

研究報告書

「表面バンドエンジニアリングによる高性能水分解光触媒の創生」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 22 年 10 月～平成 26 年 3 月

研究者: 前田 和彦

1. 研究のねらい

半導体光触媒による水の分解反応は、バンドギャップ以上の光エネルギーを吸収することで光触媒内部に生じた電子と正孔が、再結合せずに光触媒表面に到達し、水を酸化、還元して初めて達成される。したがって、ある光触媒の反応効率には光触媒粒子本体の性質(結晶化度、粒径、吸収特性などの物理化学的特性)に大きく依存する。その一方で、光触媒の表面を独立した構成要素として捉えて研究した例はほとんどない。反応基質である水と接する光触媒粒子の表面近傍は、水の酸化還元反応が起こる反応場であるとともに、光吸収によって光触媒内部で生じた電子と正孔の電荷分離過程に対して重要な役割を担う。したがって、光触媒微粒子の表面近傍を効果的にデザインすることができれば、光触媒活性を飛躍的に向上できると期待される。とりわけ、固体表面には格子欠陥が高密度に含まれており、それらが作る表面準位が光触媒活性に悪影響を与えることが経験的に知られている。本研究は、表面欠陥準位密度の低減と表面半導体特性の改質を通じた水分解光触媒の性能向上を目的としている。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、半導体微粒子光触媒表面に存在する格子欠陥の能動的制御により、水の完全分解の光触媒活性を向上させることを目的として研究を展開した。得られた主な成果は次の A～C に集約することができる。

成果 A「 $ZrO_2/TaON$ 光触媒の構造-活性相関の解明と高性能化」

- ・ $ZrO_2/TaON$ 光触媒の水素生成活性向上のための指針を明らかとした
- ・ 最適化した $ZrO_2/TaON$ 光触媒を用いて、一段階励起による可視光水分解を達成した

成果 B「広域可視光の有効利用を目指した欠陥制御型酸窒化物光触媒の開発」

- ・ $BaZrO_3$ との固溶体形成により $BaTaO_2N$ 光触媒中の格子欠陥を低減し、高活性化することに成功した
- ・ $BaTaO_2N$ 及び $BaZrO_3-BaTaO_2N$ 固溶体の未開拓機能、水の光酸化触媒能を見出し、そのバンド端位置を明らかにするとともに、バンドギャップ 2.0 eV 未満の半導体を用いてはじめて、水の酸化還元を広域可視光の照射下で実証した
- ・ d^1 電子状態の W(V)ドーピングが $BaTaO_2N$ による水の光酸化反応に対して例外的に好影響を与えることを見出した

成果 C「ルチル型 TiO_2 光触媒による水の完全分解及び格子欠陥密度-活性相関の解明」

- ・ ルチル型 TiO_2 の特異な表面反応特性に着目し、純水の完全分解反応を達成した
- ・ その光触媒活性が、表面の欠陥密度に強く依存することを明らかとした

以下に、各成果の詳細を説明する。

(2) 詳細

成果 A「ZrO₂/TaON 光触媒の構造—活性相関の解明と高性能化」

本さがけ研究提案のきっかけとなった 2 段階励起型水分解システムの水素生成光触媒として高性能を示す ZrO₂/TaON 光触媒を用いたケーススタディを実行し、光触媒の構造と活性の相関を明らかにすることで、高性能化を図る上での指針を得ることを目指した。5 種の Zr 前駆体を用いて ZrO₂/TaON 光触媒を異なる実験条件で調製し、水素生成活性を調べた。ZrO₂ 修飾の結果としてもたらされる TaON の表面格子欠陥濃度の低減度合いは、発光スペクトル測定によって評価することができ、発光強度と水素生成活性の間には、Zr 前駆体を含めた調製条件によらず、明確な正の相関があることを明らかとした。一連の実験結果から、TaON の表面欠陥濃度を効果的に低減するためには、高分散に担持された状態の ZrO₂ が必須であると結論した(論文リスト 5)。

