

# 研究報告書

## 「ナノ構造体の階層的構造制御による光機能性材料の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 伊田 進太郎

### 1. 研究のねらい

太陽光エネルギーを利用して水から水素を得る試みは、クリーンなエネルギー製造技術として期待される分野の一つである。物質の光吸収によって生成する電子やホールは酸化・還元力を利用して水を水素と酸素に分解する方法としては、半導体(光触媒)粒子と水の混合溶液に光を照射する手法や、光電気化学的手法などがある。高効率の光触媒を開発するための材料設計方針としては、高表面積かつ高い結晶性を持つ材料の合成が必要である。その他、再結合や逆反応を防ぐため光酸化・還元サイトを分離することも重要な設計方針の一つである。本研究では、このような材料設計を可能にする材料として二次元の結晶構造を持つナノシートという材料に注目して新しい光エネルギー変換材料の開発を目指した。ナノシートは厚さ 1nm 程度、四方の大きさが数百 nm の広さを持つ表面アモルファス層がない単結晶であるため、光励起したキャリアなどが再結合しにくく、優れた光触媒の開発につながる可能性がある。さらに、異種ナノシート積層構造により pn 接合を作製できれば、接合間に生じた電位勾配を駆動力として光酸化サイトと光還元サイトを空間的に分離できるため、再結合や逆反応を抑えることができる。その他、ナノシートを用いると通常のバルク触媒では難しかった光触媒の活性中心の直接観察や反応場となる表面の結晶構造を具体的に決定することができるため、計算化学を利用することで光触媒反応の経路を分子サイズで精度よく考察できる可能性がある。しかしながら、本研究計画を提案した当初は、可視光を利用できるナノシート光触媒の種類はまだ十分とは言えない状況であった。そのため、本研究では紫外線から可視光までの広い領域に应答する、様々なタイプの半導体ナノシートの作製法を開発し、光エネルギー変換に利用できるナノシートのライブラリを拡大するとともに、開発したナノシートを精密に積層したナノシート pn 接合型光触媒等の開発を目指した。また、ナノシートの形状を活かして、これまで良くわからなかった光触媒の活性中心の直接観察や反応中心の役割等の解明も目的とした。その他、将来的に光触媒の実用化を考慮した場合、触媒の価格は非常に重要であるため、本研究では材料として、豊富かつ安価な鉄やカルシウムを主成分とした光エネルギー変換材料の開発も同時に目指した。

## 2. 研究成果

### (1) 概要

本研究の第一の成果としては、紫外線から可視光までの広い領域に吸収をもつ半導体ナノシートの開発に成功し、二次元ナノ結晶に特徴的な光触媒の設計方針を提案した。例えば、ナノシートの形状を活かせる光触媒として、Rh-ドーピング  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  を開発した。このナノシートの出発層状酸化物である Rh-ドーピング  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  の水の光還元による光触媒的水素生成の活性は非常に低いが、ナノシートへの剥離によりその活性が大きく向上することを見出した(量子効率 65%@300nm)。この結果は単原子ドーピングサイトが光触媒の活性点となっていることを示唆しており、助触媒担持を必要としない新しい水分解光触媒の設計概念を提案した。その他、可視光照射下で水分解に活性を示すシートとして、N-ドーピング  $\text{AE}_2\text{B}_3\text{O}_{10}$  (AE:Ca, Sr Ba, B:Nb, Ta) ナノシートの合成にも成功している。また、p 型と n 型のシートを張り合わせた薄さ 1.7nm のナノシート pn 接合が光エネルギー変換素子として作動することを実証した。これまでナノ半導体を光エネルギー変換に用いる場合、ナノ粒子を接合させても、空乏層を形成するための空間的スペースが無く、接合間で電荷分離をもたらす十分な電位勾配が形成されないため、ナノレベルの pn 接合は光エネルギー変換素子として利用できないという指摘もなされていたが、本研究により少なくとも光触媒反応においてはそのような動作限界膜厚は存在しないことが示された。その他、光機能を発現する中心元素の直接観察にも挑戦した。Rh をチタニウムナノシート内にドーピングすると水分解水素生成の活性が向上する。実際、電子顕微鏡で格子内に Rh がドーピングされていることを確認し、DFT 計算により Rh のドーピング効果を調べたところ Rh サイトでは安定して水が解離することが示された。つまり、助触媒サイトの効果は反応場の提供だけでなく、水の吸着の状態の安定化にも寄与している可能性が示された。半導体表面における水分解の反応過程は複雑であり不明瞭な点が多いが、反応中心がドーピングされたナノシートをモデル構造に用いることで計算の精度が向上すると期待している。その他、鉄やカルシウムを主成分とした  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  と  $\text{TiO}_2$  電極を用いた無バイアス水分解にも成功し、豊かかつ安価な元素を主成分とした材料からも人工光合成システムの開発が可能であること実証した。

### (2) 詳細

#### 2-1. ナノシート光触媒の開発

研究背景: 光触媒粒子内部で励起されたキャリアが反応するためには表面まで移動する必要がある。しかしながら、触媒粒子内に欠陥サイトがあると、励起キャリアは表面へ移動する途中で欠陥サイトに補足されやすい。そのため、触媒の粒径を小さくすることで、表面への移動距離を短くする工夫や、結晶性を高くするなどして格子欠陥を減らすなどの方法が検討されてきた。本研究で注目しているナノシートは厚さ 1nm の単結晶であり、光触媒として非常に理想的な材料であると考えている。また、光触媒の活性を向上させるには助触媒を触媒表面上に担持する必要があり、この担持方法によっても触媒活性に大きな変化が生じる。これは、助触媒が水分解をする活性サイトとして働き、また電荷分離を促進しているためであると考えられる。その他、触媒活性を向上させる別のアプローチとしては、触媒内の電子濃度を制御する(電子濃度を低くする)方法が検討されている。例えば、Zr を Ta サイトにドーピングした  $\text{KTaO}_3$

