

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成23年度採択分

平成26年5月1日現在

研究課題名（和文）**固液界面での光励起キャリアダイナミクスに基づいた革新的水分解光触媒の開発**

研究課題名（英文）Development of innovative water splitting photocatalysts based on photocarrier dynamics at solid/liquid interfaces

研究代表者

堂免 一成 (DOMEN KAZUNARI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授



研究の概要：水を水素と酸素に分解することにより、太陽エネルギーを化学エネルギーにこれまでにない高い効率で変換する人工光合成型の微粒子光触媒システムの開発を目的とし、光励起・励起キャリア移動・表面反応過程の精密解析を行うとともに、新規な構造を有する光エネルギー変換システムの構築を行う。

研究分野：工学・化学

科研費の分科・細目：プロセス工学・材料科学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：表面・界面物性、光触媒

1. 研究開始当初の背景

現在、環境問題・エネルギー問題の観点から、人工光合成や水の光分解の研究は世界的に非常に活発に行われている。しかしながら、可視光（太陽光）照射下で実際にエネルギー変換を定常的に行える反応系は極めて限られている。我々はこれまでに数多くの独自の光触媒材料を世界に先駆けて開発してきた。特に、非酸化物系材料（酸窒化物、酸硫化物等）は可視光領域の光で水を分解できるポテンシャルをもつ非常に有望な物質群である。実際、窒化ガリウムと酸化亜鉛の固溶体（ GaN:ZnO ）をベースにした反応系は、可視光照射下において単独で水を水素と酸素に定常的に分解できる最初の例であると同時に現在世界最高活性を示す光触媒である。このような研究をさらに発展させ、太陽光を用いた光触媒による水分解の活性を実用的なレベルまで引き上げるためには、長波長化と量子収率の向上が不可欠である。このような革新的光触媒を開発するためには、光触媒反応の励起キャリアダイナミクスや表面化学反応メカニズムを詳細に解明し、高度に制御された構造・反応ダイナミクスを有する光エネルギー変換系の構築が必要である。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、水を水素と酸素に分解することによりこれまでにない高い効率で太陽エネルギーを化学エネルギーに変換する人工光合成型の微粒子光触媒システムの開発

を最終目的とする。そのために、光励起・励起キャリア移動・表面反応過程の精密解析を行うとともに、新規な構造を有する光エネルギー変換システムの構築を目指す。

3. 研究の方法

(1) 光触媒材料調製法の改良、(2) 光触媒表面修飾法の確立、(3) ナノ構造の in-situ 評価、(4) キャリアダイナミクス評価、を密接な連携のもとに行うことにより、光励起・励起キャリア移動・表面反応過程の精密解析、新規な構造を有する光エネルギー変換システムの構築を達成する。

4. これまでの成果

(1) $\text{LaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_2\text{N}$ を用いた水の全分解

ペロブスカイト構造を有する遷移金属オキシナイトライドである LaTaON_2 という組成の化合物は吸収端が約 600 nm であり、この物質を用いて水分解が実現できれば、利用可能な波長領域がこれまでよりさらに 100 nm 程度延びる。本研究では主に異元素導入による物性変調と表面修飾との組み合わせによる高機能化を通して水分解反応実現に取り組んだ。 Ta^{5+} サイトの一部を Mg^{2+} で置換すると、カチオン成分の電荷の差を補償するために、 N^{3-} が O^{2-} に一部置き換わり $\text{LaTa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{2+3x}\text{N}_{1-3x}$ の一般組成で表される一連の化合物を得ることができた。さらに表面修飾を検討したところ、図 1 に示す様に可視光照射下であっても化学量論を保った水素および酸素が生成し、水分解反応が進行す

ることが確認できた。吸収端 600 nm 程度の単一の光触媒を用いた系において、初めて水の全分解が達成できた。

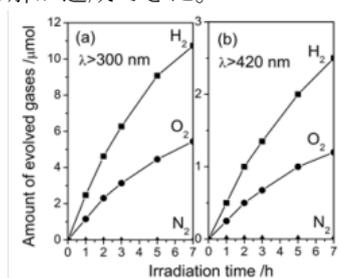


図 1 表面修飾を施した $\text{LaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_2\text{N}$ の水分解反応の経時変化

