見した。この系は、HCa₂Nb₃O₁₀ ナノシートの積層空間に Pt ナノ粒子を閉じ込めて水素生成反応場とし、そこへ Ru 錯体を吸着させたものである。さらに酸素生成反応を WO₃ 系光触媒で行い、両光触媒間の電子移動をヨウ素レドックスによって実現し、水の酸素と酸素への完全分解を可能とした (図 3)。実験条件を最適化した結果、触媒性能を示すターンオーバー頻度は、従来の 245 倍の 1960 h⁻¹ にまで向上し、外部量子収率は 2.4% に達した。

また、本系の高活性化には、Ru 錯体を吸着する前に Pt/HCa₂Nb₃O₁₀ をアモルファスの Al₂O₃ で修飾することが不可欠だった。この理由を明らかとするため、Pt/HCa₂Nb₃O₁₀、Ru 錯体光増感剤、およびアモルファス Al₂O₃ をビルディングブロックとした色素増感型光触媒による水素生成反応についてさらに詳しく調べた。Ru 錯体については、Pt/HCa₂Nb₃O₁₀ との吸着部位としてホスホン酸基を有するもの (RuP²⁺) とメチルホスホン酸基を有するもの (RuCP²⁺) の 2 種類を検討した。水素生成反応の電子供与体としてヨウ化物イオンを用いると、RuP²⁺ で増感した Pt/HCa₂Nb₃O₁₀ ナノシートからの水素生成速度は、あらかじめ Pt/HCa₂Nb₃O₁₀ を Al₂O₃ で修飾することで増加した。一方、RuCP²⁺ を用いた場合、Al₂O₃ は水素生成速度に負の影響を与えた (図 4)。これらの複合体において起こる電子移動反応を、過渡拡散反射分光法および定常発光分光法で詳しく調べた。一連の実験結果から、色素増感による水素生成を向上させるためには、Pt/HCa₂Nb₃O₁₀ から一電子酸化された Ru 錯体への数 μs の時間スケールで起こる速い逆電子移動を抑制し、電子注入効率を最大化することが必要であると結論した。

これまでの研究により、一電子酸化状態の Ru 錯体への逆電子移動反応の抑制が色素増感型水素生

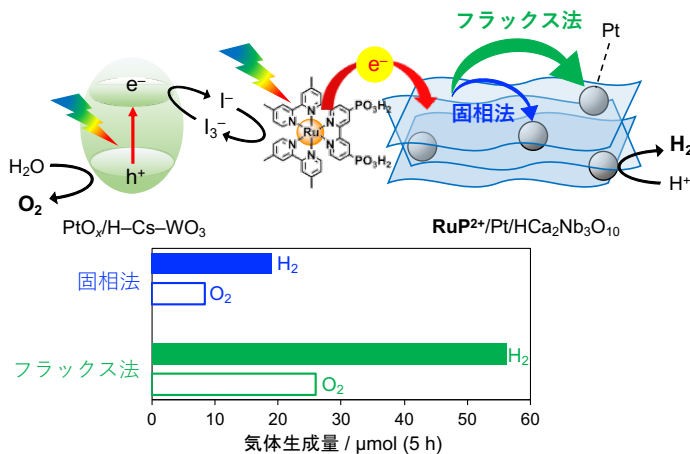


J. Am. Chem. Soc. **2020**, *142*, 8412–8420.



ACS Catal. **2021**, *11*, 659–669.

図 4. 色素増感型 Pt/HCa₂Nb₃O₁₀ 光触媒に対する Al₂O₃ および Ru 錯体の修飾効果



ACS Appl. Energy Mater. **2021**, *4*, 10145–10152.