は、ノドープのものよりも活性が劇的に向上する。これは、Zrドープによってn型半導体である  $\text{KTaO}_3$  中の電子密度(欠陥濃度)が、減少し移動度が向上したためであると考えられる。また、光触媒内に遷移金属をドープすることで電荷密度は変化するが、可視光応答する場合もある。Rhをドープした  $\text{SrTiO}_3$  はRhが不純物準位として生じ、新たな価電子帯が生じる。こうすることで、元々3.2 eVであったバンドギャップが、2.4 eVまで狭まることが報告されている。しかし、これらの遷移金属は一般的に助触媒として働かないことがわかっている。これは、ドープされた遷移金属の多くは表面近傍に存在しておらず、触媒内部に存在しているため、水と接触する機会が無いためである。一方、ナノシートはその薄さから構成原子の多くは表面近傍に存在していることから、ドープをすることで、遷移金属が助触媒としてはたらく可能性がある。そこで、本研究では水素生成側の助触媒として知られている  $\text{RhO}_x$  を結晶中にドープした(Nbサイトにドープ)  $\text{Ca}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Rh}_x\text{O}_{10}$  ナノシートを作製し、光触媒活性がどのように変化するか調査した。また、酸化物ナノシートは紫外線照射下で高活性であることが知られている一方で、可視光に反応するナノシートは殆ど報告されていない。そこで、窒素ドープした層状酸化物を剥離することで、可視光に吸収を持つ酸窒化物ナノシートを作製することを検討した。その他、ナノシート内部の光機能中心となる元素の直接観察等を実施することで、光触媒の反応機構における助触媒の役割について考察した。その結果、下記の5つナノシート光触媒に関する研究で新しい知見を得ることができた。

- 2-1-1. 助触媒担持フリーのナノシート光触媒(Rh-doped  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ )の開発
- 2-1-2. 窒素ドープ酸化物ナノシート光触媒の開発
- 2-1-3. p型半導体ナノシートの開発
- 2-1-4.  $\text{Tb}^{3+}$ -ドープ  $\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  ナノシート光触媒の開発
- 2-1-5. 光触媒中心の直接観察

以下各テーマについて成果を報告する。

### 2-1-1. 助触媒担持フリーのナノシート光触媒(Rh-doped $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ )の開発

Rhドープ  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートはナノシートならではの光触媒特性を示すことを見出した。このナノシートの出発層状酸化物であるRhドープ  $\text{KC}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  の水の光還元による光触媒的水素生成の活性は非常に低いが、ナノシートへの剥離によりその活性が大きく向上することを見出した(図1)。これは表面積が向上した効果ではなく、ドープしたRhが水の光還元反応サイトとして働くことによる寄与が大きい。層状体では多くのドープされたRhは結晶内部に存在するため、水の還元反応に直接関与できないが、剥離が起こると多くのドープサイトが表面に露出し反応に直接関与できる環境になる。このとき、Rhサイトが水の光還元の助触媒のような機能を果たすため活性が向上すると考えられる。実際、Rhをドープしていない  $\text{KC}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  から剥離し

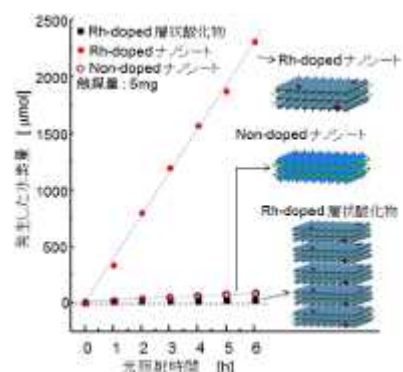


図1. Rh-doped  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  シートの光触媒反応に基づく光水素生成量の時間依存性。

たナノシートでは大きな光触媒活性の向上は得られない。この結果は Rh ドープサイトのよう  
な、単原子ドープサイトが光触媒の活性点となっていることを示唆しており、助触媒担持を必  
要としない新しい水分解光触媒の設計概念になり得る。

### 2-1-2. 窒素ドープ酸化物ナノシートの開発

これまで開発したナノシートは紫外光にのみ応答するため、可視光照射下でも光触媒として機能する窒素ドープ酸化物ナノシートの合成を検討した。窒素ドープ酸化物ナノシートの報告はこれまでに殆どなかったため、まず、ナノシートの出発物質である、窒素ドープ層状酸化物の合成方法を検討した。その結果、層状構造をもつ酸化物である、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  や  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$  をアンモニア気流中、 $800^\circ\text{C}$ で熱処理することで、層状酸窒化物( $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10-x}\text{N}_y$  や  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10-x}\text{N}_y$ )を合成することに成功した。 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10-x}\text{N}_y$  は黒色、 $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10-x}\text{N}_y$  はオレンジ色を示し、作製した層状化合物中の窒素量を HNO 分析装置で確認すると窒素量は酸素量に対して 2~3%であった。窒素含有量は一般的な酸窒化物と比較して少なく、窒素ドープされた層状酸化物であると考えられることもできる。また、窒化処理後の X 線回折パターンは出発の層状酸化物と同じであり、この窒化反応は構造変化を伴わないことが明らかとなった。また、窒化処理前後の層状酸化物結晶の SEM 観察により、処理前後で結晶形状が変化していないことも確認している。図 2 は作製した分散溶液、原子間力顕微鏡像と高さ断面プロファイルであり、目的とするタンタル系酸窒化物ナノシートを合成することに成功

