

令和 6 年 5 月 18 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02049

研究課題名（和文）高効率かつ高選択的な光触媒水分解のための基礎学理構築

研究課題名（英文）Development of basic science for highly efficient and selective photocatalytic water splitting

研究代表者

立川 貴士（Tachikawa, Takashi）

神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター・教授

研究者番号：20432437

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）：光触媒作用による太陽光水分解から水素ガスとともに有用化成品を製造することができれば、より高付加価値な光エネルギー変換システムの構築につながる。本研究では、安価かつ化学的に安定で、広域の可視光を吸収できるヘマタイトをメソ結晶化し、光電極材料として用いることで、基礎薬品である過酸化水素を高効率かつ選択的に生成することに成功した。ヘマタイトにドーピングしたスズイオンとチタンイオンが偏析することで形成される複合酸化物助触媒が表面酸化反応の効率や選択性を向上させる鍵であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光触媒として有用なヘマタイトの表面を改質することで、これまでほとんど生成しなかった過酸化水素を高い効率と選択性で得ることに成功し、その要因の一端を明らかにした。今後は、光触媒電極の更なる高効率化や他の金属酸化物や反応系への応用展開、実用化を目指した太陽光水素・過酸化水素オンサイト製造システムの開発が期待される。

研究成果の概要（英文）：To achieve a carbon neutral society, CO₂-free hydrogen production using solar energy has gained attention. If chemical products with applications in the health and food industries could be produced at the same time as hydrogen through photocatalyst-mediated solar water-splitting, it would be possible to develop solar energy conversion systems with even greater added value. In this study, we demonstrate efficient and selective production of hydrogen peroxide using photoelectrodes prepared with metal-doped hematite mesocrystals under simulated sunlight illumination. The composite oxide cocatalyst formed via segregation of tin and titanium ions doped in hematite was found to be the key to improving the efficiency and selectivity of the surface oxidation reaction.

研究分野：光化学

キーワード：光触媒 光水分解 過酸化水素 水素エネルギー 太陽光利用 金属酸化物

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光触媒作用による太陽光分解は、化石燃料に頼らないクリーンな水素エネルギー製造法として注目を集めている。一方、水素コストの低減が課題となっており、太陽光エネルギー変換効率のさらなる向上に加え、高付加価値な酸化生成物(例えば、過酸化水素)の同時製造や、安価かつ安定な光触媒材料の選択が求められている。

太陽光分解のボトルネックとなっている反応は正孔による水の酸化である。例えば、水を水素分子と酸素分子に分解するためには、光照射によって光触媒内部に生成した正孔を4つ表面まで運び、水分子を逐次的に酸化する必要がある。一般に、太陽光照射下で、光触媒が単位時間あたりに吸収できる光子の数はそれほど多くなく、せっかく生じた正孔も水分子と反応する前に電子と再結合してしまうため、量子収率(吸収した光子数に対する生成物の割合)を向上させるのは容易ではない

2. 研究の目的

独自に開発した世界最高性能のメソ結晶光電極を用いて、高効率電荷分離のための駆動力、光電流生成における極めて小さな活性化エネルギーの起源、水の酸化における酸素と過酸化水素の選択性を支配する局所構造と反応経路、を明らかにする。得られた知見を統合し、高効率かつ高選択的な太陽光分解を達成するための動作原理と材料設計指針を世界に向けて発信する。

3. 研究の方法

ヘマタイトメソ結晶(Fe_2O_3)はソルボサーマル法によって合成した。反応溶液中に異種金属イオン(Ti^{4+} , Sn^{2+})を添加し、同様に処理することでドーパント含有ヘマタイトメソ結晶($\text{Ti}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Sn}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SnTi}-\text{Fe}_2\text{O}_3$)を得た。次にメソ結晶の分散液を導電性ガラス(フッ素ドープ酸化スズ(FTO)を被覆したガラス板)上にスピコートし、空気雰囲気下、700 で焼成することで、メソ結晶光電極を作製した。メソ結晶光電極、Pt カソード、Ag/AgCl 参照電極をナフィオン膜で隔てたH型セルに設置し、電解液である NaHCO_3 水溶液(1.0 M, pH 8.3)で満たした後、疑似太陽光(AM 1.5, 100 mW cm^{-2})を光電極に照射しながら光電気化学測定を行った。生成した気体はガスクロマトグラフ法で、過酸化水素はDPD(*N,N*-diethyl-1,4-phenylenediamine)法によって定量した。高輝度放射光を用いたX線吸収および全散乱計測は大型放射光施設SPring-8のBL01B1およびBL04B2ビームラインにて行った。電子エネルギー損失分光法を用いた高分解能電子顕微鏡解析は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム名古屋大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施した。密度汎関数理論(Density Functional Theory)に基づく第一原理計算によって高活性助触媒を探索した。