ZrO₂ 修飾により TaON 光触媒の高活性化が可能であることを見出すよりも以前、すなわち未修飾の TaON を用いていた際には、レドックス剤を用いない水の完全分解反応は達成されていなかった。本研究では、最適化した ZrO₂/TaON をコア/シェル型(RuO_x/Cr₂O₃)ナノ粒子と IrO₂ ナノ粒子で修飾することで、水の完全分解を 400 nm 以上の可視光照射下で達成できることを明らかとした(図 1)。これは、d⁰ 電子状態の酸窒化物光触媒を用いて、可視光で水を水素と酸素に完全分解した世界で最初の例である(論文リスト 2)。

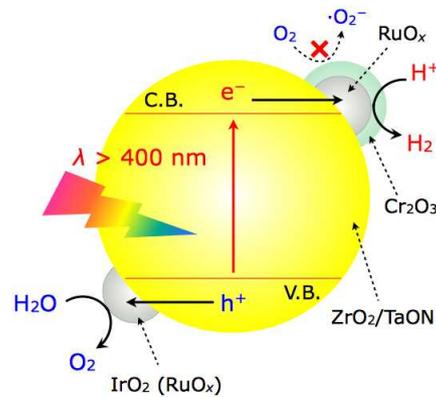


図 1. 修飾型 ZrO₂/TaON を光触媒とした水の可視光完全分解反応

成果 B「広域可視光の有効利用を目指した欠陥制御型酸窒化物光触媒の開発」

ZrO₂/TaON に関する研究で得られた知見を、より幅広い領域の可視光を吸収できる BaTaO₂N (バンドギャップ: 約 1.8 eV) に適用し、高活性化を試みた。Zr(IV)種を用いた複合体の形成(BaZrO₃/BaTaO₂N)を試みたが、得られたものは BaZrO₃ と BaTaO₂N の固溶体であり、ZrO₂/TaON 系に見られたような複合体構造は得られなかった。それでも、未修飾の BaTaO₂N と比べて BaZrO₃-BaTaO₂N 固溶体は、ヨウ化物イオンを電子供与剤とした非犠牲的な可視光水素生成反応に 6~9 倍の高い光触媒活性を示した(*Chem. Eur. J.* 2011, 17, 14731, 図 2)。一連の研究を通じて、BaTaO₂N の合成化学上の問題点である Ta₃N₅ の副生成も解消で

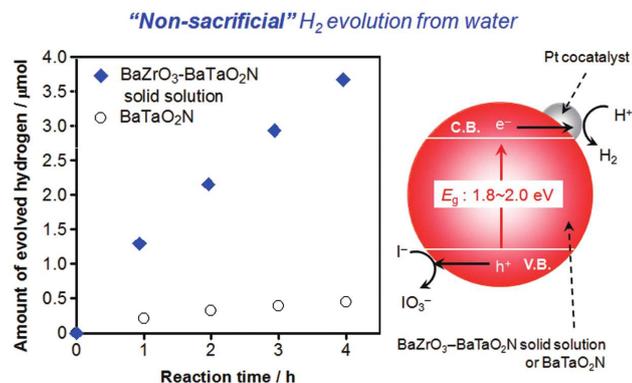


図 2. BaZrO₃ との固溶体形成による BaTaO₂N 光触媒の高活性化

き、これにより光触媒活性を向上させることに成功した(*J. Catal.* 2014, 310, 67)。ひいては、2段階励起型水分解系の高性能化、さらには疑似太陽光照射下での水の完全分解も実証した(*ACS Catal.* 2013, 3, 1026)。

BaTaO₂N は水素生成反応に有効な光触媒として知られていたが、その酸素生成反応についてはほとんど報告が無く、活性はほぼゼロとされてきた。ところが、本研究を通じて得られた結晶学的に単一相の BaTaO₂N を用いると、適当な助触媒修飾により水の酸化に安定な光触媒となることがわかった(論文リスト 3)。また、BaZrO₃ との固溶体形成による活性向上も認められた。600 nm 以下の吸収端(2.0 eV 以上のバンドギャップ)をもつ材料で、水の酸化還元を両方達成した例は数多く知られているが、BaTaO₂N のような 2.0 eV 未満の小さなバンドギャップをもちながら水の酸化還元が行える材料はほとんどない。本系は、650 nm 以上の広域可視光を利用して水の酸化還元を単一の半導体光触媒で実証したはじめての例である(図 3)。