図 5. 色素増感型 Pt/HCa₂Nb₃O₁₀ 光触媒における HCa₂Nb₃O₁₀ の合成法の影響

成光触媒の高活性化に繋がるという指針が得られた。この点を鑑み、 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ から Pt への電子移動過程を促進することによっても一電子酸化状態の Ru 錯体への逆電子移動を抑制できると考え、フラックス法により高結晶性の $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートを作製し、これを色素増感型光触媒の水素生成構成要素として用いた。増感色素として RuP^{2+} を Pt 担持 $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートに吸着させて水素生成光触媒反応を行った結果、フラックス法により作製したものでは、電子源として NaI、EDTA どちらを用いた場合でも、従来の合成法である固相法と比較して高活性となった。また、酸素生成用の WO_3 系光触媒と組み合わせた Z スキーム水分解反応では、固相法の 3~5 倍の活性となることがわかった (図 5)。過渡吸収分光測定の結果から、フラックス試料では RuP^{2+} から注入された電子が欠陥にトラップされずらく、Pt へ効率的に移動することが示唆された。すなわち、フラックス法により作製した高結晶性のナノシートが Pt への効率的な電子移動を可能とし、活性向上に寄与したと考えられる。

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 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hojo Koya, Nishioka Shunta, Miseki Yugo, Kamakura Yoshinobu, Oshima Takayoshi, Sayama Kazuhiro, Mallouk Thomas E., Maeda Kazuhiko	4. 巻 4
2. 論文標題 An Improved Z-Scheme for Overall Water Splitting Using Dye-Sensitized Calcium Niobate Nanosheets Synthesized by a Flux Method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 10145 ~ 10152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c02050	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 Mogi Hiroto, Okazaki Megumi, Nishioka Shunta, Maeda Kazuhiko	4. 巻 5
2. 論文標題 In situ formation of a molecular cobalt(III)/AgCl photocatalyst for visible-light water oxidation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 5694 ~ 5698
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SE01075A	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 Nishioka Shunta, Oshima Takayoshi, Hirai Shota, Saito Daiki, Hojo Koya, Mallouk Thomas E., Maeda Kazuhiko	4. 巻 11
2. 論文標題 Excited Carrier Dynamics in a Dye-Sensitized Niobate Nanosheet Photocatalyst for Visible-Light Hydrogen Evolution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 659 ~ 669
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c04803	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 Oshima Takayoshi, Nishioka Shunta, Kikuchi Yuka, Hirai Shota, Yanagisawa Kei-ichi, Eguchi Miharuru, Miseki Yugo, Yokoi Toshiyuki, Yui Tatsuto, Kimoto Koji, Sayama Kazuhiro, Ishitani Osamu, Mallouk Thomas E., Maeda Kazuhiko	4. 巻 142
2. 論文標題 An Artificial Z-Scheme Constructed from Dye-Sensitized Metal Oxide Nanosheets for Visible Light-Driven Overall Water Splitting	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 8412 ~ 8420
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c02053	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 Tanaka Hideyuki, Uchiyama Tomoki, Kawakami Nozomi, Okazaki Megumi, Uchimoto Yoshiharu, Maeda Kazuhiko	4. 巻 12
2. 論文標題 Water Oxidation through Interfacial Electron Transfer by Visible Light Using Cobalt-Modified Rutile Titania Thin-Film Photoanode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 9219 ~ 9225
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b20793	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 Okazaki Megumi, Wang Yunan, Yokoi Toshiyuki, Maeda Kazuhiko	4. 巻 123
2. 論文標題 Visible-Light-Driven Water Oxidation Using Anatase Titania Modified with First-Row Transition-Metal-Oxide Nanoclusters	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10429 ~ 10434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b01222	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24件 (うち招待講演 13件 / うち国際学会 12件)

