

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02806

研究課題名(和文) 光触媒の革新的機能向上を目指すトラップエンジニアリング

研究課題名(英文) Trap engineering for remarkable improvement of photocatalysts

研究代表者

加藤 英樹 (Kato, Hideki)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60385515

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：機械的粉碎により微粒子化したバナジウム酸ビスマス光触媒の表面には欠陥に由来する多数のトラップが形成され活性は著しく低下するものの、アニール処理により表面再構築することで活性は粉碎前の試料よりも向上した。また、還元力の乏しいペロブスカイト型に助触媒能の無い金属イリジウムを担持すると銀イオンを酸化剤に用いた犠牲的酸素生成に対する活性が顕著に向上することを見出した。種々の解析の結果、金属イリジウム担持により光励起電子の還元力が向上し、銀イオンの還元反応が促進されたことが酸素生成の高活性化の要因であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機械的粉碎による光触媒活性の低下は通説化されていた。本研究においてトラップ制御のための後処理と組み合わせることで光触媒の種類によっては高活性化できることを見出したことは、光触媒研究の発展に貢献する知見である。また、本研究では助触媒能の無い微粒子担持により光励起電子の還元力を増大させられることを見出した。これらは新しい知見であり、光触媒研究、ひいては、カーボンニュートラルに貢献する人工光合成の発展の発展に貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：The photocatalytic activity of bismuth vanadate has been improved by pulverization followed by the annealing treatment although the sample treated with either pulverization or annealing treatment showed lower activity than the as-prepared sample. The activity of perovskite-type oxynitrides for sacrificial oxygen evolution using a silver ion as an oxidizing reagent has been significantly enhanced by modification with metallic iridium despite its no cocatalyst effect. It has been found that deposition of metallic iridium increases reducing force of photoexcited electrons, resulting in promotion of reduction of silver ions.

研究分野：触媒化学，無機材料化学

キーワード：表面欠陥 再結合 アニール 還元力 バナジウム酸ビスマス 酸化物質

1. 研究開始当初の背景

光触媒による水分解は太陽光水素製造の候補技術の1つであり、精力的に研究されているものの、光触媒による太陽光下での水分解効率は非常に低くとどまっている。バンドポテンシャルは光触媒の波長応答特性および反応特性を左右する重要な因子であり、従来からバンドポテンシャルに注目した光触媒開発が盛んに行われてきた。しかしながら、光触媒の反応特性は必ずしもバンドポテンシャルと対応していない事例も多くある。その理由として、光励起された電子および正孔のトラップによる捕捉が挙げられる。光励起電子、正孔がトラップに捕捉されることで、それぞれの還元力、酸化力が低下するため、バンドポテンシャルから想定される反応性が得られなくなるためである。このことから、電子と正孔の還元力と酸化力に影響する“トラップ”もまた光触媒特性を左右する重要な因子であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、水分解光触媒の機能向上のための鍵としてトラップ制御が重要であるとして、革新的機能向上を実現するための効果的なトラップ制御法の開発を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) トップダウン的微粒化

光触媒粒子を機械的に粉碎して微粒子を得る“トップダウン的微粒子形成”では、欠陥の多い表面が形成され、また結晶性も低下するため光触媒活性は低下すると言われていた。この通説に対して、微粒化後の試料に追加処理を施すことにより表面を再構築してトラップとなる欠陥を抑制することができれば、微粒化のメリットを有効に引き出すことが可能と思われた。そこで、Zスキーム型水分解に利用される酸素生成に活性な可視光応答性光触媒であるバナジン酸ビスマスについて、ボールミル処理による微粒化とその高活性化のための追加処理について検討した。

(2) 微粒子担持による表面修飾

トラップとして働く欠陥は主に表面に存在すると考えられている。表面を異種物質で修飾して光触媒に新しい界面を形成して元々の光触媒表面とは特性の異なる表面特性を構築することでトラップ制御できる可能性がある。本研究では、ペロブスカイト型酸窒化物を主な対象として微粒子担持が光触媒特性に与える影響を調べた。