4. 研究成果

H_2/O_2 生成型の光触媒を、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 生成型に変えるための技術ポイントは、メソ結晶表面の改質である。これまでの検討から、ヘマタイトに Ti^{4+} イオンを添加することで電流密度(すなわち水素の生成量)が飛躍的に増加することがわかっているが、過酸化水素生成に適した表面構造の指針は得られていなかった。そこで、過酸化水素生成に対し、高い選択性が報告されている SnO_2 に加え、複数種の金属イオンからなる複合酸化物の助触媒性能を検討すべく、種々のドーパント種(Sn^{2+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} など)を含むメソ結晶の合成と構造解析、ならびに光電極化と光分解特性の評価を行った。

図1に Sn^{2+} と Ti^{4+} をドーパしたヘマタイトメソ結晶($\text{SnTi}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ MC)のソルボサーマル合成スキームを示す。耐圧容器内で180、24時間加熱することで、ナノサイズの微結晶が自己組織化したメソ結晶が形成される。後述するように、 Fe^{3+} イオンに対し、 Sn^{2+} と Ti^{4+} を各6.5%含むヘマタイトメソ結晶が最も高い $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 生成効率を示すことがわかった。

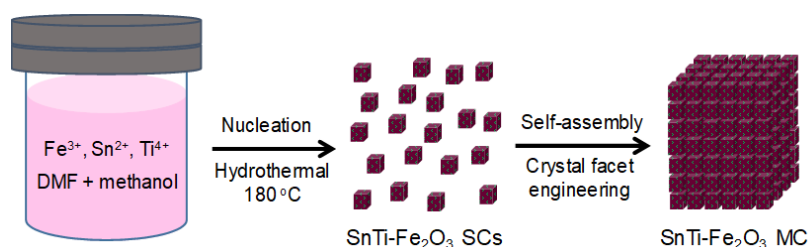


図1. $\text{SnTi}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ メソ結晶の合成スキーム。SCは単結晶、MCはメソ結晶である。

図2に透過型電子顕微鏡（TEM）による構造解析の結果を示す。未焼結のSnTi-Fe₂O₃メソ結晶は大きさが100～150nmで、結晶性の高い粒径15～20nm程度のナノ粒子から構成されている（図2a,b）。一方、空气中700℃で焼結したメソ結晶では、ナノ粒子同士が融着することでメソ孔が形成されているのに加え、表面に数ナノメートル程度のドメイン構造を持つ被膜が存在していることがわかった（図2c,d）。エネルギー分散型X線分光法（EDX）を用いた元素マッピング（図2d）や電子エネルギー損失分光法（EELS）から、SnとTiは外表面やメソ孔付近に局在化している様子が観測された。

