

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 11 月 12 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360395

研究課題名（和文）共鳴ラマン散乱を利用した可視光動作触媒のサイトを選択した構造解析

研究課題名（英文）Visible-light sensitized photocatalysts characterized by resonance Raman spectroscopy

研究代表者

大西 洋（ONISHI HIROSHI）

神戸大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：20213803

研究成果の概要（和文）：太陽光による水素燃料生成と微弱光による有機物分解を目標とし、可視光で動作する光触媒材料の探索がすすめられ、可視光励起による物質変換効率は高い水準に達した。日本が当該分野の研究開発において世界をリードし続けるために、新世代触媒の開発を支える知的基盤を構築することが本研究の目標である。窒素と硫黄をドーブした可視光動作酸化チタン光触媒の可視光吸収サイト近傍の格子振動モードを検出するためのラマン分光測定をおこなった。蛍光発光による妨害を回避する実験手段を確立することが本研究満了後の課題となる。クロム（Cr）とアンチモンをドーブした酸化チタン光触媒の再結合反応速度を、時間分解赤外吸収を用いて計測した。0.01%から10%まで4桁にわたってドーブ量を変化させたところ、再結合反応速度が0.1%ドーブ体で最も低下することを見いだした。紫外光によって高い効率で水を分解して水素を生成するタンタル酸ナトリウム（NaTaO₃）にストロンチウム（Sr）を0.1～8 mol%の範囲でドーブした光触媒を調製し過渡赤外吸収スペクトルを計測して電子-正孔再結合の速度が1%で最も遅くなる（光触媒反応に有利になる）ことを見いだした。

研究成果の概要（英文）：A Raman scattering spectrometer has been developed for characterizing visible-light sensitized photocatalysts. When the incident photon energy is resonant to an electronic transition of the object, Raman scattering probability is enhanced by 10⁴ times or more. This resonance enhancement is well known and intentionally used in characterizing colored solutes or labeled biomaterials in liquid. In the present study, the lattice vibration of sulfur- or nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts are examined using 442 nm light for excitation to be in resonance with the dopant-induced electronic transition.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 9,100,000 | 2,730,000 | 11,830,000 |
| 2010年度 | 2,800,000 | 840,000 | 3,640,000 |
| 2011年度 | 2,000,000 | 600,000 | 2,600,000 |
| 総計 | 13,900,000 | 4,170,000 | 18,070,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：光触媒、共鳴ラマン散乱、構造解析、振動分光、光励起状態、不純物ドーブ、電子-フォノンカップリング、酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

太陽光による水素燃料生成と微弱光による有機物分解を目標として、可視光で動作する光触媒材料の探索がすすめられている。これ

までに多数の候補物質が見いだされ、可視光励起による物質変換効率は10年前には考えられなかったほど高い水準に達した。当該分野の研究開発において現在日本は世界をリードする立場にある。これからも世界をリードし続けるために、新世代触媒の開発を支え

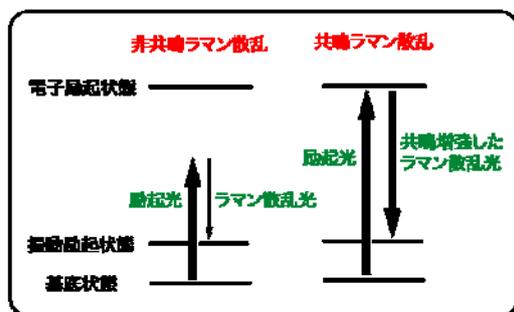
る知的基盤を構築することが本研究の目標である。

可視光動作触媒は、可視光を吸収して励起電子と正孔をつくるサイト・それらのキャリアを一時捕獲するサイト・触媒表面に到達したキャリアを使って酸化還元反応を起こすサイトを埋め込んだ半導体結晶である。それぞれ異なる機能をもつサイトが集合体として連携動作するメカニズムを理解し、よりよい光触媒をデザインするためには、各サイトの微視的構造情報が必要である。