1. 発表者名 前田和彦
2. 発表標題 ナノ材料と色素を活用した水分解光触媒系の構築
3. 学会等名 160回微小光学研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田和彦
2. 発表標題 準安定相酸窒化物の光触媒作用
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Layered materials and their nanosheets for solar fuel production
3. 学会等名 The 11th THERMEC'2020 International Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Dye-Sensitized Oxide Nanosheets for Visible-Light Water Splitting
3. 学会等名 The 239th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Metal oxide nanosheets as building blocks for photo-induced water splitting systems
3. 学会等名 International solar fuels conference 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Visible-light water splitting and CO ₂ fixation using metal complex/semiconductor hybrid materials
3. 学会等名 The 11th Asian Photochemistry Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Artificial Z-scheme constructed from metal oxide nanosheets and dye molecules for overall water splitting
3. 学会等名 The 1st International Conference on Energy Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Making Artificial Photosynthetic Assemblies Using Layered Materials
3. 学会等名 NPS-2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 北条航矢、西岡駿太、三石雄悟、鎌倉吉伸、大島崇義、佐山和弘、Thomas E. Mallouk、前田和彦
2. 発表標題 水分解用色素増感型酸化ナノシート光触媒への表面修飾の効果
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 北条航矢、西岡駿太、三石雄悟、鎌倉吉伸、大島崇義、佐山和弘、Thomas E. Mallouk、前田和彦
2. 発表標題 色素増感型酸化ナノシート光触媒の合成法検討と可視光による水分解
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 New Materials Design toward Artificial Photosynthesis
3. 学会等名 Membrane and Film Technology on Photoelectrocatalysis Application (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Megumi Okazaki, Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Photocatalytic water oxidation using wide-gap semiconductor modified with first-row transition-metal oxides nanoparticles under visible light
3. 学会等名 235th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田和彦
2. 発表標題 光触媒から学んだ研究の楽しみ方
3. 学会等名 第40回光化学若手の会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Megumi Okazaki, Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Investigation on titania modified with first-low transition-metal oxides nanoparticles for water photooxidation under visible light
3. 学会等名 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoki Kanazawa, Shunsuke Nozawa, Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Investigation of Cr(III) substituted spinel type mixed oxide as catalytic materials for water oxidation
3. 学会等名 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前田和彦
2. 発表標題 工ネルギー変換型光触媒
3. 学会等名 日本分析化学会第13回近畿支部 夏季セミナー~ぶんせき秘帖巻ノ拾貳~ (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Water oxidation by new semiconductor photocatalysts
3. 学会等名 The International Functional Nanomaterials and Nanodevices Conference 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Megumi Okazaki, Yasuomi Yamazaki, Osamu Ishitani, Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Measurement of the photogenerated hole potential on a semiconductor photocatalyst for water oxidation with Ru(II) complex photosensitizers
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡崎 めぐみ・山崎 康臣・石谷 治・前田 和彦
2. 発表標題 Ru(II)錯体を用いたCoO _x /TiO ₂ 光触媒における表面上CoO _x ナノ粒子の光生成ホールポテンシャルの評価
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金澤知器・野澤俊介・前田和彦
2. 発表標題 CoAl _{2-x} Cr _x O ₄ 酸化物を触媒とした水の酸化反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 New materials for solar fuel production from mixed-anion compounds to organic polymers
3. 学会等名 The 3rd International Solar Fuels Conference (ISF-3) Young (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金澤 知器・内山 智貴・内本 喜晴・野澤 俊介・山方 啓・前田 和彦
2. 発表標題 半導体光触媒を用いた水の酸化反応を促進するCoAlO _x 複合酸化物助触媒の開発
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金澤 知器・内山 智貴・内本 喜晴・野澤 俊介・前田 和彦
2. 発表標題 光触媒的な水の酸化反応を促進するCoAlO _x 複合酸化物助触媒の開発
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡崎めぐみ・山崎康臣・魯大凌・石谷治・前田和彦
2. 発表標題 Ru錯体を用いた酸素生成助触媒の電子ポテンシャルの見積もり
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Akinobu Miyoshi, Megumi Okazaki, Kazuhiko Maeda	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 566
3. 書名 Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials -New Horizon in Photocatalysis-	

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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

米国	University of Pennsylvania			
----	----------------------------	--	--	--