(2) 粒子転写法を用いた LaTiO_2N 光電極の作製と評価

微粒子を材料とし、非対称修飾の概念を取り入れた高性能な電極を得る手法として粒子転写法 (Particle Transcription method; PT-method) を開発し、600 nm に吸収端をもつ光触媒材料である LaTiO_2N に適用した。粒子転写法によって作製した電極の表面は、ほぼ完全に LaTiO_2N 粒子に覆われており、かつほぼ単粒子層のみが保持されていることが確認された。Applied Bias Photon-to-current Efficiency における太陽エネルギー変換効率は 0.6% が達成できた。

(3) CoO_x 修飾 LaTiO_2N 粉末光触媒の in-situ XAFS 分析

LaTiO_2N の反応環境下での Co 種の電子状態および局所構造の評価を in-situ XAFS を用いて行った。電位走査や光照射による Co 種の可逆的および非可逆的な状態変化が確認できた。

(4) 可視光応答型光触媒を用いたキャリアダイナミクス評価

可視光応答型光触媒 LaTiO_2N へ酸素生成助触媒 CoO_x を担持することによって、トラップ電子の寿命が数ピコ秒から秒領域まで著しく長くなることがわかった。この結果は CoO_x を担持すると、数ピコ秒以内に正孔が CoO_x に捕捉されることを示している。さらに、 CoO_x 担持によって、電子トラップのエネルギー準位が変化していることも分かった。

5. 今後の計画

(1) 光触媒材料調製法の改良

吸収端波長が 600 nm 以上の材料を中心として、光触媒微粒子の粒径・形態・組成制御等に取り組む。

(2) 光触媒表面修飾法の確立

水素生成サイト・酸素生成サイトの分離構

築や粒子転写法等による界面制御をより精密に行い、高活性化を検討するとともに、その動作原理を検討していく。さらに、光触媒表面での再結合の影響を低減するために表面修飾を検討する。

(3) ナノ構造の in-situ 評価

高空間分解能を有する走査型プローブ顕微鏡等と光電気化学測定を組み合わせ、光触媒粒子の表面構造と光電流が観測される部位の関係を明らかにする。

(4) キャリアダイナミクス評価

測定可能な時間領域や波長領域を拡張し、光励起キャリア挙動の更なる詳細な追跡を行うとともに、種々の光触媒の再結合速度を調べることで、活性向上へ向けた有用な情報を得、光触媒設計へフィードバックする。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

(1) D. Wang, T. Hisatomi, T. Takata, C. Pan, M. Katayama, J. Kubota, K. Domen, "Core/Shell Photocatalyst with Spatially Separated Co-Catalysts for Efficient Reduction and Oxidation of Water", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 11252-11256, 2013.

(2) Y. Li, L. Zhang, A. Torres-Pardo, J. Gonzalez-Calbet, Y. Ma, P. Oleynikov, O. Terasaki, S. Asahina, M. Shima, D. Cha, L. Zhao, K. Takanabe, J. Kubota, K. Domen, "Cobalt phosphate-modified barium-doped tantalum nitride nanorod photoanode with 1.5% solar energy conversion efficiency", *Nature Commun.*, 4, 3566, 2013.

(3) T. Minegishi, N. Nishimura, J. Kubota, K. Domen, "Photoelectrochemical properties of LaTiO_2N electrodes prepared by particle transfer for sunlight-driven water splitting", *Chem. Sci.*, 4, 1120-1124, 2013.

(4) Y. Li, T. Takata, D. Cha, K. Takanabe, T. Minegishi, J. Kubota, K. Domen, "Vertically Aligned Ta_3N_5 Nanorod Arrays for Solar-Driven Photoelectrochemical Water Splitting", *Adv. Mater.*, 25, 125-131, 2013.

(5) F. Zhang, A. Yamakata, K. Maeda, Y. Moriya, T. Takata, J. Kubota, K. Teshima, S. Oishi, K. Domen, "Cobalt-Modified Porous Single-Crystalline LaTiO_2N for Highly Efficient Water Oxidation under Visible Light", *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 8348-8351, 2012.

他 36 報

ホームページ

<http://www.domen.t.u-tokyo.ac.jp/>