

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709078

研究課題名(和文)複合金属酸化物ナノ粒子/半導体コンポジットの光化学的合成と光触媒としての応用

研究課題名(英文) Photochemical synthesis of composites consisting of multi-component mixed oxides and semiconductors and their application in photocatalysis

研究代表者

前田 和彦 (Maeda, Kazuhiko)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：40549234

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,500,000円

研究成果の概要(和文)：Crを含む複合酸化物ナノ粒子は、光触媒による水分解反応の助触媒として注目されている。チタン酸ストロンチウムを半導体光触媒として、Crとの同時光析出を可能とする遷移金属種を探索した結果、新たにAuやPdなどでもCrとの同時析出法が可能なることを見出した。Au/Cr及びPd/Crナノ粒子は、水素生成の促進剤となることがわかった。さらにPd/Cr系について詳細な検討を行い、Cr前駆体濃度などの調製条件を変えた場合のPd/Crナノ粒子の電子状態、形態の変化と、その結果としてもたらされる水素生成の助触媒能との関係を明らかとした。また、Pd/Crナノ粒子が光析出するメカニズムを種々の実験結果から考察した。

研究成果の概要(英文)：Metal species that can be photodeposited with Cr on the surface of strontium titanate powder were explored. As a result, it was found that Au and Pd fit the bill, and worked as cocatalysts for hydrogen evolution in photocatalytic overall water splitting when mixed with Cr species. Detailed investigations on the Pd/Cr system indicated that the photocatalytic activity for overall water splitting depended strongly on the structure and electronic state of the Pd/Cr multicomponent cocatalyst. The mechanism by which the Pd/Cr nanoparticles were formed was also discussed on the basis of experimental results.

研究分野：光触媒

キーワード：光触媒 助触媒 水の分解 水素製造 人工光合成 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

金属イオンを含む水溶液中に半導体粉末を懸濁させ、無酸素下で光照射して半導体を励起状態にする。ここで、半導体の伝導帯下端が金属イオンの還元電位よりも負側にあると、半導体に生じた電子によって金属イオンが還元され、金属ナノ粒子として半導体表面に析出する(図1)。このような光化学的析出法(以下、光析出と記す)は1980年頃から研究され、金属ナノ粒子の還元的析出に関しては単一金属成分の系を中心に多くの研究例がある。その一方で、2種の金属成分を含む酸化物や異種接合酸化物ナノ粒子の光化学的析出に関する研究は世界的に見てもほとんど例がない。

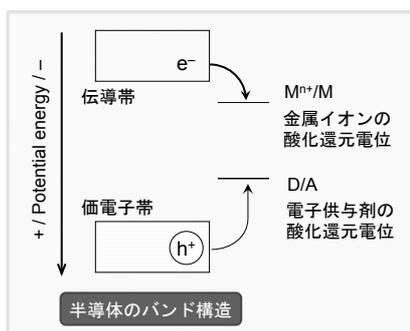


図1. 半導体表面上での金属イオンの光還元

このようなナノ粒子/半導体コンポジットは、水素あるいは酸素生成の光触媒としての応用の観点からも注目されている。例えば申請者の先行研究で明らかになった特筆すべき事実は、Cr酸化物単独、あるいは遷移金属酸化物単独では水素生成能が乏しいにもかかわらず、両者を複合化することで著しい性能の向上がもたらされることである(K. Maeda et al., *Nature* 2006; *J. Catal.* 2006)。このように、二種以上の金属元素を複合化することで、これまでない機能の発現や性能向上がもたらされる可能性があるが、光化学的手法で調製したナノ粒子に関してはその手法の新規性ゆえに、応用面に関する知見がほとんど得られていない。

2. 研究の目的

本研究では、半導体粉末上に2種の金属成分からなる酸化物あるいは異種接合酸化物ナノ粒子を光化学的に析出させたコンポジットを調製し、未解明となっている下記の項目を明らかにすることを目的とした。

- (1) 光析出法によって複合化が可能な金属酸化物ナノ粒子ライブラリーの充実を図る。特に、先行研究で明らかとなっているRhとCr以外で、光析出法による複合化が可能な金属の組み合わせを見つけ出す。
- (2) 調製したナノ粒子/半導体コンポジットの水素/酸素生成光触媒活性を調査する。その活性試験の結果を金属の種類、ナノ粒子のサイズ、形状、酸化状態などをパ