4. 研究成果

(1) トップダウン的微粒化

酸化ビスマスと酸化バナジウムを 0.8 mol/L の硝酸中、80°C で攪拌するという簡便な液固相法で高活性なバナジン酸ビスマス (BiVO_4) を合成できることが知られている。液固相法で合成した BiVO_4 は整った結晶面を露出するミクロンサイズの粒子である。1 mm のジルコニアボールと遊星ボールミルを用いて、液固相法で合成したミクロンサイズの BiVO_4 粒子を 200 rpm で 10 時間ボールミル処理して機械的粉碎を行った。ボールミル処理によりミクロンサイズの BiVO_4 は約 30 nm まで微細化された。試料の光触媒性能は、 Fe^{3+} を電子受容剤とする酸素生成に対する外部量子収率 (EQY) で評価した (図 1)。未粉碎試料の AQY が 16.9% と高かったのに対して、ボールミル処理した試料の AQY は 13.0% へと低下した。このように従来の定説通り、 BiVO_4 の活性はボールミルによる機械的粉碎で低下した。機械的粉碎では結晶が割れて新しい表面が形成されるため欠陥を多く含むと考えられた。そこで、試料表面の再構築により欠陥の低減を狙い、大気中 400°C でアニール処理した。未粉碎試料ではアニール処理によって活性が低下した。一方、粉碎試料の活性はアニール処理により顕著に向上し、未粉碎の試料の活性より高活性となった。このように、粉碎とアニール処理を組み合わせることで BiVO_4 を高活性化できることを見出した。しかしながら、同様の粉碎とアニール処理を酸化チタンおよび酸化タングステン光触媒に施しても活性向上は見られなかったことから、微粒化による活性向上はキャリア移動度が小さい BiVO_4 などの光触媒に特徴的な効果であることが示唆された。

高活性化の要因を明らかにするため

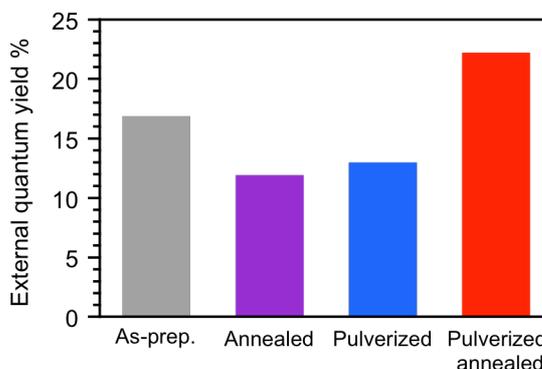


図 1. BiVO_4 の Fe^{3+} を用いた酸素生成に対する光触媒活性

に、光励起で生成した電子と正孔の挙動を過渡吸収分析により調べた。その結果、粉碎により電子・正孔の再結合が顕著に促進されることが明らかになった。さらに、未粉碎試料にアニール処理を施すと再結合が抑制されるものの、粉碎試料ではアニール処理によって再結合が抑制されることが分かった。未粉碎試料では原子レベルで平滑だった表面がアニール処理で元素の揮発により欠陥が形成されるために若干荒れるために再結合が促進されることを突き止めた。一方、粉碎試料では粉碎により形成された欠陥の多い表面がアニールにより再構築されることで欠陥が減少するため再結合が抑制された。

以上のように、これまで高活性化手法として有効ではないと考えられてきた機械的粉碎処理が、光触媒の種類によっては高活性のための手法となり得ることを明らかにした。

(2) 微粒子担持による表面修飾

ペロブスカイト型酸窒化物は低活性であるもののプロトン還元して水素を生成できるため、伝導帯位置は水素還元電位より負側であることは明らかである。しかしながら、ランタンチタン酸窒化物

(LaTiO_2N) やランタンタンタル酸窒化物とチタン酸ストロンチウムの固溶体酸窒化物 ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2\text{N}$, LSTTON と略記) の光励起電子による還元力は、伝導帯位置から推察されるものに比べて著しく乏しい。そこで、本研究では、ペロブスカイト型酸窒化物に Ir 種の微粒子を担持して光触媒特性に与える影響を調べた。既報を参考に IrO_2 コロイドを調製し、吸着法により酸窒化物光触媒に IrO_2 微粒子を担持した。続けて、 IrO_2 担持試料をアンモニア気流中 500°C で熱処理した試料を調製した。このように得た試料を X 線吸収分光 (XAFS) により分析した結果、 IrO_2 吸着試料では酸化イリジウムが、アンモニア還元試料では金属イリジウムが担持されていることが確認された。 Ag^+ イオンを電子受容剤とする酸素生成反応に対する活性を調べたところ

