

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15314

研究課題名(和文) 格子欠陥を用いた界面バンドエンジニアリングと光触媒の活性化

研究課題名(英文) Activation of photocatalytic performance controlling defects and band bending at interface

研究代表者

兵頭 潤次 (Hyodo, Junji)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・特任助教

研究者番号：70736149

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：Ptを担持したp型およびn型Fe置換SrTiO₃を用い、「n型-金属-p型」接合を有する光触媒を合成し完全水分解反応活性を評価した。当初予想していた「n型-金属-p型」接合形成による光触媒活性の向上は観測されなかった。これは、触媒合成時の表面原子再配列が理想的な界面形成を阻害し、当初期待した金属助触媒を励起電子および正孔再結合サイトとし、効率的に反応サイトへ励起子を輸送できる界面バンド構造を形成できなかったことに原因があると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、半導体材料と金属の界面形成時の表面原子再配列や界面原子の相互拡散を精密に制御する触媒合成プロセス最適化の必要性を強く示すものである。表面および界面原子再配列には材料組成、酸素欠陥濃度、ガス雰囲気、温度が関与していることが本研究で示唆され、これらの自由度の組み合わせの中から、光触媒の機能を最大限引き出すプロセスを開発する必要がある。本研究にて見出された課題を克服することで、太陽光エネルギーを活用した高効率水素生成が可能となり、持続可能な開発の実現できるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Photocatalysts with "n-type-metal-p-type" junctions were synthesized and evaluated for their complete water splitting reaction activity using Pt-supported p-type and n-type Fe-substituted SrTiO₃ as a model system. No improvement in photocatalytic activity was observed due to the formation of the "n-type-metal-p-type" junction, which was initially expected. This may be due to the fact that the surface atomic rearrangement during the catalyst synthesis hindered the formation of an ideal interface and prevented the formation of an interfacial band structure that could efficiently transport excitons to the reaction site, using the metal auxiliary catalyst as an excited electron and hole recombination site.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：光触媒 完全水分解反応 バンドエンジニアリング 酸素欠陥

1. 研究開始当初の背景

近年、高まるエネルギー需要と燃料費高騰の問題から水素を新たなエネルギー源とすることが考えられている。水素生成の手法として太陽光と半導体酸化光触媒を用いた水素製造手法が着目されている。本手法は、半導体材料が光を吸収することで生成した電子と正孔を、水分解反応に利用することで水素と酸素を得る手法である。本手法を実用化するには、地表に到達する太陽光エネルギーの10%を水素に変換できることが必須であり、高い活性を有する光触媒の開発が望まれている。

高い太陽光変換効率を達成するため、光触媒材料開発には2種類のアプローチがなされてきた。一つは、光触媒の適用波長領域を可視光領域まで拡張する方法、もう一つは光吸収により生成した電子・正孔励起対を再結合する前にできるだけ多く反応へ利用される溶液-触媒界面を設計する方法である。代表者は後者のアプローチに注目し、過去の研究において、光触媒酸化物であるチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)に高濃度の酸素欠陥と電子をドープすることで、紫外光照射下における水素生成速度、酸素生成速度がそれぞれ40倍、3倍と大幅に向上することを見出している。また、この理由が、紫外光照射により励起された電子寿命の延長および溶液-触媒界面のバンド曲がり増大に伴う正孔流束の増加によることを明らかにした。これにより、光触媒の格子欠陥を制御した水溶液-光触媒界面バンドエンジニアリングが生成励起対を水分解反応へ有効利用するために最も効果的であることが浮き彫りとなった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高性能光触媒を創製するための触媒設計指針の提案することである。その中でも、光触媒-水溶液界面におけるバンド曲がりの最適化に関する開発戦略を提案する。光触媒-水界面において、水の酸化・還元反応ともにオーミック型のバンド接合となる「n型-金属-p型」接合の達成により、光触媒活性が劇的に誘起されるかを検証する。金属触媒を励起電子および正孔再結合サイトとし、効率的に反応サイトへの励起子輸送により水分解反応速度を向上させる点が「n型-金属-p型」接合(n-m-p接合)の狙いである(図1)。