BaZrO₃-BaTaO₂N 及び BaTaO₂N が水の可視光酸化反応に活性な光触媒であることから、これらの材料が水の可視光分解用光電気化学セルのアノード材料として適用できることが強く示唆された。そこで、IrO₂ ナノ粒子を酸素生成助触媒として担持した BaZrO₃-BaTaO₂N を透明導電性ガラス基板上に固

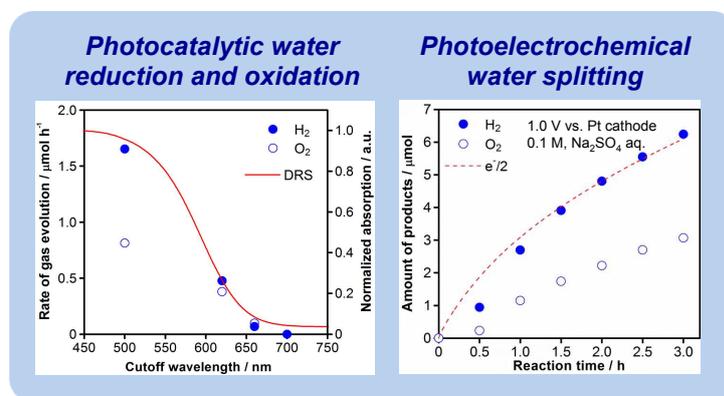


図 3. BaZrO₃-BaTaO₂N 固溶体を用いた水の酸化還元光触媒反応及び疑似太陽光照射下での光電気化学的水分解

定化し、Pt 線を対極とした 2 極式セルを組み、外部電圧 1 V を印加して疑似太陽光を照射すると、水素と酸素がほぼ化学量論的に生成することが確かめられた。上記の光触媒系への適用と同様、2.0 eV 未満のナローギャップ半導体を用いて水の理論電解電圧(1.23 V)以下の外部電圧印加により太陽光水分解を実証したのは、本研究が世界で最初の例となる(図 3)。

BaZrO₃-BaTaO₂N 固溶体に関する一連の研究で明らかとなった新たな問題点は、これらの材料の酸素生成活性が非常に低いということである。BaZrO₃-BaTaO₂N 固溶体の価電子帯上端は、水の酸化電位に対して 0.2~0.3 V 程度貴な位置にあることが光電気化学測定の結果から示唆されており、低い酸素生成活性のひとつの原因として、このようなバンド位置の問題に起因する反応駆動力の低さが考えられた(*J. Catal.* 2014, 310, 67)。このような事情から、BaTaO₂N 系光触媒の酸素生成活性を向上させることを試み、W(V)種のドーピングが有効であることを見出した(論文 4)。半導体光触媒の活性は、dⁿ (0 < n < 10)電子状態の金属カチオンをドーピングすると大きく低下するというのが経験的に知られていたが、本系は d¹ 電子状態の W(V)のドーピングにより活性が大きく向上する極めて珍しい事例である。

成果 C「ルチル型 TiO₂ 光触媒による水の完全分解及び格子欠陥密度-活性相関の解明」

上記の成果 A 及び B は、水の完全分解、とりわけ太陽光照射下で駆動する系の性能向上を強く意識したものである。その一方で、これらの酸窒化物系の新規材料は基礎的な物性面の

知見がほとんどなく、本研究で重要となる格子欠陥に関する理解も十分でないという問題があった。そこで、酸窒化物以外の材料系、具体的には基礎物性に関する知見が比較的豊富な金属酸化物に重点を置き、研究を進めた。

