

令和 6 年 6 月 10 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：2022～2023

課題番号：22K20490

研究課題名（和文）半導体光触媒に対する水の酸化助触媒の選定指針の確立

研究課題名（英文）Establishment of guideline for selection of water oxidation cocatalyst modification on semiconductor photocatalyst

研究代表者

岡崎 めぐみ (Okazaki, Megumi)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：50967247

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、TiO₂表面上に水の酸化触媒に担持された酸化ニッケルナノ粒子(NiO_x)に対し、Ru光増感剤を用いた水の光酸化反応を行うことで「半導体励起を伴わない反応系」によるNiO_xの水の酸化触媒能を調査した。その結果、NiO_xの水の酸化触媒能は、用いるpH緩衝剤によって著しく変化することが明らかとなった。水の酸化反応が触媒的に進行するpHの閾値から、反応の進行に必要な電子の化学ポテンシャル(=反応ポテンシャル)を算出した。反応ポテンシャルと水の酸化電位の差、すなわち水の酸化反応に対する擬過電圧を計算すると、リン酸水溶液中では0.51-0.52V、ホウ酸水溶液中では0.35-0.38Vとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気化学的な水の酸化触媒としてNiO_xを用いた場合、電解質によって活性が大きく変化することが知られていた。その一方、不均一系触媒としてNiO_xを用いた場合の、水の酸化反応に対する擬過電圧の定量的な差を可視化した例は本研究が初めてである。したがって本研究では、水溶液中に懸濁しているナノ粒子に対し、電極触媒で立証されている現象を初めて観測できた。不均一系触媒において、非電気化学的な「反応ポテンシャル」の観点から水の酸化触媒能を定量的に論じることが可能となったことから、触媒の材料探索だけでなく、触媒周辺の外圍的要因も考慮した反応系構築の実現が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this work, water oxidation ability over nickel oxide nanoparticles (NiO_x) loaded onto TiO₂ was investigated by the photochemical water oxidation system 'without semiconductor excitation' with ruthenium photosensitizer. It was revealed that water oxidation ability of NiO_x depends on the pH buffer. From the pH thresholds that catalytically proceeding of water oxidation, chemical potential of electrons (called 'reaction potential') in NiO_x was calculated. The potential gap between calculated reaction potential and water oxidation potential regarding as pseudo-overpotential for water oxidation was estimated as 0.51-0.52 V in phosphate buffer and 0.35-0.38 V in borate buffer, respectively.

研究分野：光化学

キーワード：酸化ニッケルナノ粒子 水の光酸化反応 電子の化学ポテンシャル ルテニウム錯体 pH緩衝剤 擬過電圧

1. 研究開始当初の背景

半導体光触媒を用いた水の酸化反応は、水分解反応による水素生成や、有用化学品である過酸化水素生成反応と対をなす重要な反応過程である一方で、4電子が関わる複雑な機構を有することから反応全体の律速過程となることが多い。半導体表面上に金属酸化物ナノ粒子(MO_x)助触媒を担持すると、水の酸化反応は MO_x 助触媒上で進行する(図 1)。助触媒は光照射によって生じた励起種を捕捉することが可能であり、水の酸化反応活性点としての役割を持つ。そのため、助触媒の特性を理解することは、光触媒活性の向上に対して重要な指針を得ることに繋がると考えられる。その一方、半導体表面上に不規則に担持されている助触媒の性質調査が可能な手法は限定的である。例えば X 線吸収微細構造や X 線光電子分光、走査型電子顕微鏡等を用いることで、金属種の価数や粒径に関する調査が行われ、それらが光触媒活性に与える影響について定性的な議論がされてきた。しかし助触媒固有の水の酸化触媒能力を評価する定量的な例はなく、学理に立脚した助触媒設計指針は確立されていない。ここでの助触媒の水の酸化能力とは、助触媒が水の酸化反応を引き起こすために必要なポテンシャル(つまり水の酸化に対する駆動力)であると考えられ、その能力を量るには助触媒の化学ポテンシャルを定量的に知る必要がある。この点から、助触媒の化学ポテンシャルの定量的な評価により、水の酸化反応に対し、学理に立脚した助触媒の選定が可能となることが期待される。

