

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15383

研究課題名（和文）誘導加熱を利用した金属助触媒の選択的加熱による高密着化と水分解活性の高性能化

研究課題名（英文）Selective heating to metal cocatalyst by induction heating toward enhanced photocatalytic water splitting

研究代表者

山口 友一（Yamaguchi, Yuichi）

東京理科大学・理学部第一部応用化学科・助教

研究者番号：30843122

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）：光触媒を用いた水分解活性の向上には半導体光触媒およびその表面に担持する助触媒との界面の高密着化が重要である。そこで本研究では、助触媒を担持した光触媒に対して誘導加熱処理を施すことで光触媒活性の向上を目指した。Pt助触媒を担持したSrTiO<sub>3</sub>光触媒、およびIr助触媒を担持したIrドーブ SrTiO<sub>3</sub>光触媒に対して誘導加熱処理を施したところ、いずれの光触媒において水素生成半反応活性が向上した。従来の電気炉を用いた加熱処理と比較して、10分程度という短時間の処理で光触媒活性を向上させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素を用いた加熱処理（水素還元処理）は光触媒の高活性化のための有効な手法としてしばしば用いられてきた。しかし、処理に時間を要すること、危険性の高い水素を利用するという課題があった。本研究において誘導加熱処理を光触媒に適用することで迅速かつ安全な還元処理が可能となり、さらには高活性化にも成功したことは学術的・社会的に高い意義をもつ。水分解活性の高性能化という当初の目的は達成できなかったが、「粒子の焼結の抑制」および「半導体光触媒と助触媒との高密着化」による水素生成半反応活性の高活性化を誘導加熱処理によって実現できたことは本手法の有用性を示す結果であり、特筆するに値する。

研究成果の概要（英文）：Good contact between a photocatalyst and a cocatalyst is important to improve the activity for photocatalytic water splitting. In the present study, we applied induction heating to a photocatalyst loaded with a cocatalyst aiming at enhanced photocatalytic activity. As a result, the activities for sacrificial hydrogen evolution over Pt-loaded SrTiO<sub>3</sub> and Ir-loaded SrTiO<sub>3</sub>:Ir photocatalysts were improved by induction heating. I have successfully demonstrated that the induction heating is the promising rapid treatment method to improve the photocatalytic activity compared with a general heating treatment using an electric furnace.

研究分野：触媒化学，光化学，化学

キーワード：光触媒 助触媒 誘導加熱 還元処理 急速加熱・急冷 水素生成 金属酸化物 ドーピング

### 1. 研究開始当初の背景

半導体光触媒を用いた水分解は温室効果ガスを排出しないグリーン水素製造法として注目されている。高活性な水分解光触媒は光吸収材料である半導体、およびその表面に担持した助触媒で主に構成されている。水分解活性の向上には、水分解の活性点である助触媒を微小に担持させること、半導体光触媒からの光励起電子を再結合（失活）せず、助触媒表面に到達させることが求められている。そのためには、微小な助触媒粒子を光触媒上に高密着に担持させることが鍵となっている。粒子同士の高密着化を実現するための手法として電気炉を用いたアニール処理が有効である。しかし、電気炉によるアニール処理は昇温・降温時間にかかる時間が長くなるため粒子同士の焼結が生じる問題がある。そこで半導体光触媒と助触媒の高密着化および粒子の焼結の抑制という双方の課題を同時に解決する新手法の開拓が強く求められていた。