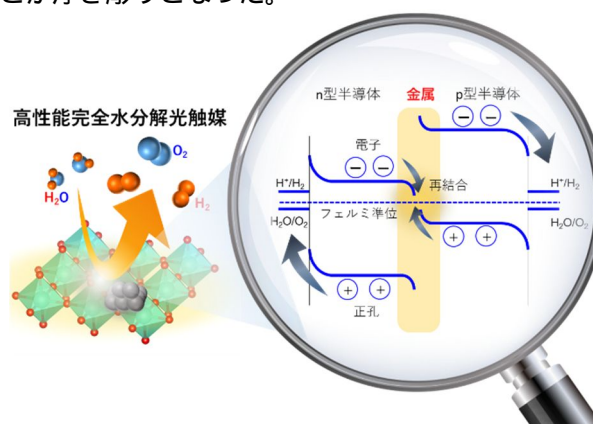


図1 「n型-金属-p型」接合による界面バンド構造の最適化

3. 研究の方法

本研究では、同一組成でも合成時の酸素分圧の制御によりp型・n型どちらにもなることができる鉄添加 SrTiO_3 を対象材料として(図2)、格子欠陥濃度(電子・正孔濃度)を制御した粉末光触媒の合成し、助触媒金属接合を制御することで、反応溶液-光触媒界面におけるバンド構造と光触媒特性の関係を明らかにし、光触媒水分解反応に最適な界面バンド構造を解明する。

以下に実験操作の詳細を示す。

(1) 電子・正孔濃度を制御した100ppm Fe置換 SrTiO_3 (STF)の合成

出発原料として炭酸ストロンチウム、酸化チタン、酸化鉄(III)を用い、固相反応法によりFe置換 SrTiO_3 を合成した。秤量した酸化チタンは粉末に吸着した水を取り除くため、 600°C 、2hの熱処理を施した。秤量した粉末を、ローラーミルを用いてエタノール分散液中で24時間粉碎混合し、得られた混合物を 1200°C 、12hの条件で煅焼した。得られた煅焼粉末をボールミル粉碎により粉碎し、1軸成型および静水圧プレスによりディスク状に成型し、 1400°C 、10時間焼結することで、STF焼結体を得た。焼結体をメノウ乳鉢により粉末化し、赤外線加熱炉を用いて乾燥水素($p_{\text{O}_2}=2 \times 10^{-21}$ atm, n型)もしくは乾燥酸素($p_{\text{O}_2}=0.97$ atm, p型)流通下で1100 $^\circ\text{C}$ 、12hで熱処理した。導入した電子および正孔を凍結するため、500 $^\circ\text{C}$ /minの冷却側で試料を急冷した。得られたn型、p型粉末ともに粉末X線回折測定により、ペロブスカイト相が単相で得られていることを確認した。

酸素分圧の制御でp型・n型どちらにもなる材料

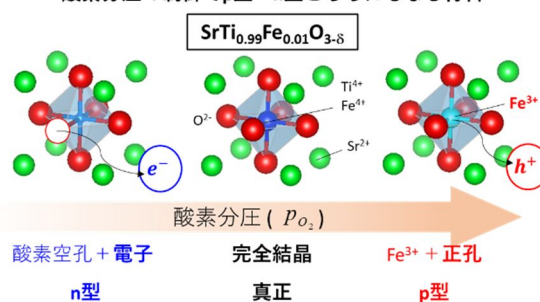


図2 光触媒材料選択の戦略：同一カチオン組成でp・n型どちらにもなる材料

(2) p 型、n 型 STF への白金助触媒の担持

(1)により得られた p 型および n 型、p 型/n 型混合(重量比 1 : 1)STF 粉末に Pt を含侵法により担持した。Pt 量が全触媒重量に対して 0.5 wt%となるように $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ を含侵した。乾燥 H_2 流通下において、600 °C で $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ を還元分解することで、p 型および n 型の Pt 担持 STF 触媒を得た。

(3) Pt 担持 p 型、n 型、p 型/n 型 STF を用いた完全水分解反応速度の評価

(2)により得た 3 種類の光触媒を用いて、完全水分解反応速度を評価した。流通型反応器を用い、バンドパスフィルターにより 550 nm より長波長の光をカットしたキセノンランプ光を照射し、 O_2 および H_2 生成速度を四重極型質量分析計により定量した。水量は 140ml とし、触媒量を 50 ~ 200mg に変化させて、水分解速度を評価した。

(4) 低イオンエネルギー散乱法(LEIS)による表面に存在する原子種の評価

(2)により得た n 型および p 型の光触媒の表面に露出した原子情報を得るため、触媒の再表面原子を検出できる低エネルギーイオン散乱法により評価した。Pt 塩の還元分解直後における粉末試料表面を測定し、p および n 型 STF 試料最表面に存在する元素を検出した。