ラメータとして比較し、材料の構造と光触媒活性との相関を明らかにする。

- (3) 走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いて、調製したコンポジット試料の電荷分離状態を光照射下において直接観察し、電荷分離状態と光触媒活性との相関を明らかにする。

3. 研究の方法

半導体光触媒(TiO₂、SrTiO₃など)上に種々の金属種を光析出させ、得られたコンポジット材料の特性は、粉末X線回折法、紫外可視拡散反射分光法、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、X線光電子分光法、X線吸収分光法、エネルギー分散型X線分光法などで調べた。

光触媒反応は、調製したコンポジット材料を純水または電子ドナー(あるいはアクセプター)を含んだ水溶液中に分散させ、系内の空気を除去したのち、300 Wキセノンランプを光源として光照射することで行った。反応中の液相の温度は室温に保ち、照射光の波長は色ガラスフィルターで制御した。生成したガスの定性定量には、ガスクロマトグラフを用いた。

4. 研究成果

- (1) 同時光析出法による新規水分解助触媒の創出

水の完全分解に活性を示すSrTiO₃光触媒上に、種々の金属種を光析出させた試料を調製した。当グループでは、以前にRhとCrを組み合わせた助触媒を種々の半導体光触媒上へ同時析出法によって担持させることに成功している(科研費・特別研究員奨励費の成果: K. Maeda et al., *J. Mater. Chem.* 2008; *Energy Environ. Sci.* 2010)。

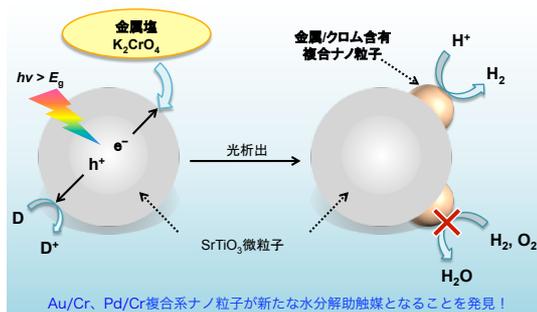


図2. 同時光析出法によるCr含有複合金属ナノ粒子の合成と水の分解反応への応用

本研究ではSrTiO₃を半導体光触媒として、Crとの同時光析出を可能とする遷移金属種の集中的探索を行った。その結果、新たにAuやPdなどでもCrとの同時析出法が可能なることを見出した。さらには、水分解活性や助触媒を構成する金属の電子状態や形態が、助触媒作成時におけるCr前駆体の濃度によって異なることも明らかにした。AuあるいはPdを担持したSrTiO₃は水分解にほとんど

活性を示さなかった。しかし、Au-Cr あるいは Pd-Cr 種を助触媒として担持した SrTiO₃ は水分解に活性となった (図 2)。特に、Pd-Cr 種に関しては、従来知られている逐次光析出を用いて合成した Pd/Cr₂O₃ コアシェル型ナノ粒子助触媒よりも高い活性を与えることがわかった。さらに種々の反応検討の結果から、得られた複合ナノ粒子が水の完全分解中に起こる逆反応に不活性となることも明らかとした (論文 9)。

このように、Rh/Cr 複合系に次いで新たに Au/Cr、Pd/Cr 複合系ナノ粒子が同時光析出法によって調製でき、光触媒水分解に有効な助触媒となることを新たに見出した。これらの新規複合ナノ粒子は水素生成を促進する助触媒であるが、同様な同時光析出法を用いてさらなる検討を進めたところ、Fe/Cr 複合ナノ粒子が水の酸化反応を促進する助触媒となることを発見した (図 3)。Fe あるいは Cr 単独では水の酸化の促進効果は得られず、Fe/Cr がひとつの粒子内において原子レベルで混ざり合うことによって機能が発現すること、そしてこのような複合体が光析出法を用いることでのみ得られることを明らかとした (論文 10)。