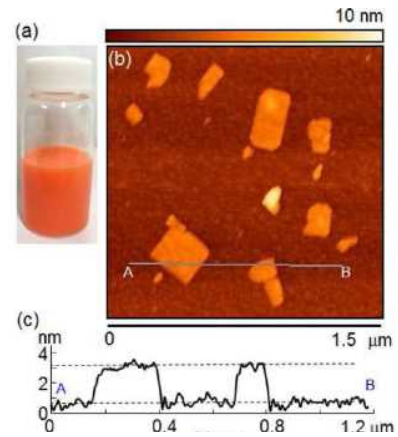


図 2  $\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{9.7}\text{N}_{0.2}$  ナノシートの分散溶液(a)、原子間力顕微鏡像(b)、と高さ断面プロファイル

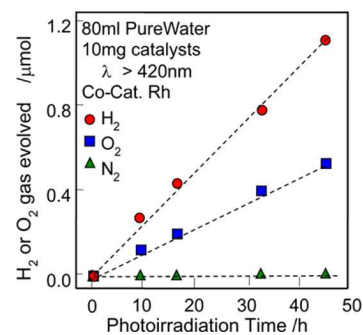


図 3  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ta}_3\text{O}_{9.7}\text{N}_{0.2}$  ナノシートの純水中可視光下での光触媒活性

した。 $\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{9.7}\text{N}_{0.2}$  ナノシートの光触媒活性は非常に低く、可視光照射下で水の完全分解を達成することはできなかった。そこで、ナノシートのペロブスカイト構造の A site を Ca ではなく、Sr、Ba に置換し、A site の元素の最適化を行ったところ、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Ta}_3\text{O}_{9.7}\text{N}_{0.2}$  ナノシートが高い活性を示した。このナノシートに  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  を光担持して光触媒活性を評価したところ、可視光照射下で水の完全分解を達成している(図 3)。

### 2-1-3. p 型半導体ナノシートの開発

n 型半導体特性を示すナノシートは比較的多く報告があるが、p 型半導体特性を示すシートは殆どない。そこで本研究では、p 型半導体特性を示す NiO ナノシートの開発を目指した。P 型ナノシートの合成が可能になれば、ナノシート pn 接合などの作製も可能になる。作製方法のアプローチとしては、水酸化ニッケルナノシートを経由した方法を検討し、(111)配向した NiO ナノシート膜が作製できることを発見した。以下にその概要を報告する。作製した水酸化ニッケルナノシートを  $400^\circ\text{C}$  1 時間大気中で熱処理して NiO ナノシートを作製した。図 4a, b に

NiO<sub>n</sub>s 単層膜 AFM 像とその拡大図と高さ断面プロファイルを示す。AFM 測定により見積もられた NiO ナノシートの高さは 0.3-0.4nm であった。図 4c, d に NiO ナノシート膜(7 層)の AFM 像と FE-SEM 像を示す。熱処理後もナノシートは密にしきつまっており、ナノシートの六角形形状も維持していることがわかった。図 5a に Ni(OH)<sub>2-x</sub> ナノシート分散溶液を遠心分離して得られたナノシート沈殿物を 400°C 1 時間空气中で焼成した後の粉末 XRD パターンを示す。すべてのピークが NiO に帰属され、焼成により Ni(OH)<sub>2</sub> ナノシートから NiO が生成することを確認した。図 5b-e に Ni(OH)<sub>2-x</sub> ナノシート積層膜(n=1,3, 5, 7)の 400°C 1 時間大気中で焼成後の XRD パターンを示す。ナノシート沈殿物を熱処理した場合と異なり、回折ピークは 37°のみに現われた。これは、NiO の(111)面ピークに対応する。つまり、生成した NiO ナノシート膜が(111)方向に配向していることが示された。(111)回折の面間隔は 0.24nm であり、AFM によって観察された膜厚(0.3-0.4nm)と大体一致した(図 4b)。(001)方向に配向した膜の焼成により(111)面に配向した膜が得られるという結果は、層状水酸化コバルトや希土類層状水酸化物の単層膜において既に報告がされており、トポタクティック変換と理解されている。今回の水酸化ニッケルナノシートの場合も同じ原理による見かけ上のトポタクティック変換であると言える。ただ、異なっているのは、先行研究は層状水酸化物を用いた膜であり、本研究ではそれを単層まで剥離したナノシートを用いた膜で行った点である。一度剥離して無秩序となったナノシートを LB 法により基板に(001)方向に配向させ、積層させて焼成により再び秩序を与えることで(111)方向に配向した膜を得ることができた。また、作製した NiO ナノシートは p 型半導体に典型的な光カソード電流を示し、光電流値はナノシートの積層数と共におおよそ線型的に増加した。NiO ナノシート膜をカソード、RuO<sub>2</sub> をアノードとして、0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 電解液中、外部電圧 1.0V で水の光電気分解を実施したところ、水素と酸素の発生が確認できた。以上のように p 型半導体として動作する NiO ナノシートの開発に成功した。