たとえば酸化チタンなどの紫外光動作触媒に窒素・炭素・硫黄などの典型元素、あるいはロジウム・クロムなどの遷移金属元素を数モル%ドーピングして可視光励起による化学反応をおこすことができる。可視光動作触媒の構築に有望な要素技術であり、XRD による格子定数の測定や XPS と ESR による電子状態の評価がなされているが、ドーパント近傍（第一ないし第二配位圏）の構造は明らかになっていない。

申請者はこれまで多くの光触媒研究者と連携し、時間分解赤外分光と走査プローブ顕微鏡を用いて光触媒の物理化学を研究してきた。その過程で共鳴ラマン分光を光触媒計測に利用する着想をえた。

物質の振動スペクトルを計測するラマン分光において、励起光エネルギーが電子遷移エネルギーに近づくとラマン散乱強度が 10^4 倍以上に増大する（下図）。適切な励起波長を選ぶことによって希薄ドーパントのラマンスペクトルを観測することをねらった。



2. 研究の目的

電子状態遷移に共鳴させることでラマン散乱強度が著しく増大する現象を利用して、可視光動作する光触媒中に存在する可視光吸収サイトのラマンスペクトルを観測する手法開発を3年間の目標とした。

3. 研究の方法

現有するラマン分光器の改造を研究期間中に進め、波長 442 nm (He-Cd レーザー) に加えて、785 nm (半導体レーザー) を励起源として粉末光触媒のラマンスペクトルを計測する体制を整えた。初年度に整備した蛍光エックス線分光器は光触媒の組成分析に有用

であり、焼成過程での揮散によるドーピング元素の損耗などを定量的に評価できた。

4. 研究成果

窒素と硫黄をドーピングした可視光動作酸化チタン光触媒を、横野照尚（連携研究者、九州工業大学）から供与をうけて、可視光吸収サイト近傍の格子振動モードを検出するためのラマン分光測定をおこなった。

あわせて、ロジウム (Rh) とアンチモン (Sb) を共ドーピングすることで可視光応答性を付与したチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 光触媒を工藤昭彦（連携研究者、東京理科大学）から供与を受けて、可視光励起による過渡赤外吸収スペクトルを計測した。過渡赤外吸収強度の減衰から、それぞれの光触媒中で励起された電子と正孔が再結合する反応の速度を計測し、スペクトルの形状をもとに可視光励起した電子を収容する準位を考察した。

また、共ドーピングによって電子-再結合反応の速度を低下させることができるクロム (Cr) とアンチモンをドーピングした酸化チタン光触媒の再結合反応速度を、時間分解赤外吸収を用いて計測した。0.01%から10%まで4桁にわたってドーピング量を変化させたところ、再結合反応速度が0.1%ドーピング体で最も低下することを見いだした。

さらに、紫外光によって高い効率で水を分解して水素を生成するタンタル酸ナトリウム (NaTaO_3) にストロンチウム (Sr) を0.1~8 mol%の範囲でドーピングした光触媒を調製し過渡赤外吸収スペクトルを計測して電子-正孔再結合の速度が1%で最も遅くなる（光触媒反応に有利になる）ことを見いだした。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計26件）

① Kelvin Probe Force Microscope Study of a Pt/TiO₂ Catalyst Model Placed in an Atmospheric Pressure of N₂ Environment, Chemistry - An Asian Journal 7 (2012) 1251-1255, Ryohei Kokawa, Masahiro Ohta, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi.

② Hydration of Hydrophilic Thiolate Monolayers Visualized by Atomic Force Microscopy, Physical Chemistry Chemical Physics 14 (2012) 8419-8424, Takumi Hiasa, Kenjiro Kimura, Hiroshi Onishi, 査読あり.

③ Two-Dimensional Distribution of Liquid Hydrocarbons Facing Alkanethiol Monolayers Visualized by Frequency

Modulation Atomic Force Microscopy, Colloids and Surfaces A 396 (2012) 203-207, Takumi Hiasa, Kenjiro Kimura, Hiroshi Onishi, 査読あり.

