

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成28年 5月31日現在

機関番号: 12601

研究種目: 特別推進研究 研究期間: 2011~2015 課題番号: 23000009

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

研究者番号:10155624

交付決定額 (研究期間全体) (直接経費): 415,600,000 円

研究成果の概要(和文):

水を水素と酸素に分解することによって、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目的として本研究を実施した。波長約600 nm までの光を利用可能な光触媒系において、これまで未達成であった水の完全分解が進行する系を新規に構築することができた。さらに、本課題で開発した粒子転写法を用いて作製した光触媒シートでは、波長419 nm での量子収率33%、太陽光エネルギー変換効率1.1%をを実現した。

研究成果の概要 (英文):

This project is aimed at the development of a photocatalytic water splitting system for one of the artificial photosynthesis systems, to convert solar energy into chemical energy with unprecedented high efficiency. New overall water splitting system has been achieved, which utilize light up to 600 nm. Moreover, by using particulate photocatalyst sheets, a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency of 1.1% and an apparent quantum yield of 33% have been realized.

研究分野:工学

キーワード:表面・界面物性、光触媒

1. 研究開始当初の背景

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 照射下で一段階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、より長波長の光を有効 に利用し、高い量子収率で水を分解できる光 触媒の開発が不可欠である。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

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

本研究では以下の課題に取り組む。

(1) 光触媒材料調整法の改良

各種結晶成長法を駆使し、半導体光触媒の 粒径や結晶性の最適な制御を実現する。

(2) 光触媒表面修飾法の確立

光触媒表面を助触媒で修飾する際に、サイズ・形状・位置・接合の制御手法を確立する。

(3) ナノ構造の *in-situ* 評価

分光法・プローブ顕微法等を用いて光触媒 ナノスケール構造の *in-situ* 評価を行い、光 触媒材料開発への知見を見出す。

(4) キャリアダイナミクス評価

ナノ秒~マイクロ秒スケールで光触媒の励起キャリアダイナミクスを評価し、(1),(2)の構造制御と光触媒特性との相関を明らかとする。

4. 研究成果

(1) 波長 600 nm までの光を利用可能な単一 光触媒系を用いた水の全分解の達成

可視光を利用した光触媒による水の全分解は既に(GaN:ZnO)で達成されていたものの、その利用可能な光の波長は約500 nm 程度以下と比較的短波長領域の可視光を利用できるに留まっていた。これは、利用可能な波長の光を全て量子収率100%で水素エネルギーに変換できたと仮定した場合においても、太陽光エネルギー変換効率は約8%までしか得られないことを意味している。太陽エネルギー変換の観点からは、より長波長の光を利用可能な水分解光触媒系の構築が望まれる。

 $LaMg_xTa_{(1-x)}O_{(1+3x)}N_{(2-3x)}$ (0 $\leq x \leq 0.67$)で表 される酸窒化物は、ペロブスカイト型の結晶 構造を有し、LaMg2/3Ta1/3O3 と LaTaON2 の 固溶体と考えることができる。図1に示すよ うに、x の値が増加するにつれて吸収端波長 は約650 nm から短波長化し、x = 1/3 のとき 吸収端は約600 nm となる。これらの固溶体 に Rh_{2-y}Cr_yO₃助触媒を担持し、Xe ランプ照 射下 $(\lambda \ge 300 \text{ nm})$ での水の全分解反応を行っ たところ、 $0.2 \le x \le 0.6$ において、水素と酸 素の同時生成を確認することができた。また、 x = 1/3 のときが最も水素生成量が多かった。 ただし、いずれの組成においても水素と酸素 の生成量の比は化学量論比の2よりも大きく、 また同時に窒素の生成も伴っていたことか ら、自己酸化反応や酸素の還元反応が競合し て進行していることが示唆された。

そこで、副反応を抑制するためにオキシ水 酸化物による表面修飾の検討を行った。 LaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₂NにRh_{2-v}Cr_vO₃助触媒を担持 した後、アモルファスのオキシ水酸化チタン (TiOXH)を用いて光触媒全体を修飾した。そ の結果、光照射下での窒素生成が抑制された だけではなく、水素と酸素が2:1の化学量論 比で生成することを確認することができた。 さらに、オキシ水酸化ケイ素(SiOXH)、オキ シ水酸化チタン(TiOXH)の順で修飾すること によって光触媒活性は向上し、図2に示すよ うに可視光照射下で定常的に水の全分解反 応が進行することが確認された。さらに、励 起光の波長依存性の評価から、波長 600 nm までの光を水分解反応に利用できているこ とも確認された。アモルファスオキシ水酸化 物層の機能の詳細は未解明ではあるものの、 光励起で生成した正孔が速やかにアモルフ アス層の水酸基等へ移動するために自己酸 化が抑制された、また、水の酸化反応で生成 した酸素が異方的に拡散するために酸素の 還元反応が抑制されたものと考えられる。