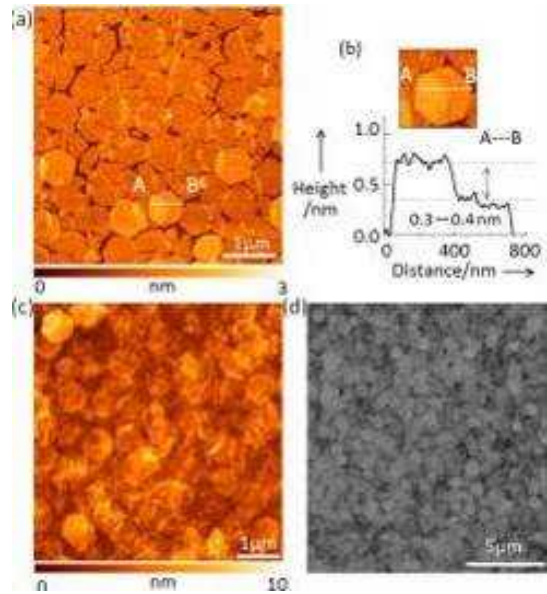


図 4. NiO<sub>n</sub>s 単層膜の(a)AFM 像, (b)拡大図と高さ断面プロファイル. NiO<sub>n</sub>s 膜(7 層)の(c)AFM 像, (d)FE-SEM 像

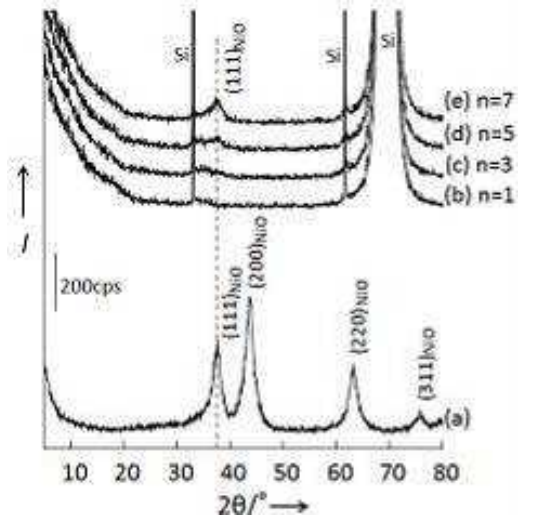


図 5. (a) 遠心分離で沈殿させた Ni(OH)<sub>2-x</sub>ns を 400°C 1 時間大気中で焼成した粉末の XRD パターン. Si 基板上に積層させた NiO<sub>n</sub>s 膜(1~7 層)の XRD パターン(b)1 層, (c)3 層, (d)5 層, (e)7 層.

## 2-1-4. Tb<sup>3+</sup>-ドーブ Ca<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシート光触媒の開発

Tb<sup>3+</sup>-ドーブ Ca<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシートは非常に特異的な発光特性と光触媒特性を示すことを見出したので、以下に報告する。通常、光触媒に発光中心である希土類イオンをドーブしていくと励起エネルギーが発光に消費されるため光触媒活性は低下する。図 6a は助触媒未担持の Tb<sup>3+</sup>-ドーブ Ca<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシートの相対発光量子効率と光触媒的水素生成の見かけの量子効率(犠牲剤:メタノール存在

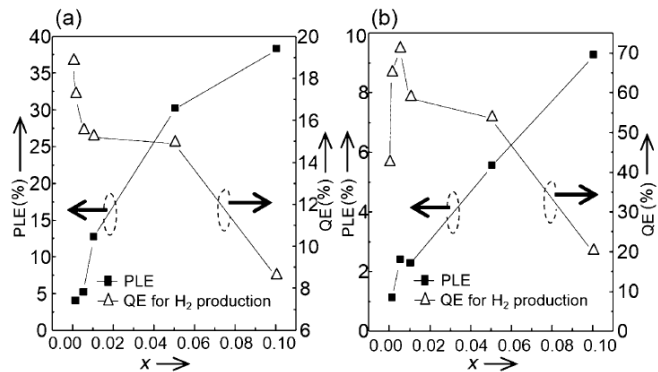


図 6 (a) Ca<sub>2-x</sub>Tb<sub>x</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシートの光触媒活性と発光量子効率の Tb ドープ量依存性, (b) Rh(0.1 wt%) 担持 Ca<sub>2-x</sub>Tb<sub>x</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシートの光触媒活性と発光量子効率の Tb ドープ量依存性. (光触媒活性評価:メタノール水溶液中で実施).

下)の Tb ドープ依存性である。Tb<sup>3+</sup>のドーブ量が増えるにつれ、発光量子収率は増大し、逆に光触媒の量子効率は減少した。これは、上記のように予想できる結果である。しかしながら、助触媒として Rh を光担持した Tb<sup>3+</sup>-ドーブ Ca<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシートの光触媒活性は、Tb<sup>3+</sup>のドーブとともに光触媒の量子効率も増大し、ドーブ量 x=0.005 のときに 71%@270nm と非常に高い活性を示した。なぜ、このような高い光触媒活性を示すのか詳細はまだ解明できていないが、Tb<sup>3+</sup>の <sup>5</sup>D<sub>4</sub> というエネルギー準位が Ca<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシートの伝導体下端付近に存在し、<sup>5</sup>D<sub>4</sub> 準位に落ちた電子の寿命が数ミリ秒と長いことが DFT 計算と蛍光寿命測定により明らかとなった。おそらく、<sup>5</sup>D<sub>4</sub> 準位に長く留まっている電子が水の還元触媒である Rh 助触媒に引っ張られて、光触媒反応に使用されるため光触媒活性が向上したと考えている。また、ナノシートの層状体では Tb<sup>3+</sup>をドーブしても上記のような大きな活性の向上は観察されなかったことから、本結果もナノシートに特徴的な光触媒活性であろう。

