

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20555

研究課題名（和文）酸化ナノシートを半導体とした色素増感光触媒の光励起逆電子移動過程の解明

研究課題名（英文）Study of backward electron transfer process in dye-sensitized photocatalyst system using oxide nanosheet semiconductor

研究代表者

西岡 駿太（Nishioka, Shunta）

東京工業大学・理学院・特任助教

研究者番号：60909464

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：色素増感型光触媒を用い、光触媒反応に必要な不可欠な助触媒などの表面修飾の影響に注目し、光励起キャリアダイナミクスの観点から調査することで、以下の成果を得た。

1) 表面欠陥が光励起キャリアの逆電子移動に与える影響の解明、2) 表面修飾による反応基質との反応性の制御、3) 助触媒Pt粒子サイズによる光励起キャリア挙動への影響の解明、4) 触媒反応に用いる還元剤の種類による電子注入・失活・逆電子移動の分離評価法の確立
以上の成果により、適切な色素増感光触媒を選定、表面修飾を最適化することで、表面修飾を施さない光触媒の100倍の水分解活性を達成し、緑色植物の光合成並みの太陽光エネルギー変換効率を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、Zスキーム型の水分解システムで水分解効率を支配する逆反応の進行を表面修飾によって制御し、エネルギー変換効率の大幅な向上に成功した。この成果により、水分解反応には不適と考えられていた色素増感型光触媒に再び注目を集めることとなった。

開発した水分解反応システムは、多くの材料群で観測されている「強度の弱い光のもとでの効率低下」が起こらないこともわかった。本研究で見出した表面修飾方法は、産業界でも研究開発が行われている色素増感型太陽電池へ応用することにより、エネルギー変換効率向上に貢献することも期待できる。

研究成果の概要（英文）：Using dye-sensitized photocatalysts, I focused on the effects of surface modifications, which are essential for photocatalytic reactions, and investigated them from the viewpoint of photoexcited carrier dynamics, and obtained the following results.

1) Elucidation of the effect of surface defects on the back electron transfer of photoexcited carriers, 2) Control of reactivity with the reaction substrate by surface modification, 3) Elucidation of the effect of Pt particle size on photoexcited carrier dynamics, and 4) Establishment of a method for evaluating the electron injection, quenching, and back electron transfer by the type of reducing agent.

Based on the above results, by selecting appropriate dye-sensitized photocatalysts and optimizing surface modification, we have achieved water splitting activity 100 times higher than that of photocatalysts without surface modification, and solar energy conversion efficiency comparable to photosynthesis in green plants.

研究分野：エネルギー関連化学

キーワード：色素増感 ナノシート 過渡吸収測定 キャリアダイナミクス 水分解

1. 研究開始当初の背景

色素増感反応は、太陽光の 50%以上のエネルギーを占める可視光をエネルギー変換に利用する方法として注目されている。これは、半導体上に吸着した色素が可視光エネルギーを吸収し、生成した電子(e⁻)が半導体の伝導帯へと移動する反応である。すなわち、可視光を吸収できない半導体上に、可視光を利用して伝導電子を生成することができる。この過程において色素は、光を吸収した際に励起種(色素*)へ、電子を半導体に移動した際に酸化種(色素⁺)へと変化し、酸化種は電子供与体によって還元され、基底状態に戻る。この反応サイクルを高効率に駆動するために、色素増感反応の電子移動過程の解明が試みられてきた。特に、半導体の伝導帯に注入した電子が色素酸化種を還元する“逆電子移動”は、反応サイクルを劇的に阻害するため、色素増感反応を利用して電気エネルギーに変換する色素増感太陽電池の分野で、盛んに研究されてきた。

色素増感反応の利用は、化学エネルギーへと変換する色素増感光触媒への利用も可能で、反応系の簡便さから注目を集めている。光触媒の系は、太陽電池のようなデバイスの構築が不要で、光触媒の粉末試料を溶液に分散して光を照射するだけで、クリーンなエネルギー源である水素を生成できる。太陽電池と光触媒の反応系の相違点は、半導体に注入された電子の移動方向で、太陽電池では外部電圧により電極へ移動するのに対し、光触媒では半導体表面に拡散して水素生成の触媒反応を進行する。反応過程の違いは材料設計にも影響し、太陽電池の系では、色素から半導体への電子注入の促進のため、半導体の伝導帯エネルギーが比較的低い TiO₂ のような材料が適当だと明らかになっている。一方、光触媒の系では、半導体表面で水素生成反応を進行するため、伝導帯エネルギーが比較的高い材料が好ましいという程度の理解に留まっており、半導体の物理化学・光電気化学特性の変化による、逆電子移動過程への影響の解明には至っていない。この原因に、半導体表面の構造や状態を維持したまま、特性の一部のみを変化することが困難であることが挙げられ、表面反応が性能に決定的な影響を与え得る光触媒の系では、電子移動過程の解明を阻害する致命的な問題である。

