

半導体ナノシートを用いた水分解光触媒の開発と水素生成機構解明に関する研究

熊本大学大学院先端科学研究部 教授 伊田 進太郎



1. 水分解光触媒とナノシート

半導体微粒子と水の分散溶液に太陽光を照射して水を水素と酸素に分解する水分解光触媒は、再生可能エネルギー研究の究極のゴールの一つである¹⁾。これまでに多くの光触媒となる半導体微粒子の候補が報告されており、Al-doped SrTiO₃ (量子効率 56%@350nm)²⁾、ZnO-GaN の固溶体 (量子効率 2.5%@420nm)³⁾、Rh,La-doped SrTiO₃ と Mo-doped BiVO₄⁴⁾ の混合物等、様々な光触媒が報告されている。水分解光触媒の反応モデルとして、図 1 (a) に示すようなポンチ絵を良く目にする。光励起によって生成した電子と正孔が、それぞれ水を還元、酸化して水素と酸素を発生するモデルである。これだけを見ると、この反応は非常に簡単に見えるが、その変換効率は実用レベルとしてはまだ低い。例えば、前記で説明した比較的量子効率が高い光触媒粉末でも、太陽光エネルギーが水素エネルギーに変換される効率 (太陽光水素変換効率: STH) は 1% 程度である。一方、光触媒技術を実用化するためには、10% の STH で 10 年間の継続性が必要と試算されており、この場合水素の価格は 160 ~ 1040 円 /kg になると見積もられている。光触媒による水素製造の研究はこの 10 年で大きく前進したが、実用化にはまだ多くの課題がある。

STH が低い原因の一つは、再結合反応である。半導体にバンドギャップ以上の光が照射されると、内部に電子と正孔が生成する。これらのキャリアが動きやすい環境を作ると触媒活性は向上する。半導体内部のキャリアの移動のしやすさは、キャリア密度と移動度の積に依存する。移動度とは、励起したキャリアが半導体内部を散乱せずに移動できる平均時間の関数である。半導体に電圧を印加すると、電流が流れるが、半導体格子中の電子は、一定の力 (F) = 電子の電荷 (q) × 電界 (E) を受けて加速する。加速した電子は結晶格子と衝突して速度を失う。この加速と衝突 (以降、衝突のことを「散乱」と表現する) を繰り返しながら電子は半導体格子内を移動していく。例えば、ある電子が散乱する動きを横軸に移動時間、縦軸を速度としてグラフに表すと図 1 (b) のようになる。τ₁, τ₂, τ₃... は、散乱まで加速した (移動した) 時間である。これらの励起キャリアが水分子と反応して水素や酸素を生成するためには、半導体表面まで移動する必要がある。しかしながら、移動する過程でその寿命を終えたり、半導体内部に欠陥等があると両者は水と反応する前に再結合をする (図 1 (c) 左図)。つまり理論的には、再結合を抑えることができれば STH は格段に向上する。

我々は光触媒材料として半導体ナノシートに注目している。特に本稿で紹介するナノシートは、層状構造を持つ半導体物質を予め合成し、その層状構造をインターカレーション反応等を経由して層状構造を 1 層の層に剥離することで合成することができる。このような層状化合物の剥離によって得られる二次元ナノ結晶は、表面が原子レベルで平滑でありその厚さも原子レベルで均一であるという特徴を持つ。2010 年のグラフェンに関するノーベル賞が有名であるが、我々は酸化物、酸窒化物、水酸化物ナノシートに関して研究を進めてきた。このようなナノシートを利用すると、従来の手法では作製が非常に難しい極限のデバイスや触媒構造等を作製・評価することができる。例えば、水分解光触媒の分野では、pn 接合は電荷分離を促進させるため再結合が起こりにくい光触媒の構造として古くから検討されてきたが作製が難しいという課題があった。一方で、ナノシートの場合 n 型と p 型の半導体シートを貼り合わせるだけで、pn 接合光触媒を作製することができる^{5,6)}。ナノシートを使う利点はその接合状態にある。