## 2-1-5. 光触媒中心の直接観察

光触媒において表面に担持された助触媒は、水の還元サイトや酸化サイトとして機能すると考えられているが、どういう機構で反応サイトとして機能しているかについては不明な点が多い。その理由の一つに助触媒ナノ粒子が多結晶である光触媒粒子上に複雑に担持されており、吸着サイトや電荷分離状態を議論するには構造が複雑すぎている点があげられる。つまり、助触媒の効果を議論するためには、もっとシンプルな結晶系や表面状態が必要である。反応機構を考察しやすい光触媒として我々はナノシートに注目している。基本的にナノシートの厚さは完全に均一であり、また、このような単結晶シート構造では、エッジ部分を考慮しなければ、反応溶液と接している結晶面は一つに限定できる。さらに良いことに、最近、Rh をドーブした酸化物ナノシートは助触媒を担持しなくても光触媒の水素生成に対して高い活性を持つことが明らかとなった。通常の光触媒で高い光触媒活性を得るためには助触媒の担持を必要とするが、この結果は、結晶格子内に 1 原子ドーブされた Rh サイトが光触媒の活性点になっていることを示唆するものである。水の還元は 2 分子 2 電子反応で進むと考えられており、吸着サイトを限定することができれば、反応の活性化状態を考察しやすくなると考えられる。

そのため、Rh がどういう状態で結晶内にドーピングされているかの環境を明瞭にイメージ化することができれば、反応機構の考察の精度を著しく向上させることができる。本研究では、透過電子顕微鏡を用いて光触媒の活性中心であろう Rh 元素の直接観察によりドーピングサイトの直接観察と分散状態を具体的に明らかにすることに挑戦した。図 7 は Rh ドープチタニアナノシートのモデル構造と HAADF-STEM 像である。Rh 原子が Ti サイトにドーピングしていることを確認することができた。また、Rh をドーピングすることでナノシートの光触媒活性(犠牲剤:メタノール)が大きく向上したため、ドーピングされた Rh が光触媒的水素生成の反応活性サイトとして働いていると考えることができる。次に STEM 観察で得られた構造をモデル構造として、ナノシート表面に水がどのように解離吸着するかを DFT 計算により求めた(図8)。その結果、Rh をドーピングしたサイトでは、OH と H に解離して吸着した水分子の状態が未ドーピングの表面よりも安定であることが分かった。さらに、フリーの水に戻る逆反応の障壁も未ドーピングの表面に吸着した水分子よりも大きいことが示された。この結果は Rh サイトが水の解離吸着を安定化させていることを示唆しており、助触媒の新しい役割を示唆する結果と考えている。現在、Rh ドープサイトの具体的な役割を明らかにすべく、水が水素になるまでの全反応経路のエネルギーを計算している。

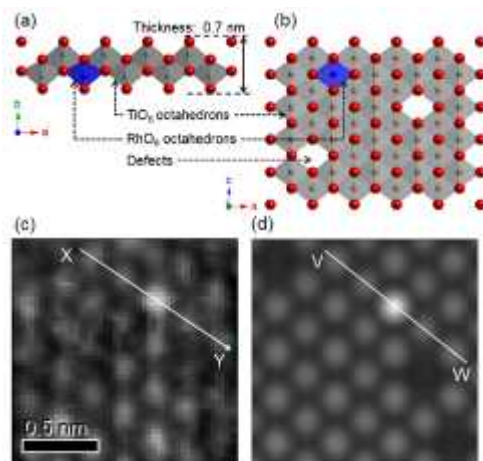


図7. (a) (b) Rhドープチタニアナノシートのモデル構造、(c) Rhドープチタニアナノシートの HAADF-STEM 像、(d) Rhドープチタニアナノシートの HAADF-STEM シミュレーション像

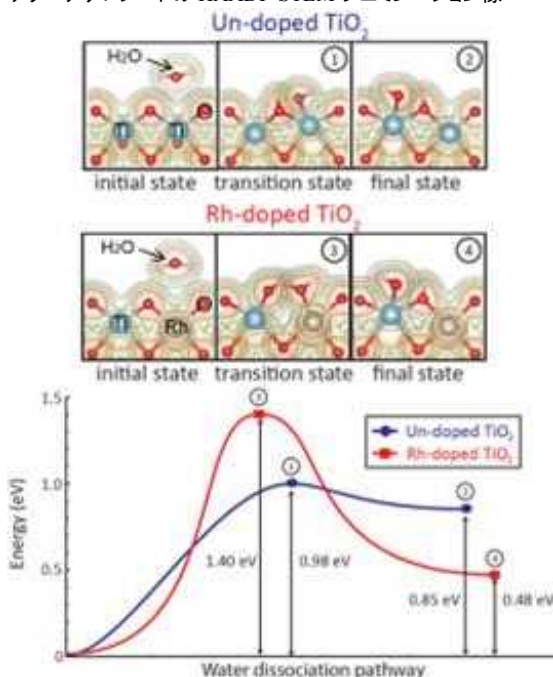


図8. DFT 計算により得られた Rh ドープ、未ドーピングチタニアナノシート表面での水の吸着解離のモデル構造と解離吸着過程のエネルギー変化.