(図 2)、未修飾の LSTTON (Bare と表記) の活性はそれほど高くなかった。水の酸化による酸素生成に高活性な助触媒として知られる IrO_2 を担持すると活性は顕著に向上した。興味深いことに、酸素生成の助触媒能を持たない金属 Ir を担持しても高活性が得られ、Ir 担持試料の活性は IrO_2 担持試料の活性よりも高かった。反応後の試料の Ir 種を XAFS で調べたところ、 IrO_2 および金属 Ir とともに反応前後に変化は見られなかった。このことから、金属 Ir 担持による高活性化は、金属 Ir が光励起正孔により IrO_2 へと酸化されたことによるものではなく、金属 Ir の効果によるものであることが明らかとなった。これまでに、金属 Ir 微粒子を担持して酸素生成活性が向上した例はなく、本研究で初めて見出された。 LaTiO_2N についても Ir 種微粒子による修飾を行ったところ、LSTTON と同様に金属 Ir 粒子の担持により酸素生成活性が顕著に向上した。

金属 Ir 担持試料が還元力に与える影響を調べるためにメタノールを電子供与剤に用いた犠牲的水素生成反応を行った。白金助触媒を含浸法 (imp) によって担持した LSTTON および LaTiO_2N はともに水素生成に活性を示した。一方、 PtCl_6^{2-} を光励起電子により還元する光電着法 (pd) で白金助触媒を担持した試料は水素生成に不活性であった。しかしながら、金属 Ir で修飾した試料に光電着法で白金助触媒を担持した試料は水素生成に活性を示した。白金助触媒の化学状態を X 線光電子分光法により分析すると、Pt (imp) は金属白金、Pt (pd) は酸化白金、Pt (pd)-Ir では金属白金として担持されていることが分かった。この結果は、金属 Ir で修飾した試料では光励起電子の還元力が向上し、白金を金属まで還元できる用になったために水素生成に活性を示すようになったことを示している。