このように、単一の光触媒材料を用いて波 長 600 nm までの光を利用可能な水の全分解 系を構築することができた。ただし、波長 440 nm の光照射下での量子収率は約 0.03% と低く、今後の活性向上が望まれる。

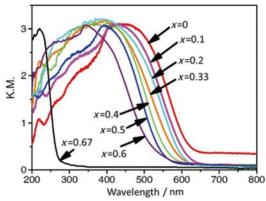


図 1 LaMg_xTa_(1-x)O_(1+3x)N_(2-3x)の拡散反射スペクトル

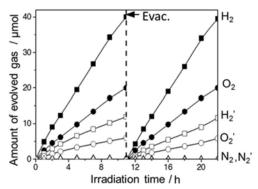


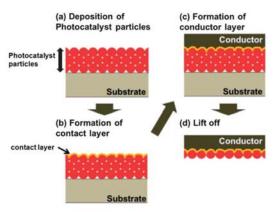
図 2 アモルファスオキシ水酸化物層で修飾 した LaMg_{1/3}Ta_{2/3}O₂N を用いた水の全分解反 応の経時変化。●および■はλ≥300 nm の光 照射時、○および□はλ≥420 nm の光照射時。

(2) 二段階励起型光触媒シートの開発

二段階励起型水分解系は、水素生成と酸素 生成とをそれぞれ異なる光触媒上で行い、余 剰の光励起キャリアをレドックス対等を介 して輸送する系である。水素生成用光触媒で は水を酸化できなくても還元体を酸化でき れば系を構築できるため、適用可能な光触媒 材料系が広がるという利点がある。

本課題では La および Rh を添加した SrTiO₃(SrTiO₃:La,Rh)を開発し、水素生成用 光触媒として機能することを見出した。さらに本課題で別途、微粒子光触媒の異方的修飾 法として開発した粒子転写法を利用することによって、酸素生成用光触媒と組合せた光触媒シートの構築を行った。

粒子転写法の概要を図3に示す。まず平坦 基板上に光触媒微粒子を堆積させた後、その 上にスパッタ法や蒸着法を用いてコンタク ト層となる金属層を形成する。さらに導体層 を形成した後に基板を剥離し、最後に余剰な 粒子を超音波印加等を用いて除去すること によって、金属層と良好な接触を有する光触 媒微粒子のみを残すことができる。本手法に よって、光触媒微粒子は一部分のみが金属層 と接する構造となる。また、コンタクト層に は任意の金属種を選択できるため、良好な界



面を形成でき、光励起キャリアの分離を促進 できると期待される。

図3 粒子転写法の概要

SrTiO3:La.Rh を水素生成用光触媒、Mo を 添加した BiVO₄ (BiVO₄:Mo)を酸素生成用光 触媒とし、粒子転写法を用いて2種の光触媒 微粒子を Au 上に固定化した二段階励起型光 触媒シートによる水分解系の構築を行った。 光触媒シートを用いた水分解は定常的に進 行し、微粒子懸濁系と比較して数倍の気体生 成速度が得られた。Au 層を形成しない場合 には懸濁系よりも活性は低下し、また、水素 生成用光触媒のみ、あるいは酸素生成用光触 媒のみを Au 層に固定した場合には水分解反 応は進行しないことから、Au 層を介しての 電荷輸送が効率的に進行したものと考えら れる。また、懸濁系では粒子間接触を起こす 必要があるため、水分解活性は pH に強く依 存するのに対して、この光触媒シートでは水 分解活性はほとんど pH に依存せず、純水中 でも高効率に水分解反応が進行することが わかった。

さらに、適切な熱処理および表面修飾、反応条件等を検討することによって、水分解活性は飛躍的に向上した。図4に水分解反応の経時変化、図5に反応中の写真を示す。光触媒シートを用いた水分解反応において波長419 nmでの量子収率33%、太陽光エネルで変換効率1.1%を達成するに至った。この量子効率は二段階励起型水分解系において世界最高値である。また、印刷法等を用いても光触媒シートの作製が可能であることを確認しており、光触媒シートを用いた水分解系の構築は、実用的な大規模展開の可能性を充分に有していると期待される。