4. 研究成果

合成した n 型 STF、p 型 STF、n/p 型混合 STF(n-m-p) 3 種の完全水分解活性をまとめたものが図 3 である。図 3 の左図に示すように水素生成速度は、n 型、n-m-p 型、p 型の順に高活性を示し、本研究で狙った n-m-p 接合における著しい水分解活性の向上は観測されなかった。最も水素生成速度が大きかった触媒量 50 mg 時の結果を見ると、n 型、n-m-p 型、p 型においてそれぞれ、 $29 \mu\text{mol}/\text{h}$ 、 $12.5 \mu\text{mol}/\text{h}$ 、 $5.5 \mu\text{mol}/\text{h}$ となり、n-m-p 型の生成速度は、n 型、p 型を半量で混合した時に期待される生成速度とほぼ一致した。これは、合成した触媒が期待した n-m-p 接合を形成せず、Pt が担持された n、p 型 STF の混合物状態にあることを示唆している。

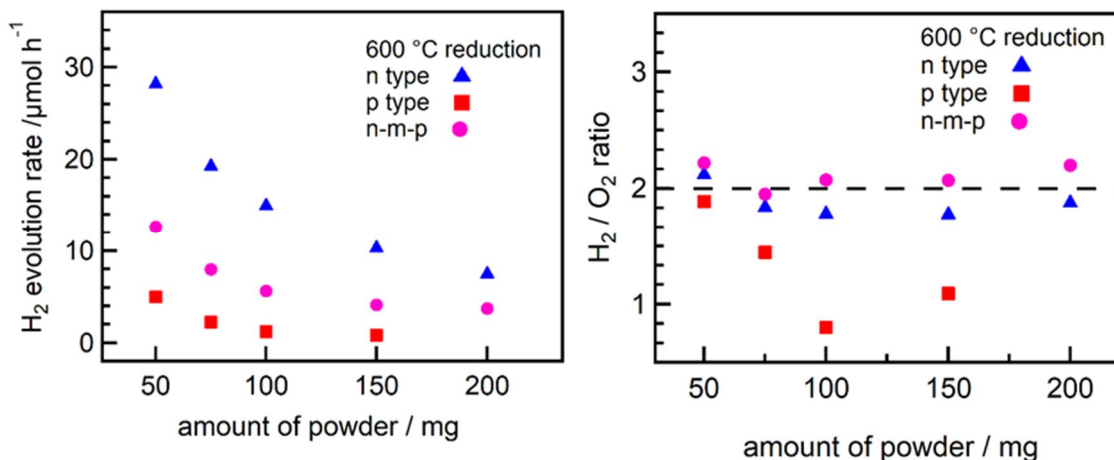


図3 完全水分解活性(左)および水素・酸素生成比(右)の粉末量依存性

図 3 左図における触媒量依存性は、いずれの触媒においても、水素生成速度は触媒量の増加に伴い単調減少した。これは、生成した水素と酸素が逆反応により消失していることを示す結果である。水素・酸素生成比においては、比較的水素生成量が約 $5 \mu\text{mol}/\text{h}$ を超える生成量の際には理論値の 2 で得られており、生成した水素と酸素は水分解反応により生成したことを示した。水素生成量が低い p 型において 2 とならなかったのは、酸素生成速度が小さいことによる Q-mass 信号で十分な検出感度が得られなかったためである。

本研究で期待した n-m-p 接合が得られなかった原因を考察するため、低エネルギーイオン散乱法による表面露出原子の組成評価を試みた。図 4 には 5 keV の Ne^+ を用いた Pt 担持 p 型、n 型 STF における LEIS スペクトルを示している。図 4 左図の全体スペクトルを見ると、n 型において p 型以上に Sr に帰属されるピーク強度が増加していることが分かる。これは、ペロブスカイト相において Ti サイトを表面露出するのではなく、Sr がある A-O 面末端を露出し表面安定化したものと考えられる。n 型の方が顕著となったのは、STF バルクに導入された酸素空孔や電子濃度が表面の Sr 露出面の安定化に影響したことを示唆するものである。また、3400 eV 程度の Pt に帰属されるピーク位置を拡大すると、p 型においてはピークが見られたものの、n 型においてはスペクトルのバックグラウンドとなる段差成分しか観測されなかった。これは、n 型においては再表面に露出した Pt 原子は存在せず、何らかの元素で被覆されていることを示す結果である。CO 吸着測定においても Pt /n-STF において、CO 吸着量が少なかった結果も本推測を支持した。これらのことを考えると、n-m-p 接合が形成されなかったのは、接合形成する触媒合成時に n 型で Pt 原子の露出がなかったためであると考えられる。清浄な n-m-p 接合形成には熱処理により Pt 被覆を起こさない n 型触媒の選定が必要であると考えられる。