TiO₂は極めて研究例の多い代表的な半導体光触媒であり、アナタース型、ルチル型という2種類の代表的な結晶構造をもつ。これまでの研究でアナタース型 TiO₂ が飽和炭酸塩水溶液中など、特殊な条件下において水を水素と酸素に完全分解できることが報告されていたが、ルチル型での純水の完全分解の例は皆無だった。本研究では、ルチル型 TiO₂ に助触媒として少量の Pt を担持したものが、バンドギャップ励起によって純水を水素と酸素に完全分解することをはじめて明らかとした。これは、これまで顧みられることのなかったルチル型 TiO₂ がもつ特徴的な表面反応性、すなわち酸素の還元に対する低活性に着目して得られた成果である(論文リスト 1)。

ルチル型 TiO₂ を光触媒とした水の完全分解に関する研究を展開する中で、同じルチルでも試料によって水分解の活性に大きな差異があることを見出した。そこで、互いに同程度の比表面積をもち、水の完全分解に有利とされる結晶性のルチル型 TiO₂ 試料 2 種を対象として、種々の測定によって活性に差異が生じる原因を解明することを試みた。まず、これまで未検討事項となっていた光触媒粒子に含まれる格子欠陥密度と水分解活性の相関を明らかにするため、光音響分光法を用いてルチル型 TiO₂ 粒子に含まれる格子欠陥密度を定量した。意外なことに、見積もられた格子欠陥密度と水分解活性には相関が見られず、バルク全体の格子欠陥密度以外の因子が活性に大きく影響していることが示唆された。さらに詳細を検討した結果、活性を支配している因子のひとつは、表面近傍に存在する格子欠陥であり、それらが水の酸化過程を阻害していることを明らかとした。

3. 今後の展開

半導体光触媒による水の完全分解の高効率化に有効となる新たな指針の確立を目指し、光触媒粒子の表面に着目した研究を展開してきた。「表面欠陥の低減」が高効率化に対して本質的に重要であるという結論は、本研究で対象としてきた酸窒化物や酸化物に限った話ではなく、酸硫化物や硫化物、あるいは窒化物などにも適用できる可能性がある。その結果として、広範な無機半導体材料系に対して本研究で得られたエッセンスが役立つものと期待できる。

また、表面の反応性という観点からは、ルチル型 TiO₂ の水分解光触媒能を初めて明らかとした。表面の反応性は格子欠陥を含めた表面構造が大きく影響していると考えられるため、格子欠陥分布の空間分解も含めた更なる研究を展開する予定である。

4. 評価

(1) 自己評価

「半導体光触媒による水分解活性の向上には表面の格子欠陥制御が重要」という考えに従い、約 3 年半に渡って研究を展開した。これが結果としてある程度正しかったことは、得られた成果が客観的に示すところであり、とりわけルチル型 TiO₂ を用いた研究では当該研究分野における未検討事項のひとつであった格子欠陥密度と水分解活性に関する定量的な知見を得ることができた。「半導体光触媒の表面」を切り口とした一連の研究を通じて、可視光による水の直接分解を可能にする新規光触媒系の構築、ナローギャップ半導体による太陽光エネルギー変換などを

達成し、人工光合成研究の分野においてある程度の成果を収めることができたと考えている。

しかしながら、研究期間内にもう少し何かできたのではないか？という思いは少なからずあり、全体としての研究の進め方やある大きな判断を迫られたときの展開力という点で己の能力の限界を感じることもあった。特に、ある光触媒系の性能向上を掲げた研究に注力した期間がやや長過ぎた印象があり、研究期間の後半にかけて行った基礎的研究に対して、皺寄せする結果になった感は否めない。反省点を挙げればキリがないが、本さきがけ研究期間の終了が新たな研究のスタートと捉え、本研究で得られた成果を糧にさらに研究を継続・発展させていきたい。

(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)。

人工光合成の実現の本命とされている可視光を用いた半導体光触媒による水の完全分解、水素と酸素の生成は我が国の研究グループが世界を先導している。前田和彦博士は、その研究グループの一つに属し、研究展開の推進力となっている新進気鋭の研究者である。