④Minitips in Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy at Liquid-Solid Interfaces, Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 025703 (4 pages), Takumi Hiasa, Kenjiro Kimura, Hiroshi Onishi, 査読あり.

⑤時間分解赤外分光による NaTaO₃ 光触媒ダイナミクスの観測, 光触媒 34 (2011) 90-95, 大西洋, 査読なし.

⑥NaTaO₃ 光触媒微粒子の表面科学, 表面科学 (研究紹介) 32 (2011) 88-92, 大西洋, 査読あり.

⑦Black-Dye-Adsorbed TiO₂ (110) Electrodes Studied by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy, Japanese Journal of Applied Physics 49 (2010) 08LB06 (3 pages), Keita Fujio, Kenjiro Kimura, Naoki Koide, Hiroyuki Katayama, Hiroshi Onishi, 査読あり.

⑧Surface Science Approach to Photochemistry of TiO₂, Solid State Phenomena 162 (2010) 115-133, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, 査読あり.

⑨STM Imaging of a Model Surface of Ru(4,40-dicarboxy-2,20-bipyridine)₂(NCS)₂ Dye-Sensitized TiO₂ Photoelectrodes, Surface Science 406 (2010) 106-110, Akira Sasahara, Keita Fujio, Naoki Koide, Liyuan Han, Hiroshi Onishi, 査読あり.

⑩Acetone Adsorption on Oxidized and Reduced TiO₂(110): A Scanning Tunneling Microscope Study, Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 14579-14582, Masa-aki Yasuo, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi.

⑪Optically Excited Near-Surface Phonons of TiO₂(110) Observed by Fourth-Order Coherent Raman Spectroscopy, Journal of Chemical Physics 131 (2009) 084703 (8 pages), Tomonori Nomoto, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, 査読あり.

⑫Surface Reconstruction Induced by Transition Metal Doping of TiO₂(110),

Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 13199-13203, Ralf Bechstein, Mitsunori Kitta, Jens Schütte, Angelika Kühnle, Hiroshi Onishi, 査読あり.

⑬Time-Resolved Infrared Absorption Study of NaTaO₃ Photocatalysts Doped with Alkali Earth Metals, Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 13918-13923, Motoji Maruyama, Akihide Iwase, Hideki Kato, Akihiko Kudo, Hiroshi Onishi, 査読あり.

⑭ Effects of Antimony-Doping on the Surface Structure of Rutile TiO₂(110), Nanotechnology 20 (2009) 264003 (7 pages), Ralf Bechstein, Mitsunori Kitta, Jens Schütte, Hiroshi Onishi, Angelika Kühnle, 査読あり.

⑮ Evidence for Vacancy Creation by Chromium Doping of TiO₂(110), Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 3277-3280, Ralf Bechstein, Mitsunori Kitta, Jens Schütte, Angelika Kühnle, Hiroshi Onishi, 査読あり.

⑯Lateral Distribution of N3 Dye Molecules on TiO₂(110) Surface, Journal of Photochemistry and Photobiology A 202 (2009) 185-190, Masatoshi Ikeda, Naoki Koide, Liyuan Han, Chi Lun Pang, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, 査読あり.

⑰Fourth-Order Coherent Raman Spectroscopy of Liquid-Solid Interfaces: Near-Surface Phonons of TiO₂(110) in Liquids, Applied Spectroscopy 63 (2009) 941-946, Tomonori Nomoto, Hiroshi Onishi, 査読あり.

⑱Time-Domain Infrared-Visible-Visible Sum-Frequency Generation for Surface Vibrational Spectroscopy, Journal of Physical Chemistry C (Letter) 113 (2009) 21467-21470, Tomonori Nomoto, Hiroshi Onishi, 査読あり.

⑲A Solution-TiO₂ Interface Probed by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy, Japanese Journal of Applied Physics 48 (2009) 08JB19 (3 pages), T. Hiasa, K. Kimura, H. Onishi, M. Ohta, K. Watanabe, R. Kokawa, N. Oyabu, K. Kobayashi, H. Yamada, 査読あり.