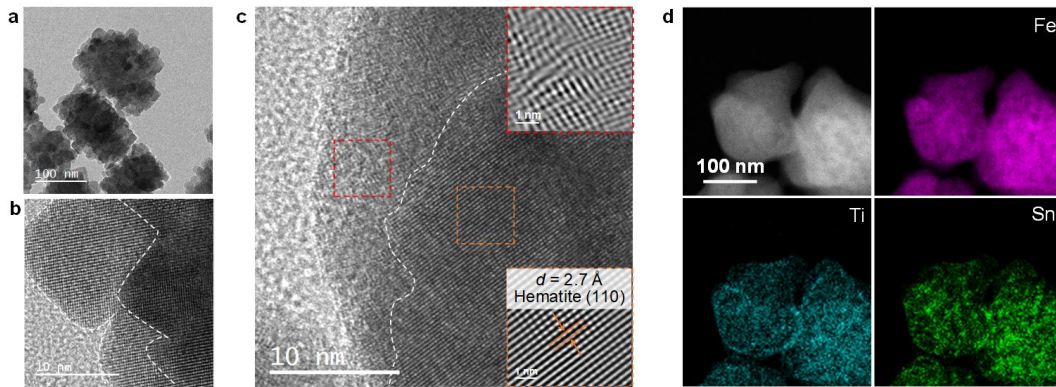


図2. TEMによるSnTi-Fe₂O₃メソ結晶の構造解析。(a,b) 未焼結SnTi-Fe₂O₃メソ結晶のTEM像。焼結後のSnTi-Fe₂O₃メソ結晶のTEM像(c)とHAADF-STEM(左上)像およびEDX元素マッピング(d)

SnTi-Fe₂O₃メソ結晶の表面に形成された被膜の局所構造を調べるため、SPring-8のBL01B1ビームラインを利用したin situ X線吸収分光測定を行った。図3aは合成したSnTi-Fe₂O₃メソ結晶を昇温および降温しながら観測したTi K端X線吸収微細構造(XANES)スペクトルである。Ti⁴⁺のみをドーパしたヘマタイト(Ti-Fe₂O₃)メソ結晶では加熱によってルチル型TiO₂に帰属されるピークが4965 eV付近に出現したが、SnTi-Fe₂O₃メソ結晶ではこのピークは明確に観測されなかった。破線矢印で示したように、700℃で試料を保持すると、スペクトルが徐々に高エネルギー側にシフトしたことから、Tiを含む別の酸化物が新たに形成したことが示唆される。

次に、Sn K端フーリエ変換広域X線吸収微細構造(FT-EXAFS)スペクトルを図3bに示す。昇温過程において、450℃付近で出現したSnO_x(SnOおよびSnO₂)に由来するピークは700℃ではほぼ消失し、同時にSnとTiを含む複合酸化物(SnTiO_x)に帰属されるピークが生じることがわかった。

以上の結果から、まずSn^{2+/4+}が表面まで拡散し、偏析することでSnO_xが生じ、その後、Tiが拡散し、SnO_xと反応することで結晶性の低いSnTiO_x被膜が形成されるメカニズムが推定される(図3c)。通常の無秩序なナノ粒子凝集体では、粒子同士の間ドーパントが偏析するため、光照射によって生じた電荷が粒子間を移動しにくくなる。一方、メソ結晶では、内部の粒子の配向が揃っているため、大部分のドーパントイオンが粒界を介して外表面まで長距離拡散し、偏析することができる。このように、ナノスケールの複合酸化物被膜を形成できるメソ結晶技術は、原子層堆積や化学気相成長など、高価な真空装置を必要としないことから、基礎的にも応用的にも意義があるといえる。