これらの研究成果において、単一カチオン組成材料を n-m-p 接合させた光触媒合成および性能実証には至らなかったものの、理想的なバルク試料から考えられる界面バンド形成のみではなく、合成時の表面再構築を含めた表面および界面の設計が光触媒性能の向上には重要であることが見出された。

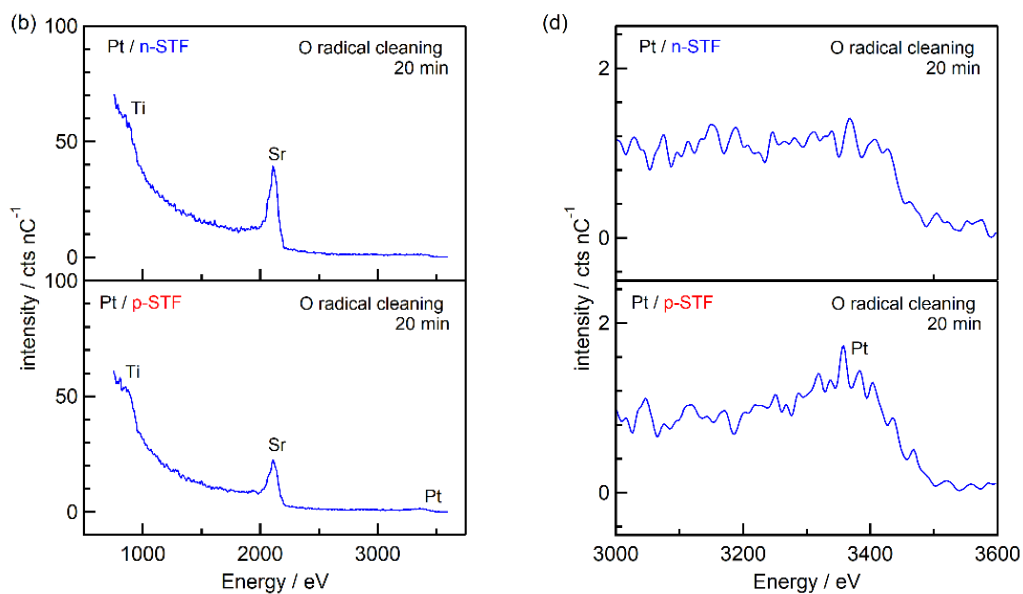


図 4 Pt/n - STF および Pt/p-STF における LEIS スペクトル(5keV-Ne⁺)

引用文献

S. Nishioka†, J. Hyodo†, J.J.M. Vequizo, S. Yamashita, H. Kumagai, K. Kimoto, A. Yamakata, Y. Yamazaki*, K. Maeda*, "Homogeneous Electron Doping into Nonstoichiometric Strontium Titanate Improves Its Photocatalytic Activity for Hydrogen and Oxygen Evolution", *ACS Catal*, 8, 7190-7200, 2018.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 江原駿太, 兵頭潤次, 山崎仁丈
2. 発表標題 鉄置換チタン酸ストロンチウム光触媒におけるバンドエンジニアリングと律速過程
3. 学会等名 九州大学エネルギーウィーク2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 江原駿太, 兵頭潤次, 山崎仁丈
2. 発表標題 鉄置換チタン酸ストロンチウム光触媒のバンドエンジニアリングと律速過程
3. 学会等名 第45回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Ehara, J. Hyodo, Y. Yamazaki
2. 発表標題 Photocatalytic Oxygen Evolution Reaction Using n- and p-type Fe-doped Strontium Titanates
3. 学会等名 The 22nd International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江原駿太, 兵頭潤次, 山崎仁丈
2. 発表標題 鉄置換チタン酸ストロンチウムのバンドエンジニアリングと光酸素生成速度
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江原駿太、兵頭潤次、山崎仁丈
2. 発表標題 n/p型を制御したFe置換SrTiO ₃ - 光触媒を用いた酸素生成速度
3. 学会等名 2019年度合同学術講演会
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----

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