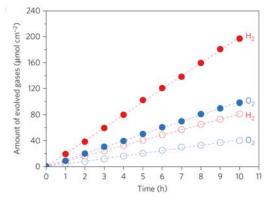


図 4 SrTiO₃:La,Rh と BiVO₄:Mo とを用いた 光触媒シートによる水分解反応の経時変化。 ○は反応条件 288 K、5 kPa、●は反応条件 331 K、10 kPa。光源は擬似太陽光。

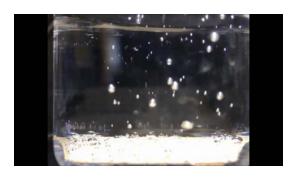


図5 光触媒シートを用いた水分解反応

(3) ナノ構造を有する高活性水分解用光アノードの開発

 Ta_3N_5 は波長 600 nm までの光を利用可能な水分解用光触媒として有望な材料の一つであり、また、光電気化学的水分解における酸素生成用光アノードとしても期待がもたれる。本課題では、ナノロッド状の Ta_3N_5 を作製し、さらに Ba 添加を行うことで、太陽光エネルギー変換効率 1.5%を達成した。

Ta 箔上の陽極酸化アルミナをテンプレートとして作製した Ta_2O_5 ナノロッドをアンモニア気流下で加熱することによって、図 6 に示すような Ta_3N_5 ナノロッドを作製した。太さ約 60 nm、長さ約 600 nm の Ta_3N_5 ナノロッドが密に作製できたことがわかる。また Ta_3 を添加した後でも、同様のナノ構造を保っていることも確認された。

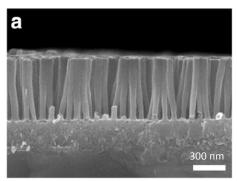


図 6 Ta₃N₅ナノロッドの断面 SEM 像

Co-Pi で表面修飾した後、擬似太陽光照射下での光電気化学特性を図 7 に示す。Ba を添加することによって、光電流値が増加しただけではなく、光電流の立ち上がりが約 0.05~V 低電位側にシフトしたことがわかる。Ba 添加によって、 Ta_3N_5 ナノロッド/Ta 基板界面における導電性向上、フラットバンドポテンシャルのシフト、ナノロッド中のキャリア電子密度の増加、の 3 点が光電気化学特性向上に寄与したと考えられる。最大の太陽光エネルギー変換効率は、論文発表時点で光アノードに関して報告されていた値の 3 倍以上の値であり、世界最高のものであった。

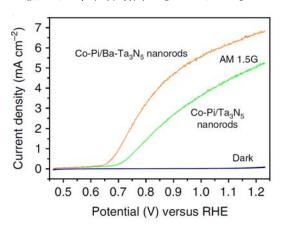


図7 Ta₃N₅ナノロッドの光電気化学特性

(4) 高活性光触媒の調製とそのキャリアダイナミクス評価

SrTiO₃ は紫外光にしか応答しないものの、水分解用光触媒として長年研究されてきた材料であるが、未解明の部分も多い。

本課題ではフラックス法を用いて、SrTiO3 粒子の形状および Al 添加量の制御を行うことで、水分解活性が大幅に向上し、波長360 nm における量子収率 30%超を達成した。さらにキャリアダイナミクス評価を行うことで、欠陥が大幅に低減し、深い欠陥準位にトラップされたキャリアが減少し、浅いトラップ準位のキャリアが増加していることが明らかとなった。

 $SrCl_2$ を フ ラ ッ ク ス と し て 用 い 、 $SrCl_2/SrTiO_3$ を変化させて $SrTiO_3$ を調製した。未処理の場合には粒子形状は不定形であるのに対して、フラックス量を増やすにつれて、立方体形状の粒子が得られることがわかった。また、フラックス処理によって、水分解活性は 100 倍以上に向上した。

図8にキャリアダイナミクス評価の結果を示す。フラックス処理を行うことによって、浅いトラップ準位に帰属される2500 cm⁻¹の吸収が増加する一方で、深いトラップ準位に帰属される11000 cm⁻¹の吸収が減少すること、および、浅いトラップ準位のキャリアの寿命が長寿命化していることがわかった。フラックス処理を行うことによって、欠陥が低減し、寿命の長い浅いトラップ準位のキャリ