### 2. 研究の目的

導電性を有する金属（導体）に特異的に発生する誘導電流の現象に着目し、助触媒を担持した光触媒に対して急速加熱・急速放冷が可能な誘導加熱処理を施すことで焼結による粒子の粗大化を抑制しながら、半導体光触媒および助触媒の高密着化を実現することで水分解活性の向上を実証することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究ではモデル光触媒として紫外光応答性の SrTiO<sub>3</sub>、および 800 nm までの光を利用して水素を生成することができる Ir ドープ SrTiO<sub>3</sub> (SrTiO<sub>3</sub>:Ir) を用いた。出発原料として SrCO<sub>3</sub> および TiO<sub>2</sub> を用いて固相法により 1373 K、10 h の条件で SrTiO<sub>3</sub> を合成した。SrCO<sub>3</sub> および TiO<sub>2</sub>、および IrO<sub>2</sub> を用いて固相法により 1273 K、10 h の条件で SrTiO<sub>3</sub>:Ir(0.2%) を合成した。さらに、含浸法 (673 K、2 h) により IrO<sub>x</sub> 助触媒 (0.36–1.1 mol%) を SrTiO<sub>3</sub>:Ir(0.2%) に担持した。合成した試料に対して高周波誘導加熱 (HI) 処理 (673–1023 K) を Ar もしくは Air 中で行った。その際、るつぼとして導電性グラファイトもしくは絶縁性のアルミなるつぼを使用した。試料のキャラクタリゼーションを X 線回折、紫外可視分光光度計、蛍光 X 線分析、X 線光電子分光装置、走査型電子顕微鏡などを用いて行った。犠牲試薬 (10 vol% メタノール水溶液) からの水素生成反応を 300 W キセノンランプおよび閉鎖循環系を用いて行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 可視光水素生成に活性な SrTiO<sub>3</sub>:Ir 光触媒に対する誘導加熱処理効果

合成した SrTiO<sub>3</sub>:Ir(0.2%) の X 線回折パターンを調べたところ、既報どおりペロブスカイト構造 Cubic 相を有する SrTiO<sub>3</sub> が得られていることを確認した。次に、IrO<sub>x</sub>/SrTiO<sub>3</sub>:Ir に対して導電性グラファイトるつぼを用いて Ar 雰囲気下で誘導加熱処理を施した。ここでは、放射温度計を用いてグラファイトるつぼ上の温度をモニターすることで加熱温度を 673–1023 K に制御した。蛍光 X 線分析による Ir 助触媒担持量の算出を行ったところ、いずれの処理温度においても Ir 助触媒がほぼ仕込み量どおり担持されていた。HI 処理を施した試料の拡散反射スペクトルを測定したところ、Ir ドープの酸化数が Ir(IV) から Ir(III) に還元されたことがわかった (図 1)。また、

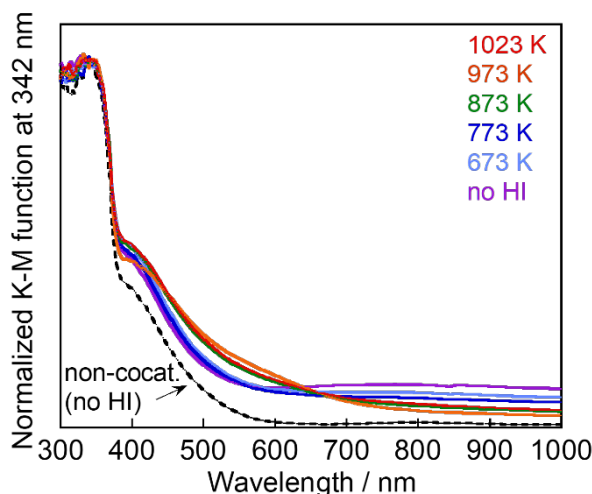


図 1 HI 処理前後の IrO<sub>x</sub>/SrTiO<sub>3</sub>:Ir の拡散反射スペクトル

誘導加熱処理温度を高くするにつれて 600 nm 以上の長波長領域の吸収が減少した。走査電子顕微鏡を用いて 973 K で HI 処理を施した試料を観察したところ、助触媒粒子が凝集していることがわかった。さらに、本試料の Ir 助触媒の組成を調べるために、X 線光電子スペクトルを調べたところ、HI 処理後の Ir 助触媒が金属に還元されたことがわかった。これらの結果から、拡散反射スペクトルにおける 600 nm 以上の光の吸収が減少は助触媒の状態が変化したためであると考えられる。次に、 $\text{IrO}_x(0.73 \text{ mol}\%)/\text{SrTiO}_3:\text{Ir}$  光触媒を用いた犠牲試薬を含む水溶液からの水素生成における HI 処理効果について調べた。HI 処理前の試料は水素生成活性を示さなかったのに対し、HI 処理を施すと水素生成活性が発現した (図 2)。特に 973 K で処理した試料がもっとも