## 2-2. ナノシート異種接合によるナノシート pn 接合体の開発

pn 接合は太陽電池や発光デバイスなどの電子デバイスにおいてその利用が先行しているが、最近では触媒などの化学反応が関与する分野にもその利用が広がりつつある。接合部付近では電位勾配が形成されているため、光吸収により生成した電子と正孔は電位勾配を駆動力として、正孔は p 型半導体側、電子は n 型半導体側に移動する。そのため、再結合が非常に起こりにくい光触媒の構造として検討されている。実際、p 型と n 型半導体を接合した

触媒は、未接合の粒子に比べて触媒活性が向上するという報告が多く存在する。しかしながら、粒子同士の接合は原子レベルで平滑な表面同士の接合でないため、その接合界面の位置は曖昧であり、さらに粒子最表面はアモルファス層が形成されやすく界面付近での結晶性の低下が予想される。このような界面では、接合付近に空乏層が形成されているか疑問な点もあり、触媒活性の向上が、接合に由来するものなのかよくわかっていない。また、ナノ半導体を光エネルギー変換に用いる場合、ナノ粒子を接合させても、空乏層を形成するための空間的スペースが無く、接合間で電荷分離をもたらす十分な電位勾配が形成されないため、ナノレベルの pn 接合は光エネルギー変換素子として利用できないという指摘もなされている。このような課題に対して本研究では、表面にアモルファス層が無く結晶表面が原子レベルで平滑な p 型-NiO シートと n 型-Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> シートを接合させることで極薄(1.7nm)の pn 接合体を作製しその接合間で電位勾配が生じていることを明らかにした。図9はそのナノシート pn 接合の形状像と表面電位像であり、接合部において電位変化(電位勾配)が確認できた。また、その電位勾配に基づいて光エネルギー変換反応であるマンガン(II)イオンの光酸化反応および、Ag<sup>+</sup>イオンの光還元反応のサイトを調査したところ、明確に光酸化サイトと光還元サイトが電位勾配を反映して分離することを確認した(図10)。これにより、数ナノの厚さの pn 接合体は、光吸収により生成した正孔と電子を分離できる光エネルギー変換素子として作動することが示された。

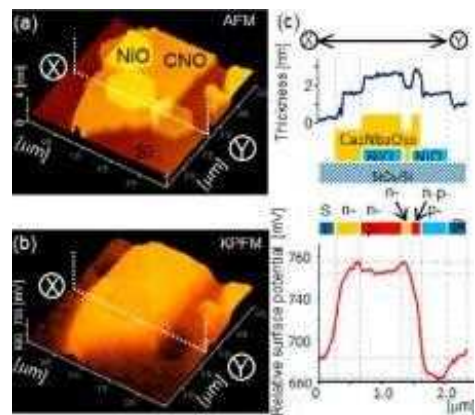


図9. ナノシートpn接合の(a) AFM像、(b) 高さ断面プロファイル、(c) 表面電位像、(d) 表面電位断面プロファイル。

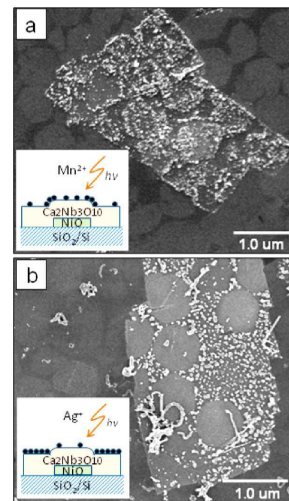


図10. (a) Mn<sup>2+</sup>イオンの光酸化堆積反応後のナノシートpn接合表面のFE-SEM像、(b) Ag<sup>+</sup>イオンの光還元堆積反応後のナノシートpn接合表面のFE-SEM像。

### 2-3. 鉄やカルシウムを主成分とした光エネルギー変換材料の開発

半導体電極にバンドギャップ以上の光を照射しながら、水分解を行うと 1.23V以下の電圧で、水を分解することができる。しかしながら、一般的には外部バイアスを印加しないと分解反応はほとんど進行しない。無バイアスで水を電気分解するためには p 型半導体と n 型半導体を導線で繋げると進行する。但し、無バイアスで水を光分解するためには、以下の3つの条件を必要とする。

- ・n 型半導体の価電子帯準位が水の酸化電位よりも貴な位置であること
- ・p 型半導体の伝導帯準位が水の還元電位よりも卑な位置であること



・n 型半導体のフェルミ準位が p 型半導体のフェルミ準位よりも卑な位置にあること  
 上記の条件を満たす電極を電解質水溶液に入れ両者を導線でつなげて、バンドギャップ以上の光を照射すると外部電圧を印加しなくても p 型半導体電極側から水素が、n 型半導体側から酸素が発生する。この時、このシステムは太陽電池のような振る舞いを示し、その理論開回路電圧は、n 型半導体と p 型半導体のフェルミ準位の差で与えられる。つまり、このシステムは水素を生成しながら発電する。このようなシステムとして SiC(p 型)—SiC(n 型)などの電極組み合わせが報告されている。本研究で特にこれらのシステムが鉄やカルシウムなどの安価な元素を利用した材料から開発できないか検討した。このような条件を満たす酸化物半導体電極として、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  に注目して研究してきた。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  は水や  $\text{CO}_2$  を還元できる能力を持つ p 型酸化物半導体であることがこれまでに分かっている。この電極の課題として、光変換効率が非常に低いことが課題であり、そのため  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  電極を用いた水の完全分解などは十分に検討されてこなかった。このような課題に対して、本研究では、その効率を 10 倍程度向上させる電極作製方法を開発した。本報告では  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  電極の特徴と、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  電極と酸化チタン電極を用いた無バイアス下での水の光電気分解について報告する。

図 11a は 1200°C と 1100°C で熱処理した  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  電極の電流-電圧曲線である。1200°C で処理した電極では光照射により大きな光還元電流が観察され、その光電流値は 1100°C で処理された電極の 10~50 倍程大きな値を示した。このような光還元電流の大きな増大は 1200°C の熱処理により結晶性の良い  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  が形成されたためだと考えられる。図 11b は 1200°C で処理した  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  電極の incident photon to current efficiency (IPCE) と紫外可視反射スペクトルを示している。