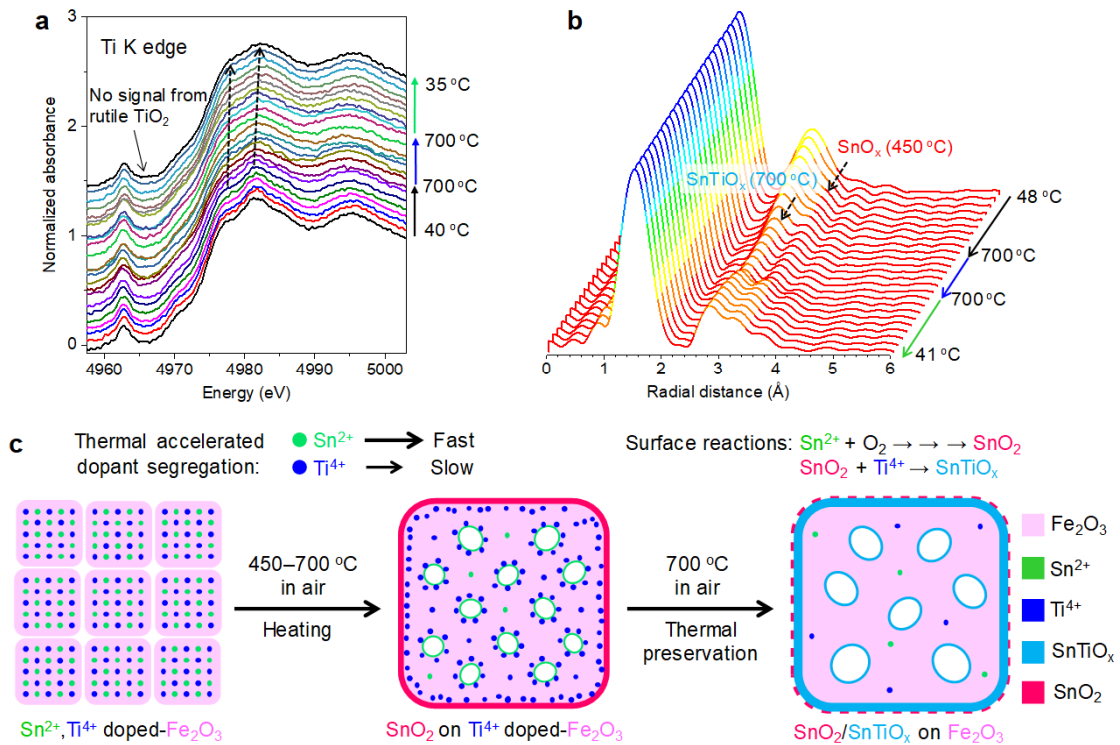


図3. In situ X線吸収分光法によるSnTi-Fe₂O₃メソ結晶の局所構造解析。(a) 温度可変Ti K端XANESスペクトル。(b) 温度可変Sn K端FT-EXAFSスペクトル。(c) 複合酸化物被膜の形成モデル。700 °Cでの焼結により、ドーパントであるSn, Tiイオンが順に表面に偏析し、複合酸化物被膜を形成する。

図4bに示すように、光電流密度は、Sn-Fe₂O₃ < Fe₂O₃ < Ti-Fe₂O₃ < SnTi-Fe₂O₃の順に大きくなった。光電流密度の大きさは水素の生成量に対応しており、電気化学インピーダンス測定によるナイキストプロットから、メソ結晶内部（構成するナノ粒子同士の界面）、メソ結晶同士の界面、そしてメソ結晶とFTOの界面における抵抗に依存していることがわかった。一方、メソ結晶表面で起こる酸化反応過程はドーパントの種類、つまり助触媒の役割を果たす酸化物被膜によって大きく異なる。例えば、Ti-Fe₂O₃はSn-Fe₂O₃と比べ光電流密度は3倍大きい、過酸化水素生成量はほぼ等しい（図4c）。これは過酸化水素生成の選択性を示すファラデー効率がSn-Fe₂O₃の方が2倍ほど大きいことによる（図4d）。この結果は、過酸化水素生成における触媒能がTiO₂ < SnO₂であるという報告と整合性がある。一方、SnTi-Fe₂O₃光電極では、ファラデー効率が1.0~1.8V vs RHEの範囲で90%近くに達し、ほぼ選択的に過酸化水素を生成していることがわかった。1.6V vs RHEでの過酸化水素生成速度は0.8 μmol/min/cm²に達しており、開発した光電極が選択性のみならず、生成効率においても世界最高レベルの性能を有していることがわかった。