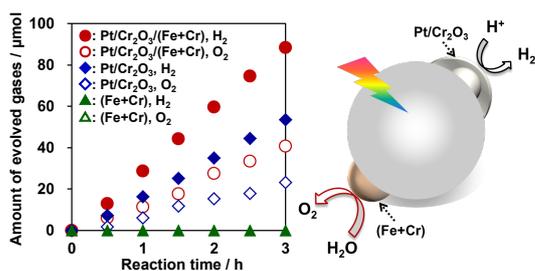


図 3. SrTiO₃ 光触媒による水分解に対する Fe/Cr ナノ粒子の助触媒効果。

(2) ルチル型 TiO₂ を光触媒とした水の分解

本研究の目的(3)に記した SPM による観察実験は前例も少ないため、物性値などがよく知られている試料がモデルとして望ましいと考え、単純組成の金属酸化物を新たに探索した。その結果、n 型半導体であるルチル型 TiO₂ 粉末に Pt ナノ粒子を光析出法で少量添加すると、400 nm 以下の紫外光を吸収して水を水素と酸素に分解する光触媒として働くことを新たな知見として見出した (図 4)。これまでアナターズ型 TiO₂ の水分解光触媒能は知られていたが、ルチル型が水分解に活性を示すことを明らかにしたのはこれがはじめてである (論文 1)。

また、Pt 以外の金属担持効果について検討を進め、水の完全分解活性との相関を明らかとした。結果として、適量の Pt ナノ粒子を高分散担持することが高活性化に繋がると結論した (論文 3)。現在、このような種々の金属を担持したルチル型 TiO₂ を用いて、SPM による表面電位測定を進めている。

ルチル型酸化チタンを光触媒とした水の完全分解反応

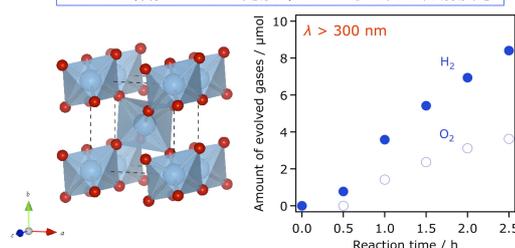


図 4. ルチル型 TiO₂ による水の完全分解反応

(3) ルチル型 TiO₂ の水分解活性支配因子の解明

ルチル型 TiO₂ が水分解に活性を示すことが明らかとなったことで、それまで未解明となっていた水分解活性-格子欠陥密度の相関を調べることが可能となった。光触媒反応は、光励起によって生成した電子とホールが再結合せずに光触媒表面へと拡散し、酸化還元反応を行ってはじめて達成される。これまで、格子欠陥は電子とホールの再結合中心となって活性を低下させると認識されていたが、その定量的評価はなされていなかった。

本検討においては、種々のルチル型 TiO₂ を調製し、水の完全分解反応、及びメタノール水溶液からの水素生成反応を行った。各種ルチル試料は、試薬会社等から入手可能なものを 1273 K(2 h)空気中で焼成することで得た。光触媒反応に際しては、Pt を 0.1 wt% 担持したものを使用した。

表 1 に、種々のルチル型 TiO₂ 粉末を用いた光触媒反応の結果をまとめた。水の分解反応の速度と比表面積には明確な相関は見られなかった。このような反応活性の差異が各試料中に存在する格子欠陥密度に影響していると考え、光音響分光法(PAS)で定常光照射下における Ti³⁺種の定量を行った。PAS は、光吸収によって生じた励起種が失活する際に放出する熱を、雰囲気物質の熱膨張によって生じた圧力変化(音波)として検出する手法であり、測定は横野教授、村上准教授(九州工業大学)との共同研究として実施した。表 1 に示すように、各試料中の Ti³⁺密度は 10~20 μmol g⁻¹程度と見積もられたが、水の完全分解反応の速度との間に明確な相関は見られなかった。

ルチル型 TiO₂ の光触媒活性をさらに詳しく調べるため、メタノール水溶液からの水素生成反応も行った。ルチル型 TiO₂ で水の分解が達成される最大の理由は、ルチル表面が酸素との反応性に乏しいこと、つまりは水分解の逆反応速度が遅いことである。メタノールを電子供与剤として用いた場合、水の酸化は熱力学的に起こらなくなり、酸素の影響を排除して水素生成活性を評価することができる。興味深いことに、水の完全分解反応には全く活性を示さなかった JRC-TIO-6 でも、メタノール水溶液からは比較的高い速度で水素の生成が観測された。しかし、水の完全分解の速度と同様に、メタノール水溶液からの