[学会発表] (計 142 件)

- ①Infrared Absorption by Electrons Excited in Doped Photocatalysts (招待講演), Seminar at Karlsruher Institut für Technologie, 2012, Hiroshi Onishi.
- ②Kelvin Probe Force Microscope Study of Modified TiO₂ Surfaces (招待講演), 2012 MRS Spring Meeting, 2012, Hiroshi Onishi.
- ③Toward Surface Science of Metal Oxide Photocatalysts (招待講演), The 8th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-VIII), 2012, Hiroshi Onishi.
- ④Dynamics of Doped NaTaO₃ Photocatalysts (招待講演), International Symposium and the Third Iwasawa Conference on Catalysis and Surface Science for Efficient Utilization of Carbon Resources and Related Topics, 2011, Hiroshi Onishi.
- ⑤ドーパ光触媒キャリアダイナミクス分光計測 (招待講演), 東京大学物性研究所短期研究会「エネルギー変換の物性科学」, 2011, 大西洋.
- ⑥Photoinduced charge carrier dynamics of doped NaTaO₃ photocatalysts (招待講演), The 14th Asian Chemical Congress 2011, 2011, Hiroshi Onishi.
- ⑦光触媒の励起ダイナミクスと表面科学 (招待講演), 触媒学会西日本支部第 2 回触媒科学研究発表会, 2011, 大西洋.
- ⑧AFM でみる光触媒と太陽電池 (招待講演), 第 30 回表面科学学術講演会, 2010, 大西洋.
- ⑨太陽光で動作する光触媒の分光計測 (招待講演), 分子研研究会「グリーンイノベーションのための表面・界面化学」, 2010, 大西洋.
- ⑩Low-Frequency Vibrations of TiO₂ Surface Observed by Fourth-order Coherent Raman Spectroscopy (招待講演), The 6th Asian Conference on Ultrafast Phenomena (ACUP2010), 2010, Tomonori Nomoto, Hiroshi Onishi.
- ⑪Infrared Absorption Studies of Photocatalysts for the Water-Splitting Reaction (招待講演), Seminar at University of Aarhus, 2009, Hiroshi Onishi.

⑫Physics of Photocatalysts (招待講演), 2009 Samahang Pisika ng Pilipinas Physics Congress (2009 Annual Congress, Physics Society of The Phillipines), 2009, Hiroshi Onishi.

[図書] (計 5 件)

- ①時間分解赤外分光でさぐる光触媒ドーパントの機能, 感染症・シックハウス対策と太陽光水素生成のための可視光応答型半導体光触媒 (橋本和仁編) pp. 282-291 (2012), 大西洋, 分担執筆.
- ②フロントランナーに聞く, 新しい局面を迎えた界面の分子科学, 機能デザインと計測技術の展開 (日本化学会編) pp. 2-9 (2011), 大西洋, 分担執筆.
- ③Local Work Function of Catalysts and Photoelectrodes, Kelvin Probe Force Microscopy (S. Sadewasser, T. Glatzel, Eds.) pp. 201-219 (2011), Hiroshi Onishi, Akira Sasahara, 分担執筆.
- ④Fourth-Order Coherent Raman Scattering at Burried Interfaces, Molecular Nano Dynamics (H. Fukumura, M. Irie, Y. Iwasawa, H. Masuhara, K. Uosaki Eds.) pp. 103-116 (2009), Hiroshi Onishi, 分担執筆.

[その他]

ホームページ等

<http://www.edu.kobe-u.ac.jp/sci-onishi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大西洋 (ONISHI HIROSHI)
神戸大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 20213803

(2) 連携研究者

- ①横野 照尚 (OHNO TERUHISA)
九州工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 10203887
- ②工藤 昭彦 (KUDO AKIHIKO)
東京理科大学・理学部・教授
研究者番号: 60221222
- ③野本 知理 (NOMOTO TOMONORI)
神戸大学・自然科学系先端研究融合環重点研究部・学術研究員
研究者番号: 00510520