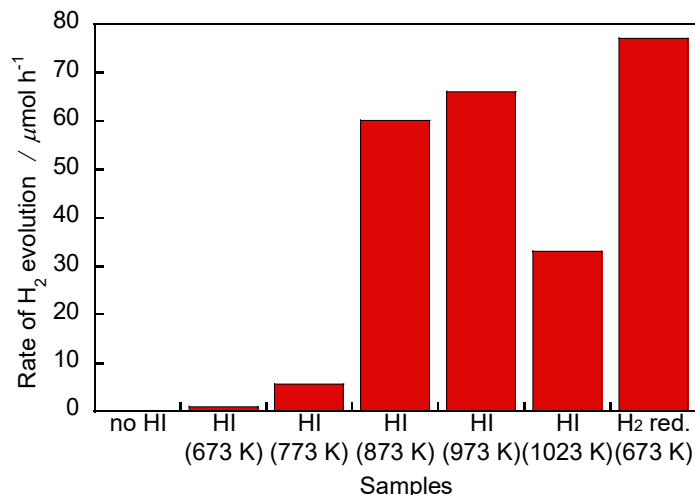


図 2 HI 処理前後および水素還元処理を施した  $\text{IrO}_x(0.73 \text{ mol}\%)/\text{SrTiO}_3:\text{Ir}$  の犠牲試薬を含む水溶液からの可視光水素生成 (光触媒: 0.2 g, 光源: 300 W Xe-arc lamp( $\lambda > 440 \text{ nm}$ ), 反応溶液: 10 vol% メタノール水溶液(120 mL), 系: 閉鎖循環)

高い水素生成活性を示した。さらに、助触媒担持量の最適化を行ったところ、0.73 mol% 担持した試料がもっとも高い水素生成活性を示した (図 3)。本手法は昇温から室温までの降温プロセ

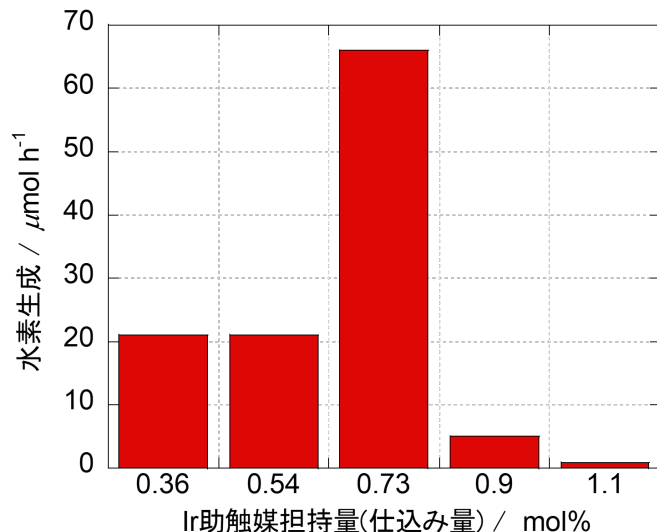


図 3 HI 処理前後および水素還元処理を施した  $\text{IrO}_x/\text{SrTiO}_3:\text{Ir}$  の犠牲試薬を含む水溶液からの可視光水素生成における助触媒担持量依存性 (光触媒: 0.2 g, 光源: 300 W Xe-arc lamp( $\lambda > 440 \text{ nm}$ ), 反応溶液: 10 vol% メタノール水溶液(120 mL), 系: 閉鎖循環)

スを約 10 分で終わることができる。さらに、不活性ガスとして従来の危険性の高い水素ではなく Ar を用いることで還元処理が可能となったことも特筆に値する。以上の結果から、誘導加熱による迅速な還元処理による  $\text{Ir}/\text{SrTiO}_3:\text{Ir}$  光触媒を用いた可視光照射下における水素生成の高活性化に成功した。

(2) Pt 助触媒を担持した  $\text{SrTiO}_3$  光触媒に対する選択的誘導加熱処理効果  
 つつとして絶縁性のアルミナを、モデル光触媒として Pt 助触媒を担持した  $\text{SrTiO}_3$  光触媒を用い、Ar 雰囲気下で HI 処理を行った。HI 処理を施した光触媒を用いた犠牲試薬を含む水溶液からの紫外光照射下における水素生成を調べたところ、HI 処理前と比較して活性が向上した。本処