表 1. ルチル型 TiO₂ の比表面積、水の完全分解活性、水素生成活性 (> 350 nm)

Entry	Sample name	Specific surface area / m ² g ⁻¹	Water-splitting rate / μmol h ⁻¹		H ₂ evolution rate ^b / μmol h ⁻¹	Ti ³⁺ density / μmol g ⁻¹
			H ₂	O ₂		
1	Aldrich	1.3	23.5	10.2	55.9	9
2	HT0210	1.4	34.4	14.7	103.3	13
3	JRC-TIO-6	2.3	0	0	71.8	18
4	Kanto	3.4	8.8	3.6	15.2	11
5	Wako	3.5	5.9	2.6	24.8	8

^a 反応条件: 触媒量, 100 mg (0.1 wt % Pt 担持); 純水, 100 mL; Xe ランプ (300 W). ^b 10 vol.% メタノール水溶液.

水素生成速度についても、Ti³⁺密度との間には相関は見られなかった。

酸化反応に関する更なる知見を得るため、ルチル型 TiO₂ 粉末(HT0210 及び JRC-TIO-6)を塗布して作成した薄膜試料をアノード材料とした光電気化学セルを構築し、水及びメタノールの酸化挙動を調べた。アノード光電流の立ち上がりは JRC-TIO-6 でよりプラス側となっており、この試料が酸素生成反応に悪影響を及ぼす表面トラップ準位をより多く含んでいることを強く示唆している。メタノールを添加した場合、光電流密度は一桁大きくなり、低電位側での差異もほとんど見られなくなった。この結果から、メタノールの酸化はどちらの試料でも効率良く進行することが示された。このことは、メタノール存在下でのこれらの試料の水素生成活性が同等であるという結果(表 1)からも説明できる。

以上の結果から、ルチル型 TiO₂ による水の完全分解反応の活性は Ti³⁺密度の影響をほとんど受けず、水の酸化反応の効率によって支配されていること、そして水の酸化反応に影響を与えるのは Ti³⁺以外の(PAS で定量できていない)欠陥構造であることが示唆された(論文 4)。

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 11 件・全て査読有)

- (1) K. Maeda, Direct splitting of pure water into hydrogen and oxygen using rutile titania powder as a photocatalyst. *Chemical Communications* **2013**, 49 (75), 8404–8406.
- (2) K. Maeda, Rhodium-Doped Barium Titanate Perovskite as a Stable p-type Semiconductor Photocatalyst for Hydrogen Evolution under Visible Light. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6 (3), 2167–2173.
- (3) K. Maeda, Photocatalytic properties of rutile TiO₂ powder for overall water splitting. *Catalysis Science & Technology* **2014**, 4 (7), 1949–1953.
- (4) K. Maeda, N. Murakami, T. Ohno, Dependence of Activity of Rutile Titanium(IV) Oxide Powder for Photocatalytic Overall Water Splitting on

Structural Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 118 (17), 9093–9100.

- (5) K. Maeda, Effects of the Physicochemical Properties of Rutile Titania Powder on Photocatalytic Water Oxidation. *ACS Catalysis* **2014**, 4 (6), 1632–1636.
- (6) K. Maeda, Highly Efficient Water Oxidation on Rutile Titanium(IV) Oxide Powder in the Presence of Iodate Ions as Reversible Electron Acceptors. *Chemistry Letters* **2014**, 43 (8), 1287–1288.
- (7) K. Maeda, Facile Preparation of Rutile Titania Photoanode for Solar-Driven Water Oxidation Workable under Mild Conditions. *Chemistry Letters* **2015**, 44 (7), 931–933.
- (8) S. Nishioka, K. Maeda, Hydrothermal synthesis of rhodium-doped barium titanate nanocrystals for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light. *RSC Advances* **2015**, 5 (121), 100123–100128.
- (9) T. Kanazawa, K. Maeda, Light-Induced Synthesis of Heterojunctioned Nanoparticles on a Semiconductor as Durable Cocatalysts for Hydrogen Evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (11), 7165–7172.
- (10) T. Kanazawa, D. Lu, K. Maeda, Photochemical Synthesis of Fe(III)-Cr(III) Mixed Oxide Nanoparticles on Strontium Titanate Powder and Their Application as Water Oxidation Cocatalysts. *Chemistry Letters* **2016**, in press. DOI: 10.1246/cl.160428
- (11) K. Maeda, K. Domen, Development of Novel Photocatalyst and Cocatalyst Materials for Water Splitting under Visible Light. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2016**, in press. DOI: 10.1246/bcsj.20150441