紫外線領域の IPCE は 5-15 % であり、可視光領域は 5% 以下であった。光還元電流は 650nm の波長まで観察され、その波長は  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  電極の紫外可視吸収端 (bandgap: 1.9 eV) とほぼ一致した。可視光領域の IPCE が小さい原因は、可視光領域と紫外領域で励起過程が異なることが起因しているかもしれない。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のような酸化鉄の場合、紫外領域の吸収 (<400 nm) は、直接遷移 ( $\text{O}^{2-} 2p \rightarrow \text{Fe}^{3+} 3d$  電荷移動) であり、可視光領域 (>400nm) は間接遷移 (spin-forbidden  $\text{Fe}^{3+} d \rightarrow d$  excitation) と報告されている。おそらく、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の間接遷移によって生じた電子と正孔は再結合しやすいのであろう。次に、CFO (Fe/Ca=1.9) 電極と酸化チタン電極を溶液中でつなげて太陽電池としてその特性を評価した。実験で用いた酸化チタン電極はチタン金属を 600°C で 1 時間熱処理することで作製した。

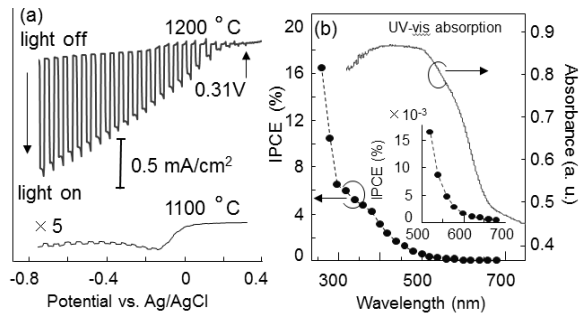


図 11 (a)  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  電極の電流 - 電圧曲線、(b)  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  電極の IPCE スペクトル (モニター電圧 -0.8 V vs. Ag/AgCl) と紫外可視反射スペクトル (電解液: 0.1M NaOH, 光源: 500W-Xe ランプ)。

図 12a は CFO(Fe/Ca=1.9)電極と酸化チタン電極溶液中で短絡させたセルから生成した水素と酸素の発生量と照射時間の関係を示す。光照射とともに水素と酸素が生成した。水素と酸素の比は 2.0 ではなかったが、その比は 3.7 ~6.1 であった。水素と酸素の比が 2.0 でない理由として、流れた電気量に対する水素の生成効率が 96%であったことから、問題は今回使用した酸化チタン電極側にあると考えている。酸化チタン表面への酸素分子の吸着や電極に使用したチタン金属の酸化が考えられるが、現段階では明確な解答は得られていない。図 12b は短絡電流の時間依存性を示している。最初の 12 時間は光照射とともに電流が大きく減少したが、12 - 48 時間は電流の減少は緩やかになった。反応後、CFO 電極の表面を SEM で観察すると、電極の表面にひび割れが観察された。このような電極の劣化は短絡電流の減少と関係があると考えている。水素の生成に対する電流効率は 100%に近いことから、短絡電流の IPCE が水素生成に対する量子効率を表しているとみなすことができる。紫外領域に対する効率は 1~2%であった。可視光領域の光照射ではほとんど水素生成は確認されなかった。これは、酸化チタンが紫外領域の光にしか応答しないためである。酸化チタン電極の代わりに可視光応答型の n 型半導体電極を用いると可視光照射下でもこのシステムから水素と酸素が生成できると考えられる。

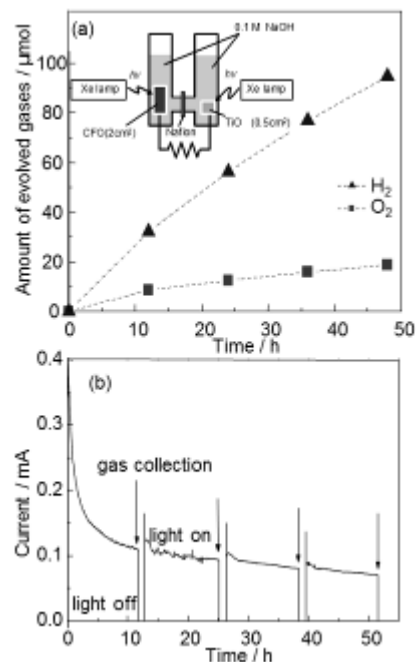


図 12. 鉄酸カルシウム(Fe/Ca=1.9)電極と酸化チタン電極溶液中で短絡させたセルから生成した水素と酸素の発生量と照射時間の関係(a), 短絡電流と照射時間の関係(b).

### 3. 今後の展開

ナノシートを用いるとシンプルな構造かつ活性の高い水分解光触媒を作成できるため、複雑な水分解光触媒の反応機構や助触媒の役割を実験的アプローチと計算的アプローチの両方から検証することができる可能性があることを示した。今後は、このようなアプローチを用いることで、これまで曖昧だった光触媒の水分解の反応機構がより明確になると期待している。また、一方で異種ナノシートを精密に積層させることで、通常バルク光触媒では実現できないような薄さ 1nm 程度の pn 接合型光触媒などの複雑な触媒構造を作成ができることを示した。しかしながら、このデバイスで可視光に反応には成功していないので、今後は可視光で応答する pn 接合型光触媒の開発を実施する予定である。ナノシート単層の光触媒としては、波長 600nm 程度まで光を吸収できる可視光応答型の窒素ドープ酸化物ナノシートの合成に成功したが、可視光領域の太陽光エネルギー変換効率は非常に低いという課題がある。これは窒素ドープに伴う酸素欠陥の生成が一つの原因であると考えているため。今後はそのような欠陥を生じないようなナノシートの合成方法を開発していく予定である。鉄系元素を主成分に含む