以上の結果から、還元力の乏しい酸窒化物光触媒の金属 Ir による修飾で光励起電子の還元力が向上することが明らかとなった。

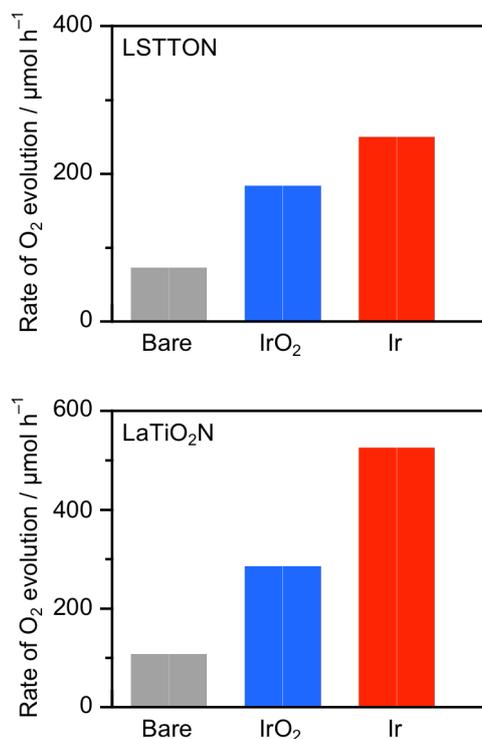


図 2. Ir 種で修飾した LSTTON および LaTiO_2N の Ag^+ を用いた酸素生成に対する光触媒活性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Kumagai Hiromu, Aoyagi Ryosuke, Kato Kosaku, Yamakata Akira, Kakihana Masato, Kato Hideki	4. 巻 4
2. 論文標題 Utilization of Perovskite-Type Oxynitride La _{0.5} Sr _{0.5} Ta _{0.5} Ti _{0.5} O ₂ N as an O ₂ -Evolving Photocatalyst in Z-Scheme Water Splitting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2056 ~ 2060
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.0c03055	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 Murakami Takahiro, Ikezoi Kosuke, Nagai Keiji, Kato Hideki, Abe Toshiyuki	4. 巻 7
2. 論文標題 A Water Splitting System with a Cobalt (II,III) Oxide Co Catalyst Loaded Bismuth Vanadate Photoanode Along with an Organo Photocathode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 5029 ~ 5035
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/celec.202001271	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 Okuno Kazuya, Kumagai Hiromu, Vequizo Junie Jhon M., Kato Kosaku, Kobayashi Makoto, Yamakata Akira, Kakihana Masato, Kato Hideki	4. 巻 6
2. 論文標題 Influences of pulverization and annealing treatment on the photocatalytic activity of BiVO ₄ for oxygen evolution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6. 最初と最後の頁 1698 ~ 1707
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2se00065b	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19件（うち招待講演 4件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 宮崎健志郎, 奥野和哉, 加藤康作, 山方啓, 熊谷啓, 加藤英樹
2. 発表標題 BiVO ₄ へのボールミル処理効果
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hideki Kato, Makoto Kobayashi, Hiromu Kumagai
2. 発表標題 Water splitting by Z-scheme system employing perovskite-type oxynitride photocatalysts
3. 学会等名 3rd 5+2 International Joint Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hideki Kato, Ryosuke Aoyagi, Naoto Morishita, Makoto Kobayashi, Hiromu Kumagai
2. 発表標題 Z-scheme photocatalytic water splitting using perovskite-type oxynitrides as oxygen-evolving photocatalysts
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kurutach Tanya, 山中 俊輝, 小林 亮, 熊谷 啓, 加藤 英樹
2. 発表標題 CuLi1/3Ti2/3O2光触媒の Zスキーム型水分解への応用
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森下 直人, 小林 亮, 加藤 康作, 山方 啓, 熊谷 啓, 加藤 英樹
2. 発表標題 Zスキーム系の拡張に向けた酸窒化物光触媒への助触媒検討
3. 学会等名 第40回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高濱太一, 熊谷啓, 加藤英樹
2. 発表標題 La _{0.5} Sr _{0.5} Ta _{0.5} Ti _{0.5} O ₂ Nの光電気化学特性の向上を目指した合成法および表面修飾法の検討
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊谷啓, 青柳良輔, 高濱太一, 小林亮, 加藤英樹
2. 発表標題 La _{0.5} Sr _{0.5} Ta _{0.5} Ti _{0.5} O ₂ Nを酸素生成光触媒として用いた種々のZスキーム水分解系の構築
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 永塚健悟, 夏目脩平, 吉野隼矢, 森下直人, 山口友一, 加藤英樹, 工藤昭彦
2. 発表標題 長波長応答性金属酸化物および導電性高分子を用いた光触媒シートによるZスキーム型水分解
3. 学会等名 第39回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hideki Kato
2. 発表標題 Application of oxynitrides to photocatalytic water splitting
3. 学会等名 International Joint Symposium On-line: Challenge to Develop Innovative Photocatalyst (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永塚健悟, 夏目脩平, 吉野隼矢, 森下直人, 山口友一, 加藤英樹, 工藤昭彦
2. 発表標題 遷移金属ドーピングにより長波長応答化した光触媒および導電性高分子正孔輸送剤を組み合わせたZスキーム型光触媒シートによるソーラー水分解
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青柳良輔, 熊谷啓, 垣花真人, 加藤英樹
2. 発表標題 ペロブスカイト型酸窒化物のZスキーム水分解系における酸素生成光触媒への応用
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H.P. DUONG, M. KOBAYASHI, H. KUMAGAI, A. IWASE, A. KUDO, M. KAKIHANA,
2. 発表標題 Improvement of activities of Z-scheme systems composed of SrTiO ₃ :Rh and BiVO ₄ ?by deposition of two kinds of cocatalyst on SrTiO ₃ :Rh
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高濱太一, 斎藤高雅, 熊谷啓, 垣花真人, 加藤英樹
2. 発表標題 La _{0.5} Sr _{0.5} Ta _{0.5} Ti _{0.5} O ₂ N光触媒の高活性化に向けた合成法の検討
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥野和哉, 熊谷啓, 垣花真人, 加藤英樹
2. 発表標題 粒径制御のためのBiVO4の合成法の検討およびその光触媒活性評価
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H.P. Duong, T. Mashiyama, M. Kobayashi, A. Iwase, A.Kudo, M.Kakihana, H. Kato
2. 発表標題 Improvement of Activity of Rh-doped SrTiO ₃ ?Photocatalyst Aiming at Enhancement of Efficiency of Z-scheme Water Splitting
3. 学会等名 Institute of Materials and Systems for Sustainability (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥野和哉, 熊谷 啓, 垣花真人, 加藤英樹
2. 発表標題 粒子の微細化によるBiVO4光触媒の高活性化
3. 学会等名 令和元年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤英樹
2. 発表標題 溶液法による無機材料合成と光触媒開発への応用
3. 学会等名 第4回東日本キャタリシスセミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤英樹
2. 発表標題 ペロブスカイト型の可視光応答性光触媒
3. 学会等名 東北大学金属材料研究所 共同利用・共同研究ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 守屋海沙, 青柳良輔, 三石雄悟, 加藤英樹, 佐山和弘, 工藤昭彦, 岩瀬顕秀
2. 発表標題 金属硫化物水素生成光触媒, 長波長応答酸素生成光触媒および還元型酸化グラフェン電子伝達剤からなる可視光水分解のためのZ-スキーム系の開発
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020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
研究協力者	山方 啓 (Yamakata Akira) (60321915)	豊田工業大学・工学研究科・准教授 (33924)	

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