[学会発表] (計 27 件)
招待講演

- (1) K. Maeda, Semiconductor photocatalysts for visible-light water splitting: Structure and reaction mechanism. 平成 25 年度 日本分光学会年次講演会 国際シンポジウム「分

- 光学の太陽電池・天然／人工光合成への応用」(November 20, 2013, Osaka University, Japan).
- (2) K. Maeda, Visible-Light water splitting using modified oxynitride photocatalysts⁷. The 8th international conference on processing & manufacturing of advanced materials (December 4, 2013, Las Vegas, USA).
- (3) 前田 和彦, 表面ナノ構造を制御した半導体光触媒による水の可視光完全分解. 第 31 回無機材料に関する最近の研究成果発表会 - 材料研究に新しい風を - (2014 年 1 月 27 日, 東海大学校友会館).
- (4) K. Maeda, Solar-driven water splitting by modified semiconductor photocatalysts. EMN Spring Meeting 2014 (February 28, 2014, Las Vegas, USA).
- (5) 前田 和彦, 水の可視光分解のための新規光触媒及び助触媒材料の開発. 近畿大学理工学部古南研究室 表面設計化学セミナー (2014 年 3 月 7 日, 近畿大学).
- (6) 前田 和彦, 水の可視光分解のための新規光触媒及び助触媒材料の開発. 日本化学会第 94 春季年会 進歩賞受賞講演 (2014 年 3 月 29 日, 名古屋大学東山キャンパス).
- (7) 前田 和彦, 光触媒が教えてくれた研究の楽しさと難しさ. 触媒学会若手会 第 25 回フレッシュマンゼミナール (2014 年 5 月 10 日, 東京工業大学大岡山キャンパス 70 周年記念講演).
- (8) K. Maeda, Visible-light water splitting and CO₂ reduction by modified semiconductor photocatalysts. TOCAT7 KYOTO2014 (June 5, 2014, Kyoto, Japan).
- (9) K. Maeda, Water Splitting and CO₂ Fixation over Modified Semiconductor Photocatalysts under Visible Light. The 4th International Symposium on Solar Fuels and Solar Cells (October 24, 2014, Dalian Institute of Chemical Physics, China).
- (10) K. Maeda, Development of New Semiconductor Photocatalysts for Light-to-Chemical Energy Conversion. Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Seminar (October 25, 2014, Fuzhou University, China).
- (11) K. Maeda, Semiconductor Photocatalysts for Water Splitting and CO₂ Fixation. The International Conference on Electronic Materials and Nanotechnology for Green Environment 2014 (November 18, 2014, Ramada Plaza, Jeju, Korea).
- (12) K. Maeda, Photocatalytic Water Splitting and CO₂ Fixation over Surface-Modified Semiconductors under Visible Light. 249th ACS National Meeting (March 24, 2015, Colorado Convention Center, Denver, USA).
- (13) 前田 和彦, 表面修飾型光触媒による可視光水分解と二酸化炭素固定化反応. 日本化学会第 94 春季年会 (2015 年 3 月 27 日, 日本大学船橋キャンパス).
- (14) K. Maeda, Design of new heterogeneous photocatalysts for solar-to-fuel conversion. Prof. Pingwu Du's group special seminar (May 15, 2015, University of Science and Technology, China).
- (15) K. Maeda, Water splitting and CO₂ reduction using modified semiconductor photocatalysts. 11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (June 18, 2015, Hyatt Regency Vancouver, Vancouver, Canada).
- (16) 前田 和彦, 太陽光エネルギー変換を指向した非酸化物系光触媒の開発. 日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム (2015 年 9 月 17 日, 富山大学五福キャンパス).
- (17) K. Maeda, Development of New Photocatalysts for Solar-to-Fuel Conversion. 228th Electrochemical Society (ECS) Meeting (October 14, 2015, Phoenix Convention Center, USA).
- (18) K. Maeda, Heterogeneous photocatalysis: New ideas and methodologies toward efficient water splitting. The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) (December 19, 2015, Hyatt Regency Waikiki, USA).
- (19) K. Maeda, Visible-Light-Driven Water Splitting and Carbon Dioxide Fixation by Surface Modified Semiconductor Photocatalysts. Prof. Hua Zhang's group special seminar (February 25, 2016, Nanyang Technological University, Singapore).
- 口頭発表
- (20) 金澤 知器, 石谷 治, 前田 和彦, 光触媒による水分解を目指した同時光析出法を基盤とする複合助触媒の開発. 日本化学会第 95 春季年年会 (2015 年 3 月 28 日, 日本大学船橋キャンパス).
- (21) 金澤 知器, 石谷 治, 前田 和彦, 同時光析出法で調製した Pd-Cr 系ナノ粒子の水分解反応に対する助触媒効果. 第 116 回触媒討論会 (2015 年 9 月 16 日, 三重大学).
- (22) 金澤 知器, 石谷 治, 前田 和彦, 同時光析出法を用いた水の酸化助触媒の開発. 日本化学会第 96 春季年年会 (2016 年 3 月 24 日, 同志社大学京田辺キャンパス).
- ポスター発表
- (23) 前田 和彦, ルチル型酸化チタン粉末を光触媒とした水の完全分解反応. 2013 年光化学討論会 (2013 年 9 月 13 日, 愛媛大学).
- (24) 前田 和彦, ルチル型酸化チタン粉末上