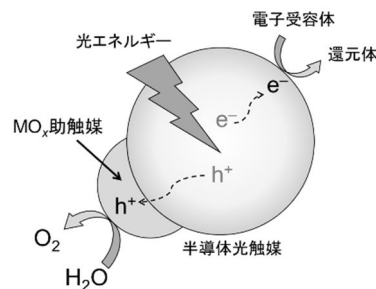


図 1. 半導体粉末光触媒を用いた水の酸化反応の概略。

2. 研究の目的

本研究では、TiO₂ 表面に修飾した NiO_x を対象として、水の酸化反応を引き起こすために必要なポテンシャルを見積もる調査を行った。pH 緩衝剤としてリン酸水溶液やホウ酸水溶液を用い、それぞれの条件における NiO_x の電子の化学ポテンシャルを比較した。それにより、水の酸化反応を進行させるために必要なポテンシャルが、共存イオン種によって受ける影響を調査した。

3. 研究の方法

NiO_x の電子の化学ポテンシャルの測定は、自身が過去に確立した非電気化学的な手法の応用により見積もり可能であると考えた(図 2)。本手法では、Ru(II)錯体を光増感剤、NiO_x を触媒とした、半導体励起を伴わない犠牲剤存在下における水の酸化反応を利用している。この反応系では、NiO_x の化学ポテンシャルが Ru^{3+/2+} よりも負側に位置する場合のみ、後続の水の酸化反応が進行する(過程 ③)。そのため、Ru^{3+/2+} の電位を調整することで、水の酸化反応の進行の有無から NiO_x の化学ポテンシャルを数十 mV 程度の誤差で見積もることが可能となる。ここで見積もられた NiO_x の化学ポテンシャルが比較的負側に位置する場合、水の酸化反応の駆動に必要なポテンシャルが減少することで水の酸化反応活性が向上すると予想される。予備実験にて調査した TiO₂ 表面上 NiO_x においても、より高い水の酸化活性が予想される NiO_x ほど、その化学ポテンシャルが負側に位置する傾向が確認された。しかし現段階において、それら化学ポテンシャルが及ぼす光触媒活性への影響や、TiO₂ 以外の光触媒粉末を用いた際の影響については未だ明らかになっていない。したがって、異なる酸化状態を有する NiO_x に対して化学ポテンシャルを測定し、水の酸化反応に対する光触媒活性との相関を定量的に調査することができると考えた。

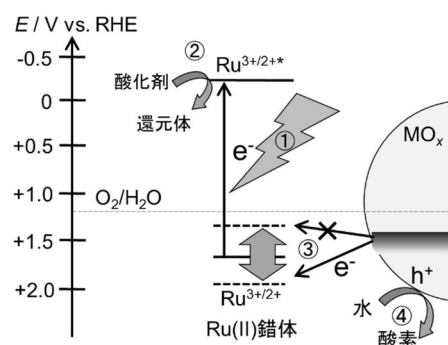


図 2. Ru(II)錯体を用いた MO_x の化学ポテンシャル見積もり概要。Ru(II)錯体が光励起され(①)、励起種が酸化剤へと移動し(②)Ru³⁺種が生成する。そこへ MO_x から Ru³⁺種へと電子が移動し(③)、MO_x 上で水の酸化反応が進行する(④)。

4. 研究成果

異なる pH 緩衝剤を用いて pH 7.5 付近に調整した NiO_x 触媒上における水の酸化反応の酸素生成速度を表 1 に示した。その結果、ホウ酸水溶液中では触媒的に水の酸化反応が進行した一方で、リン酸水溶液中や Na₂SiF₆ 水溶液中ではほとんど活性を示さないことが明らかとなった。複数の Ru(II)錯体を用いて、反応の進行に必要な電子の化学ポテンシャルを見積もったところ、ホウ酸水溶液中の NiO_x の電子の化学ポテンシャルは、水の酸化電位よりも 0.35–0.38 eV 程度正側に位置していることを見積もられた。リン酸水溶液においても同様の見積もりを行ったところ、NiO_x の電子の化学ポテンシャルは、水の酸化電位よりも 0.51–0.52 eV 程度正側に位置していることが明らかとなった。したがって、水の酸化反応を進行させるために必要な電子の化学ポテンシャルは、反応水溶液中の共存イオン種によって大きく変化することが明らかとなった。酸化ニッケルは、電気化学的な水の酸化触媒として用いたとき、過電圧や電極性能が電解質の種類に依存することが知られている。具体的には、ホウ酸水溶液を電解質として用いると、過電圧が低下することが知見として得られている。したがって、本研究で見積もられた NiO_x のポテンシャル差においても、電気化学的な条件と同様に共存イオン種の違いに由来するものであると予想される。これまでの研究では、粉末を懸濁させた不均一系触媒反応において、反応場の有するポテンシャルを定量的に議論した例はなかった。しかし本研究の結果から、NiO_x の有するポテンシャルを見積もることができたことで、不均一系触媒においても電極触媒と類似した挙動を示すことが明らかとなった。