ア数が増加したことが、水分解活性の向上に 寄与したものと考えられる。

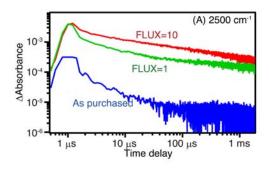


図 8 SrCl₂/SrTiO₃ を変化させて調製した SrTiO₃ の過渡吸収の変化。

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96件)

- ① Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, M. Zhong, C. Wang, Z. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Li, I. D. Sharp, A. Kudo, T. Yamada, <u>K. Domen</u>, "Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%", Nature Mater., 2016, 15, 611-615. 查 読有, 10.1038/nmat4589
- ② C. Pan, T. Takata, <u>K. Domen</u>, "Overall Photoelectrochemical Water Splitting using Tandem Cell under Simulated Sunlight", Chem. Eur. J., 2016, 22, 1854-1862. 查 読 有 , 10.1002/chem.201504376
- ③ Y. Ham, T. Hisatomi, Y. Goto, Y. Moriya, Y. Sakata, A. Yamakata, J. Kubota, K. Domen, "Flux-mediated doping of SrTiO₃ photocatalysts for efficient overall water splitting", J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 3027-3033. 查読有, 10.1039/c5ta04843e
- ④ Y. Goto, J. Seo, K. Kumamoto, T. Hisatomi, Y. Mizuguchi, Y. Kamihara, M. Katayama, T. Minegishi, <u>K. Domen</u>, "Crystal Structure, Electronic Structure, and Photocatalytic Activity of Oxysulfides: La₂Ta₂ZrS₂O₈, La₂Ta₂TiS₂O₈, and La₂Nb₂TiS₂O₈", Inorg. Chem., 2016, 55, 3674-3679. 查読有, 10.1021/acs.inorgchem.6b00247
- Y. Sakata, Y. Miyoshi, T. Maeda, K. Ishikiriyama, Y. Yamazaki, H. Imamura, Y. Ham, T. Hisatomi, J. Kubota, A. Yamakata, K. Domen, Photocatalytic property of metal ion