理を 20 秒間行った試料においてもっとも高い活性を示した。X 線光電子スペクトルを調べたところ、180 秒間の処理を施した試料において Pt 助触媒が少しばかり酸化されていることがわかった。さらに、走査型電子顕微鏡を用いて本試料の粒子表面を観察したところ、Pt 粒子の凝集を確認した。これらの結果は、長時間の HI 処理によって Pt 助触媒が選択的に加熱されている可能性を示す重要な結果である。一方で、もっとも高い活性を示した 20 秒間の誘導加熱処理を施した試料では Pt 助触媒は酸化されておらず、Pt 助触媒の凝集体もみられなかった。このことから、本処理を 20 秒間行った試料の高活性化の要因は Pt 助触媒と SrTiO<sub>3</sub> との高密着化によるものであると考えられる。以上のことから、誘導加熱処理による金属助触媒の局所的加熱による高密着化によって水素生成の高活性化に成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshino Shunya, Takayama Tomoaki, Yamaguchi Yuichi, Iwase Akihide, Kudo Akihiko	4. 巻 55
2. 論文標題 CO2 Reduction Using Water as an Electron Donor over Heterogeneous Photocatalysts Aiming at Artificial Photosynthesis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Accounts of Chemical Research	6. 最初と最後の頁 966 ~ 977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.accounts.1c00676	査読の有無 無
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 Yoshino Shunya, Iwase Akihide, Yamaguchi Yuichi, Suzuki Tomiko M., Morikawa Takeshi, Kudo Akihiko	4. 巻 144
2. 論文標題 Photocatalytic CO2 Reduction Using Water as an Electron Donor under Visible Light Irradiation by Z-Scheme and Photoelectrochemical Systems over (CuGa)0.5ZnS2 in the Presence of Basic Additives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 2323 ~ 2332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c12636	査読の有無 無
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 Yamaguchi Yuichi, Kudo Akihiko	4. 巻 15
2. 論文標題 Visible light responsive photocatalysts developed by substitution with metal cations aiming at artificial photosynthesis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Frontiers in Energy	6. 最初と最後の頁 568 ~ 576
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11708-021-0774-8	査読の有無 無
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 Watanabe Kenta, Iikubo Yoichi, Yamaguchi Yuichi, Kudo Akihiko	4. 巻 57
2. 論文標題 Highly crystalline Na0.5Bi0.5TiO3 of a photocatalyst valence-band-controlled with Bi(iii) for solar water splitting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 323 ~ 326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC07371G	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 Ho-Kimura SocMan, Soontornchaiyakul Wasusate, Yamaguchi Yuichi, Kudo Akihiko	4. 巻 11
2. 論文標題 Preparation of Nanoparticle Porous-Structured BiVO <sub>4</sub> Photoanodes by a New Two-Step Electrochemical Deposition Method for Water Splitting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 136 ~ 136
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal11010136	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 Shinoda Tatsuki, Yamaguchi Yuichi, Kudo Akihiko, Murakami Naoya	4. 巻 56
2. 論文標題 In situ photoacoustic analysis of near-infrared absorption of rhodium-doped strontium titanate photocatalyst powder	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 14255 ~ 14258
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC06414A	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

[学会発表] 計4件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Yuichi Yamaguchi, Akihiko Kudo
2. 発表標題 Induction heating to Ir-doped SrTiO <sub>3</sub> photocatalyst loaded with various cocatalysts toward enhanced H <sub>2</sub> evolution under visible light irradiation
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口友一, 工藤昭彦
2. 発表標題 水素生成に活性なIr助触媒を担持したIrドーブSrTiO <sub>3</sub> 光触媒における誘導加熱処理効果
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口友一, 工藤昭彦
2. 発表標題 誘導加熱処理を施したIr助触媒を担持したIrドーブSrTiO3の可視光照射下における光触媒特性
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 山口友一, 工藤昭彦
2. 発表標題 Photocatalytic properties of metal oxide photocatalysts prepared by electrospray and hydrothermal methods
3. 学会等名 2020年web光化学討論会
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

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