表 1. 各種 pH 緩衝剤を用いた NiO_x 触媒上での酸素生成速度

Entry	pH 緩衝剤	O ₂ 生成速度 / μmol h ⁻¹
1	ホウ酸	6.8
2	リン酸	0.3
3	Na ₂ SiF ₆ -NaHCO ₃	N.D.

^{a)} 反応条件：触媒，10 mg；反応溶液，0.25 mM Ru(II)錯体を含んだ 5.0 mM Na₂S₂O₈ 水溶液；光源，300 W キセノンランプ；照射波長，480 nm。

以上の結果から、本研究では、粉末を懸濁させた水の酸化反応において、触媒反応を進行させるために必要な電子の化学ポテンシャルを見積もることに成功した。また、そのポテンシャルは共存イオン種に大きく依存することが確認され、つまりは触媒的な水の酸化反応においては、非電気化学的な条件においても共存イオン種の選定が非常に重要であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tamura Yoshitaka, Okazaki Megumi, Ueki Hiroto, Aihara Kenta, Kanazawa Tomoki, Fan Dongxiao, Haruki Rie, Iwase Akihide, Nozawa Shunsuke, Ishiwari Fumitaka, Sugimoto Kunihisa, Saeki Akinori, Maeda Kazuhiko	4. 巻 -
2. 論文標題 Modification of Visible Light Responsive Pb2Ti2O5.4F1.2 with Metal Oxide Cocatalysts to Improve Photocatalytic O2 Evolution toward Z scheme Overall Water Splitting	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemSusChem	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) 10.1002/cssc.202400408	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 Miyoshi Akinobu, Okazaki Megumi, Kato Kosaku, Kanazawa Tomoki, Yokoi Toshiyuki, Nishioka Shunta, Nozawa Shunsuke, Yamakata Akira, Maeda Kazuhiko	4. 巻 8
2. 論文標題 Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity of Nitrogen/Fluorine-Codoped Rutile TiO2	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 41809 ~ 41815
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.3c06492	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 Aihara Kenta, Mizuochi Ryusuke, Okazaki Megumi, Nishioka Shunta, Yasuda Shuhei, Yokoi Toshiyuki, Ishiwari Fumitaka, Saeki Akinori, Inada Miki, Maeda Kazuhiko	4. 巻 5
2. 論文標題 Low-Temperature Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Pb2Ti2O5.4F1.2 Photocatalyst for Improved H2 Evolution under Visible Light	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 2355 ~ 2360
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.3c00574	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4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Megumi Okazaki, Yasuomi Yamazaki, Osamu Ishitani, Kazuhiko Maeda
2. 発表標題 Establishment of the determination method for electron potentials of surface-modified metal oxide nanoparticles with Ru(II) photosensitizer
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岡崎めぐみ・前田和彦
2. 発表標題 分子を使って固体を ” 観る ”
3. 学会等名 学術変革領域研究A 超セラミックス：分子が拓く無機材料のフロンティア公開シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岡崎めぐみ・山崎康臣・樽谷直紀・杉本邦久・前田和彦
2. 発表標題 水の酸化反応に活性なNiOxナノ粒子触媒の電子ポテンシャルの推定
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岡崎めぐみ・田村諄峻・植木広登・石割文崇・杉本邦久・佐伯昭紀・前田和彦
2. 発表標題 Pb2Ti2O5.4F1.2を光触媒として用いた水の酸化反応におけるルテニウム助触媒の担持効果
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2023年～2024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
---------	---------