- added $SrTiO_3$ to Overall H_2O splitting", Appl. Catal. A, 2016, 521, 227-232. 查読有, 10.1016/j.apcata.2015.12.013
- 6 A. Yamakata, H. Yeilin, M. Kawaguchi, T. Hisatomi, J. Kubota, Y. Sakata, K. Domen, "Morphology-sensitive trapping states of photogenerated charge carriers on SrTiO₃ particles studied by time-resolved visible to Mid-IR absorption spectroscopy: The effects of molten salt flux treatments", J. Photochem. Photobio. A, 2015, 313, 168-175. 查 読 有 , 10.1016/j.jphotochem.2015.05.016
- ⑦ J. Seo, T. Takata, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, N. Shibata, T. Minegishi, <u>K. Domen</u>, "Mg-Zr co-substituted Ta3N5 Photoanode for Lower-Onset-Potential Solar-Driven Photoelectrochemical Water Splitting", J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 12780-12783. 查読有, 10.1021/jacs.5b08329
- 图 T. Takata, C. Pan, M. Nakabayashi, N. Shibata, K. Domen, "Fabrication of a Core-Shell-Type Photocatalyst via Photodeposition of Group IV and V Transition Metal Oxyhydroxides: An Effective Surface Modification Method for Overall Water Splitting", J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 9627-9637. 查 読有, 10.1021/jacs.5b04107
- ⑨ C. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, <u>K. Domen</u>, "A Complex Perovskite-Type Oxynitride: The First Photocatalyst for Water Splitting Operable at up to 600 nm", Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 2955-2959. 查 読 有 , 10.1002/anie.201410961
- ① Q. Wang, T. Hisatomi, S. S. K. Ma, Y. Li, K. Domen, "Core/Shell Structured La- and Rh-codoped SrTiO3 as a Hydrogen Evolution Photocatalyst in Z-scheme Overall Water Splitting under Visible Light Irradiation", Chem. Mater., 2014, 26, 4144-4150. 查読有, 10.1021/cm5011983
- M. Matsukawa, R. Ishikawa, T. Hisatomi, Y. Moriya, N. Shibata, J. Kubota, Y. Ikuhara, <u>K. Domen</u>, "Enhancing Photocatalytic Activity of LaTiO₂N by Removal of Surface Reconstruction Layer", Nano Lett., 2014, 14, 1038-1041. 查読有, 10.1021/nl404688h
- 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., 2013, 4, 3566 (7p). 查読有, 10.1038/ncomms3566
- ① D. Wang, T. Hisatomi, T. Takata, C. Pan, M. Katayama, J. Kubota, <u>K. Domen</u>, "Core/Shell Photocatalyst with Spatially Separated Co-Catalysts for Efficient Reduction and Oxidation of Water", Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 11252-11256. 查読有, 10.1002/anie.201303693
- ① T. Minegishi, N. Nishimura, J. Kubota, K. Domen, "Photoelectrochemical properties of LaTiO2N electrodes prepared by particle transfer for sunlightdrivenwater splitting", Chem. Sci., 2013, 4, 1120-1124. 查読有, 10.1039/c2sc21845c
- (5) Y. Li, T. Takata, D. Cha, K. Takanabe, T. Minegishi, J. Kubota, <u>K. Domen</u>, "Vertically Aligned Ta₃N₅ Nanorod Arrays for Solar-Driven Photoelectrochemical Water Splitting", Adv. Mater., 2013, 25, 125-131. 查読有, 10.1002/adma.201202582
- M. Moriya, T. Minegishi, H. Kumagai, M. Katayama, J. Kubota, <u>K. Domen</u>, "Stable Hydrogen Evolution from CdS Modified CuGaSe₂ Photoelectrode under Visible Light Irradiation", J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 3733-3755. 查 読有, 10.1021/ja312653y
- H. Noguchi, K. Taneda, H. Naohara, K. Uosaki, "Humidity Dependent Structure of Water at the Interfaces Between Perfluorosulfonated Ionomer Thin film and Pt and HOPG Studied Sum Frequency Generation Spectroscopy", Electrochem. Commun., 2013, 27, 5-8. 査 有 10.1016/j.elecom.2012.10.041
- ® S. S. K. Ma, T. Hisatomi, K. Maeda, Y. Moriya, <u>K. Domen</u>, "Enhanced Water Oxidation on Ta₃N₅ Photocatalysts by Modification with Alkaline Metal Salts", J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 19993-19996. 查 読 有 , 10.1021/ja3095747
- F. Zhang, A. Yamakata, K. Maeda, Y. Moriya, T. Takata, J. Kubota, K. Teshima, S. Oishi, K. Domen, "Cobalt-Modified Porous Single Crystalline LaTiO₂N for Highly Oxidation Efficient Water under Visible Light", J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 8348-8351. 查読有, 10.1021/ja301726c

[学会発表] (計 405件)

- ① <u>K. Domen</u>, "Photocatalyst sheets based on non-oxide particulate semiconductors", The 251st ACS National Meeting & Exposition, San Diego (U.S.A), 2016.3.13. (招待講演)
- ② <u>K. Domen</u>, "Water splitting on some photocataytic materials", 1st International Solar Fuels Conference, Uppsala (Sweden), 2015.4.30. (招待講演)
- ③ <u>K. Domen</u>, "La-Ti Oxysulfides as Photocatalysts and Photoelectrodes", 2013 MRS Fall Meeting, Boston (USA), 2013.12.3. (招待講演)
- ④ <u>K. Domen</u>, "Water splitting on heterogeneous photocatalysts", 15th International Congress on Catalysis 2012, Munich (Germany), 2012.07.02. (招待講演)

[図書] (計2件)

① 山方 啓(共著), "触媒の設計・反応制御 事例集-高活性、長寿命、低コスト化の実現-第8節 赤外分光法を用いた光触媒・光電極反応の解析", (株)技術情報協会, 2013年, 9ページ.

[その他]

ホームページ等

http://www.domen.t.u-tokyo.ac.jp/index/ind ex framepage.html

6. 研究組織

(1)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 研究者番号: 10155624

(2)研究分担者

魚崎 浩平(UOSAKI, Kohei) 物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク トニクス拠点・ナノグリーン分野コーディ

ネータ

研究者番号: 20133697

山方 啓 (YAMAKATA, Akira) 豊田工業大学・大学院工学研究科・准教授 研究者番号:60321915

酒多 喜久 (SAKATA, Yoshihisa) 山口大学・大学院理工学研究科・教授 研究者番号: 40211263

(3)連携研究者

吉信 淳 (YOSHINOBU, Jun) 東京大学・物性研究所・教授 研究者番号:50202403