さきがけ研究では半導体光触媒の反応効率を左右する最も重要な要因として、表面近傍の欠陥に着目した意欲的な研究提案を行い採択された。さきがけ研究以前の極めて精力的な研究展開の実績と期待に違わず、さきがけ研究開始と同時に、可視光感受性半導体光触媒系の開発と学理の解明に関して次々と極めてインパクトの高い研究成果を積み重ねている。前田博士の力強い研究推進は他のさきがけ研究者にも多大な感銘と影響を与えている。研究総括としては、めざましい研究成果を生み出す前田博士の独創性と粘り強い研究努力に敬意を表する。今後、人工光合成システム完成に向けて、いっそうの研究展開が大いに期待できるが、適切な時期に適切な研究支援が強く望まれる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. **Kazuhiko Maeda**,* “Direct splitting of pure water into hydrogen and oxygen using rutile titania powder as a photocatalyst” *Chem. Commun.* 2013, 49, 8404–8406.
2. **Kazuhiko Maeda**,* Daling Lu, Kazunari Domen, “Direct Water Splitting into Hydrogen and Oxygen under Visible Light by using Modified TaON Photocatalysts with a d^0 Electronic Configuration” *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 4986–4991.
3. **Kazuhiko Maeda**,* Daling Lu, Kazunari Domen, “Oxidation of Water under Visible-Light Irradiation over Modified BaTaO₂N Photocatalysts Promoted by Tungsten Species” *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, 52, 6488–6491.
4. **Kazuhiko Maeda**,* Kazunari Domen, “Water Oxidation Using a Particulate BaZrO₃-BaTaO₂N Solid-Solution Photocatalyst That Operates under a Wide Range of Visible Light” *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012, 51, 9865–9869.
5. Su Su Khine Ma, **Kazuhiko Maeda**,* Kazunari Domen, “Modification of TaON with ZrO₂ to Improve Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity under Visible Light: Influence of Preparation Conditions on Activity” *Catal. Sci. Technol.* 2012, 2, 818–823.

(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)

【国際会議 招待講演】

1. **Kazuhiko Maeda**, “Water splitting under visible light using modified oxynitride particles”, Symposium on the Fundamentals of Photocatalysis (July 11, 2011, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, at the University of Science and Technology, China)
2. **Kazuhiko Maeda**, “Solar water splitting by modified oxynitride photocatalysts”, PCCP-MANA Symposium on Nanotechnology, Materials and Physical Chemistry (October 1, 2012, NIMS, Japan).
3. **Kazuhiko Maeda**, “Surface Modified Oxynitrides as Photocatalysts for Water Splitting under Visible Light”, The fifth World Hydrogen Technologies Convention (WHTC2013) (September 27, 2013, Shanghai, China).
4. **Kazuhiko 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).
5. **Kazuhiko Maeda**, “Visible-Light water splitting using modified oxynitride photocatalysts”, The 8th international conference on processing & manufacturing of advanced materials (December 4, 2013, Las Vegas, USA).

【国内学会 招待講演】

1. **前田 和彦**, “太陽光で水を分解して水素を製造する粉末光触媒の開発”, 応用物理学会シンポジウム「人工光合成」(2011 年 1 月 28 日, 東北大学東京分室)
2. **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).

【受賞】

1. 英国王立化学会, 第 6 回 PCCP Prize (2012 年 2 月 8 日)
2. 第 109 回触媒討論会優秀ポスター発表賞 (2012 年 4 月 2 日)
3. 日本化学会第 92 回春季年会, 優秀講演賞(学術)(2012 年 4 月 19 日)
4. 第 110 回触媒討論会若手優秀講演賞(2012 年 9 月 25 日)
5. 日本化学会第 63 回進歩賞 (2013 年 12 月 18 日)

【著作物】

1. **前田 和彦**, “第 11 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『金属錯体で創る人工光合成(仮)』 三共出版 執筆分担 (印刷中)

2. **前田 和彦**, “7-1 修飾型酸窒化物粉末を光触媒とした水の可視光分解”『人工光合成 - システム構築に向けての最新技術動向と展望』シーエムシー出版 執筆分担

【アウトリーチ活動】

1. サイエンス・カフェ「水と二酸化炭素が資源になる！～太陽光エネルギー利用に向けた化学の挑戦～」(2014年3月15日, 東京工業大学大岡山キャンパス)