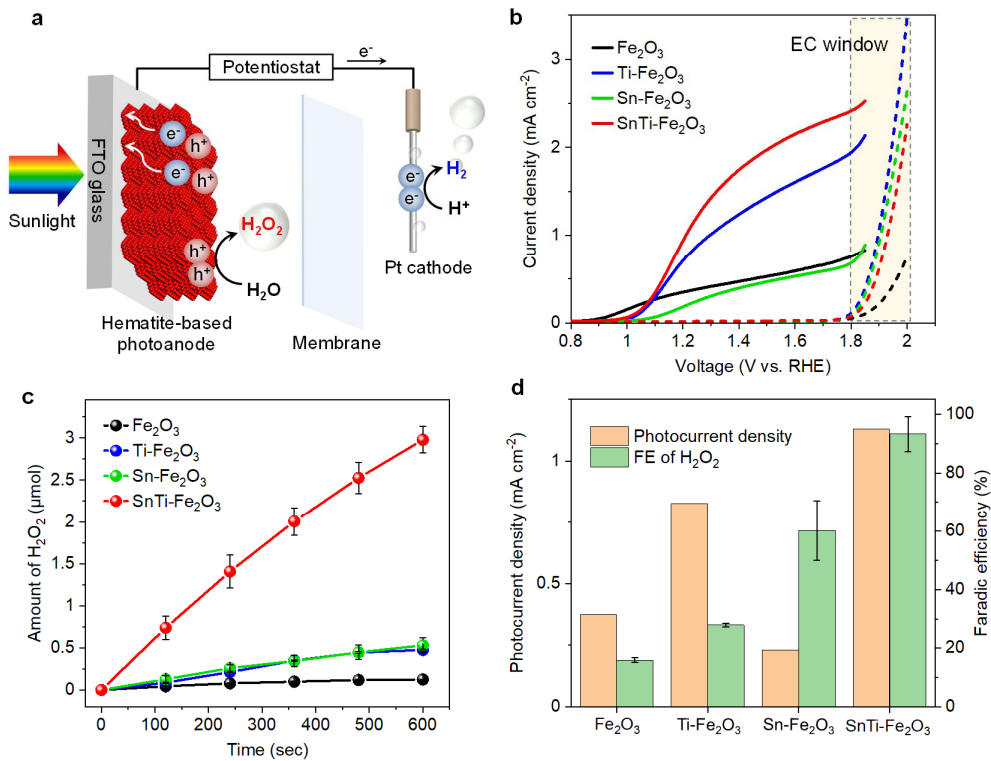


図 4. 疑似太陽光照射下におけるメソ結晶光電極の光水分解特性。(a) 光水分解システムの概略図。(b) 電流密度 - 電圧曲線 (c) 1.23V vs. RHE における過酸化水素の生成量。(d) 1.23V vs. RHE における電流密度および過酸化水素生成のファラデー効率 (FE)。

開発した光電極が選択性のみならず、生成効率においても世界最高レベルの性能を有していることがわかった。メソ結晶の表面構造と水の酸化生成物（酸素、過酸化水素）の関係を明らかにするため、密度汎関数理論（DFT）法による吸着エネルギーの計算を行った。酸化生成物の選択性は、表面吸着した OH のギブズエネルギー変化（ G_{OH^*} ）によって決定される。例えば、1.6 ~ 2.4eV の範囲で過酸化水素の生成が酸素よりも優位になる。Fe₂O₃ は OH の吸着力が強く、4 電子移動の生成物である O₂ が優位に生成する。一方、SnO₂ や TiO₂ は過酸化水素優位の領域にあり、図 4d の傾向とよく一致する。

次に、SnTi-Fe₂O₃ の構造モデルとして、Ti をドープした SnO₂ (Ti-SnO₂) と Sn をドープした TiO₂ (Sn-TiO₂) を検討した。いずれも表面に存在するドーパントが反応サイトである。しかし、得られた G_{OH^*} は TiO₂ や SnO₂ と変わらず、SnTiO₃ についても同様に計算したが、SnTi-Fe₂O₃ の高い活性を説明するには至らなかった。SnTiO₃ については、存在量や結晶性が低いことに起因する可能性があるが、低波数領域のラマンスペクトルからもその存在が未だ確認できていない。そこで、酸素空孔を様々な位置に導入した複数の構造モデルを構築し、 G_{OH^*} の欠陥サイト依存性についての検討を行った。興味深いことに、酸素空孔の導入位置によって表面の Sn イオンの電子密度が変化し、 G_{OH^*} が volcano プロットの頂点に近づくことがわかった。

実験および理論計算から推定される表面構造を考察する。メソ結晶の焼結により、内部に Sn および Ti を微量含む Fe₂O₃ の表面に酸素空孔を有する SnTiO_{3-x} のナノドメイン構造が形成される（図 2c）。空气中で焼結することで、SnTiO_{3-x} の最表面は SnO₂ となっていると予想される。これは X 線光電子分光法（XPS）による化学状態分析からも示唆されている。このような酸素空孔を含む複雑な複合酸化物被膜が、水の酸化反応における過酸化水素選択性を向上させている主要因の一つと考えられる。