半導体を利用した水の光分解に関してはアノード極をヘマタイト電極に変更した $\text{CaFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ システムを利用して可視光での水の完全分解の達成を目指す予定である。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

(研究者)

本研究で目標に挙げた、可視光応答性のナノシート、高効率のナノシート光触媒、ナノシートpn 接合、鉄系半導体電極の開発は達成できたと考えている。その他、当初予定していなかった光触媒の反応中心の直接観察にも成功しており、本研究は概ね達成できたと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

半導体光触媒による水の分解、人工光合成は結晶粉末触媒を水に懸濁させた反応方法や光電気化学的な反応方法についての基礎的な研究集積があり、我が国は群を抜いて世界を先導している。しかし、中長期の時間スケールでの本格的な実用化を視野に入れた場合には、現在までの研究進展の延長線上にはない新たな取り組み、ブレークスルーが求められてもいる。可視光をいかにして有効に利用できるか、電子や正孔などの挙動の理解を基礎に欠陥を制御し水の光分解の反応性をいかにして向上させるか、助触媒の分子機構は何か、触媒調製プロセスを含めていかにして汎用性を持たせられるか、など解決すべき課題は多い。これまでの基礎的知見を基にした工学的条件探索や最適化手法の限界を超えて、上記課題を基礎科学の視点でブレークダウンする思い切った基礎的取り組みが求められてもいる。伊田博士は、従来の視点を超えて、厚さ1~2nmの半導体ナノシートに着目し、比表面積の飛躍的な拡大、ドーパ元素が結晶内部ではなく表面にあらわになることの予測とその効果への期待、半導体光触媒でのキーポイントである欠陥の制御・キャリアの有効分離などへの展開につながり得るナノシートの結晶性の制御、汎用性への展望となるユビキタス元素への着目などを始め、多くの独創的視点からさまざまな半導体ナノシートの作製、それらの光化学挙動、光電気学挙動の解明に取り組んでいる。研究開始から当初3年間で既に、多くの興味深い研究成果を挙げた。例えば、Rhをドーパした $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートで水の光分解の反応性としてこれまでにない高い反応性(量子収率65%)を達成している。水光分解での可視光感受性のナノシート $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{9.7}\text{N}_{0.2}$ の開発にも初めて成功している。さらには、ユビキタス元素としての鉄やカルシウムを主材料とした光電変換材料として、 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ の光電変換特性を10倍以上向上させることにも成功した。さらに研究期間の後半では、上記のRhをドーパした $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートによる水の光分解について、詳細な原子レベルでの表面観察を基礎にドーパされたRhが原子単位で助触媒機能を発現する可能性が高いことを見出しその分子機構の考察まで踏み込みつつある。半導体光触媒分野で解決すべき重要課題の中で、電子や正孔などが具体的にどのように水素発生や酸素発生に結び付くのか、またその際に反応促進する助触媒はどのような役割を果たすのか、などに対して、本研究における伊田博士の原子レベルでの観察と光触媒機能の関連、水分子の吸着解離とその後続過程への分子機構考察は極めて示唆に富む大きいインパクトを与えるものとして高く評価される。その他、p型およびn型半導体の1枚ナノ

シート間の接合に成功し、予測される電位勾配が形成されることを表面電位測定による直接観察と還元反応面選択性の実験事実の両面から初めて実証するなど基礎光化学、光電気化学挙動について多くの興味深い知見も得ている。独創的な洞察と徹底的な実験検索により極めて信頼感のある研究展開を示しており今後のさらなる展開を大きく期待させるものとして高く評価する。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

- |  |
|--|
| 1. <u>Ida, Shintaro</u> ; Kim, Namhoon; Ertekin, Elif, Takenaka, Takenaka; Ishihara, Tatsumi<br>Photocatalytic Reaction Centers in Two-dimensional Titanium Oxide Crystal<br>Journal of the American Chemical Society, in press, DOI: 10.1021/ja509970z  |
| 2. <u>Ida, Shintaro</u> ; Koga, Shota; Daio, Takeshi; Hagiwara, Hidehisa; Ishihara, Tatsumi<br>Direct Imaging of Light Emission Centers in Two-Dimensional Crystals and Their Luminescence and Photocatalytic Properties<br>Angewandte Chemie, International Edition (2014), 53(48), 13078–13082.  |
| 3. <u>Ida, Shintaro</u> ; Takashiba, Akihide; Koga, Shota; Hagiwara, Hidehisa; Ishihara, Tatsumi<br>“Potential Gradient and Photocatalytic Activity of an Ultrathin p-n Junction Surface Prepared with Two-Dimensional Semiconducting Nanocrystals”<br>Journal of the American Chemical Society (2014), 136(5), 1872–1878.   |
| 4. <u>Ida, Shintaro</u> ; Okamoto, Yohei; Matsuka, Maki; Hagiwara, Hidehisa; Ishihara, Tatsumi<br>“Preparation of Tantalum-Based Oxynitride Nanosheets by Exfoliation of a Layered Oxynitride, CsCa <sub>2</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>10-x</sub> N <sub>y</sub> , and Their Photocatalytic Activity”<br>Journal of the American Chemical Society (2012), 134(38), 15773–15782. |
| 5. <u>Ida, Shintaro</u> ; Yamada, Keisuke; Matsunaga, Takuya; Hagiwara, Hidehisa; Matsumoto, Yasumichi; Ishihara, Tatsumi<br>“Preparation of p-Type CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Photocathodes for Producing Hydrogen from Water”<br>Journal of the American Chemical Society (2010), 132(49), 17343–17345.  |

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

第 64 回 日本化学会進歩賞(平成 26 年度)