2. 研究の目的

物理化学・光電気化学特性の制御に優れた半導体を用い、色素増感光触媒の光励起電子移動過程を調べることにより、半導体の特性変化による逆電子移動への影響を明らかにすることを目指した。さらに、逆電子移動過程の変化が光触媒活性に与える影響を明らかにすることで、高活性色素増感光触媒の材料設計指針を構築することを目指した。

3. 研究の方法

色素や半導体の電気化学特性、物理化学特性及び反応溶液を変化することで、色素増感光触媒の逆電子移動過程に影響する因子とその要因を、過渡吸収測定を用いて明らかにする。半導体材料には、HfCa₂Nb₃O₁₀ ナノシートや SrTiO₃ を用い、化学組成や欠陥濃度等の影響を系統的に評価した。これらは、半導体の合成条件による欠陥濃度などの物理化学特性や、表面修飾による光励起キャリア数変化の光電気化学特性、色素の構造による酸化還元電位のシフト、反応溶液の pH や電子供与剤の添加など、色素増感反応に影響し得る多くのパラメータを自由自在に変化することができる材料である。どのパラメータがどのように光励起電子移動過程に影響するのかを明確にすることで、色素増感光触媒の逆電子移動過程を解明することができると考えた。

4. 研究成果

H₂Ca₂Nb₃O₁₀ と SrTiO₃ を用い、水素製造のための Pt 助触媒や、表面特性の変化を目的とした絶縁体とポリマーの修飾の影響を調査し、以下の成果を得た。

- 1) 酸化物光触媒の調整方法の違いにより形成される表面欠陥が、光励起キャリアの逆電子移動に与える影響を明らかにした。
- 2) 絶縁体層やポリマーの修飾によって光触媒粉末の表面電位を変化させることで、反応溶液中のイオンとの反応性を制御できることを見出した。絶縁体とポリマーを共修飾することで、これらのいずれも修飾しない試料の 100 倍の水分解活性を達成した。
- 3) 水素生成助触媒である Pt 粒子の大きさにより、光励起キャリアの電子注入過程及び逆電子移動過程に与える影響を明らかにした。
- 4) 触媒反応に用いる還元剤の特性の違いを利用することで、光励起キャリアの電子注入・失活・逆電子移動を分離して評価する方法を見出した。以上の成果は、表面欠陥・助触媒の状態・吸着色素の反応性という、制御が困難でかつ影響が大きなパラメータを独立して評価することを可能にした。これにより、色素増感型光触媒を用いた太陽光エネルギーの変換効率の向上に貢献した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0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 Nishioka Shunta, Hojo Koya, Xiao Langqiu, Gao Tianyue, Miseki Yugo, Yasuda Shuhei, Yokoi Toshiyuki, Sayama Kazuhiro, Mallouk Thomas E., Maeda Kazuhiko	4. 巻 8
2. 論文標題 Surface-modified, dye-sensitized niobate nanosheets enabling an efficient solar-driven Z-scheme for overall water splitting	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science Advances	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） 10.1126/sciadv.adc9115	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 Nishioka Shunta, Hojo Koya, Saito Daiki, Yamamoto Issei, Mallouk Thomas E., Maeda Kazuhiko	4. 巻 654
2. 論文標題 The effects of Pt cocatalyst particle size on charge transfer kinetics in dye-sensitized SrTiO ₃ photocatalysts for hydrogen evolution studied by time-resolved emission/absorption spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 119086 ~ 119086
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apcata.2023.119086	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 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西岡駿太、北条航矢、三石雄悟、保田修平、横井俊之、佐山和弘、Thomas E. Mallouk、前田和彦
2. 発表標題 アニオン性ポリマーと絶縁体を修飾した色素増感光触媒によるZスキーム水分解反応
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022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			
米国	University of Pennsylvania			