上記に加え、種々の光機能性材料についての分光研究を行い、高効率な光エネルギー変換に資する知見を獲得し、それらを国際学術誌や関連学会などにおいて発表した。

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 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Takeuchi Aito, Kumabe Yoshitaka, Tachikawa Takashi	4. 巻 14
2. 論文標題 Intricate Reaction Pathways on CH ₃ NH ₃ PbI ₃ Photocatalysts in Aqueous Solution Unraveled by Single-Particle Spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2565-2572
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcclett.3c00350	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 Haraguchi Naoya, Ogiwara Naoki, Kumabe Yoshitaka, Kikkawa Soichi, Yamazoe Seiji, Tachikawa Takashi, Uchida Sayaka	4. 巻 -
2. 論文標題 Size Controlled Synthesis of Luminescent Few Atom Silver Clusters via Electron Transfer in Isostructural Redox Active Porous Ionic Crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Small	6. 最初と最後の頁 2300743-2300743
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/smll.202300743	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 Imoto Seiji, Nakagawa Keizo, Hu Chechia, Yoshioka Tomohisa, Shintani Takuji, Matsuoka Atsushi, Kamio Eiji, Tachikawa Takashi, Tsang Shik Chi Edman, Matsuyama Hideto	4. 巻 442
2. 論文標題 HnB3O8/g-C ₃ N ₄ nanosheet composite membranes with two-dimensional heterostructured nanochannels achieve enhanced water permeance and photocatalytic activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 136254-136254
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cej.2022.136254	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 Yoshida Ryohei, Tachikawa Takashi, Ito Suguru	4. 巻 58
2. 論文標題 Extension of the mechanoresponsive luminescence shift via formation of a doped organic crystal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6781-6784
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2CC00741J	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 Kubota Rikuto, Yuan Yanqiu, Yoshida Ryohei, Tachikawa Takashi, Ito Suguru	4. 巻 3
2. 論文標題 Tunable mechanochromic luminescence via surface protonation of pyridyl-substituted imidazole crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 5826-5835
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2MA00256F	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 Zhang Zhujun, Tsuchimochi Takashi, Ina Toshiaki, Kumabe Yoshitaka, Muto Shunsuke, Ohara Koji, Yamada Hiroki, Ten-no Seiichiro L., Tachikawa Takashi	4. 巻 13
2. 論文標題 Binary dopant segregation enables hematite-based heterostructures for highly efficient solar H ₂ O ₂ synthesis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-28944-y	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 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 立川貴士
2. 発表標題 ヘマタイトメソ結晶光電極を用いた高効率・高選択的過酸化水素生成
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 隈部佳孝
2. 発表標題 太陽光水分解を目的としたヘマタイトメソ結晶光電極の最適化
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村拓真
2. 発表標題 高効率・高選択的なH ₂ O ₂ 生成をもたらすヘマタイトメソ結晶光触媒の構造探索
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹内愛斗
2. 発表標題 水溶液系における有機無機ペロブスカイトの単一粒子発光
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村拓真
2. 発表標題 高効率・高選択的太陽光H ₂ O ₂ 生成に向けたヘマタイトメソ結晶の局所構造解析
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 竹内愛斗
2. 発表標題 単一粒子分光法による水溶液系CH ₃ NH ₃ PbI ₃ ナノ粒子の発光観測
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会(2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 立川貴士
2. 発表標題 光機能性材料の単一粒子発光-電子顕微鏡複合解析
3. 学会等名 第78回日本顕微鏡学会学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 立川貴士
2. 発表標題 単一粒子顕微分光で観る光エネルギー・物質変換
3. 学会等名 界面科学コロキウム「光物質変換をささえる分光計測」（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 立川貴士
2. 発表標題 International Conference on Chemical and Environmental Sciences (ICCAES) 2022 Hematite-based mesocrystals for photoelectrochemical solar fuel production
3. 学会等名 International Conference on Chemical and Environmental Sciences (ICCAES) 2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takashi Tachikawa
2. 発表標題 Development of hematite mesocrystal-based photoanodes for solar fuel production
3. 学会等名 11th Asian Photochemistry Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021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
---------	---------