- での純水の光分解反応. 第 113 回触媒討論会 (2014 年 3 月 26 日, ロワジュールホテル豊橋).
- (25) 前田 和彦, 村上 直也, 横野 照尚, 水の完全分解に活性なルチル型酸化チタン光触媒における格子欠陥密度と活性の相関. 第 114 回触媒討論会 (2014 年 9 月 26 日, 広島大学).
- (26) 金澤 知器, 石谷 治, 前田 和彦, 同時光析出法で調製した複合系ナノ粒子の水分解反応に対する助触媒効果. 第 34 回光が関わるシンポジウム (2015 年 6 月 19 日, 東京工業大学大岡山キャンパス)
- (27) 金澤 知器, 石谷 治, 前田 和彦, 光析出法による Fe-Cr 複合酸化物ナノ粒子の調製と水分解助触媒への応用. 新学術域領域「人工光合成」第 4 回公開シンポジウム (2016 年 1 月 30 日, 東京理科大学 葛飾キャンパス)

〔図書〕 (計 3 件)

- (1) 前田 和彦, 12 章 人工光合成を目指した半導体光触媒の開発” 複合系の光機能研究会選書 2『人工光合成 - 光エネルギーによる物質変換の化学』 三共出版 2015, 総ページ数: 341 (担当ページ: 235-259)
- (2) K. Maeda, Part IV: Photocatalytic Approach for CO₂ Fixation. Springer, *Solar to Chemical Energy Conversion - Theory and Application* - 2016, 総ページ数: 489 (担当ページ: 153-171).
- (3) K. Maeda, Chapter 12: New Materials for Water Splitting. RSC Publishing, *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives* 2016, 総ページ数: 436 (担当ページ: 295-317).

〔その他 (受賞)〕 (計 3 件)

- (1) 第 63 回日本化学会進歩賞 (2013 年 12 月 18 日) 「水の可視光分解のための新規光触媒及び助触媒材料の開発」
- (2) JST さきがけ Chemical Conversion of Light Energy Prize 2014 (2014 年 5 月 23 日) 「 Creation of Highly Efficient Water-Splitting Photocatalysts through the Control of Surface Band Structure」
- (3) 平成 28 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞 「太陽光と水から水素を製造する半導体光触媒の研究」 (2016 年 4 月 12 日)

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ishitani/member/kmaeda/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 和彦 (MAEDA KAZUHIKO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授