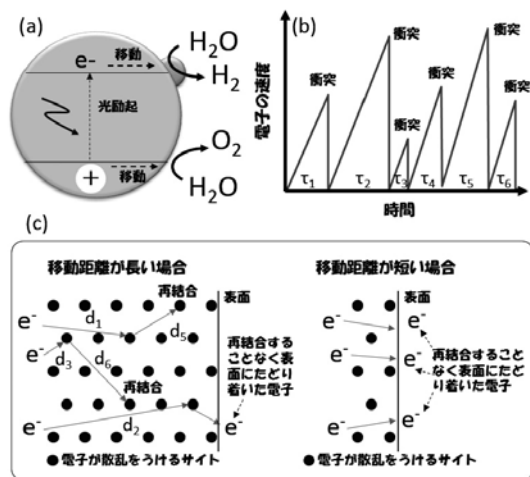


図 1 (a) 水分解光触媒の反応モデル図, (b) 電子が電界中で加速と衝突を繰り返す様子, (c) 光触媒の反応と半導体内部の電子の動きの簡単なモデル図

通常の粒子ではその接合は点と点であるため pn 接合の効果を十分に発揮できないが、シートの場合には面と面であるため、広い範囲で接合の効果を光触媒反応に活かすことができる。さらに、ナノシートの場合、pn 接合等を形成しなくても構造的に再結合を抑えることができる利点を持つ。先に説明したように、通常的光触媒では、電子や正孔が水と反応するためには少なくとも粒子の大きさ程度の距離を移動する必要がある。一方、半導体ナノシート一枚の四方の大きさは 50 ~ 5000nm と通常の半導体微粒子と同じであるが、その厚さは約 1nm と非常に薄い。このような構造では、電子が散乱するまで移動する距離よりも光触媒を薄くすることができるため、半導体内部で生成したキャリアが再結合することなく表面に到達させることができると考えている (図 1 (c) 右図)。実際、図 2 に示すように層状構造を持つ N-doped $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10-x}\text{N}_y$ とそのナノシートの光触媒活性を比較すると、ナノシートの方が高い光触媒活性を示す⁷⁾。触媒活性以外でのナノシート光触媒の活用方法として、光触媒反応のメカニズム解明のモデル触媒として活用することができる。以下、ナノシートを利用した光触媒反応での水素生成機構の解明に関する最近の研究結果を紹介する。

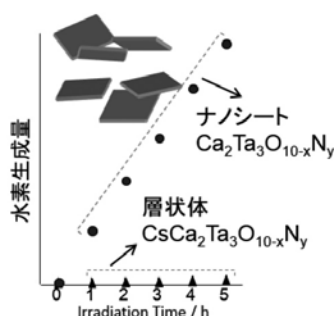


図 2 層状体とそのナノシート光触媒の水素生成活性

2. 光触媒反応における水素の生成機構

水素生成の中間体に関する研究は、古くから実施されており⁸⁾、現在までに図 3 に示すようなモデルが提案されている。最初はプロトンが光触媒表面から電子を受け取り、プロトンの還元的吸着 (教科書によっては原子状水素の吸着) が表面で起こる。その後、二つの表面に吸着した水素同士が会って水素分子として脱離すると、光触媒表面に吸着した水素にプロトンと電子が同時に会って、水素分子として脱離することにより水の還元が進行すると考えられている。一方、実際的光触媒では、半導体粒子単体だと水素生成速度は非常に遅いため、適切な助触媒ナノ粒子 ($\text{Rh}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$, PtO_x , NiO など) を粒子表面に担持することが必要である。つまり、水素生成反応 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) において助触媒は、反応サイトの付与や活性化エネルギーの低減等をもたらしていることが考えられている。しかしながら、実は未だ助触媒上でどのような中間状態を

経由して 2 個のプロトンが 1 個の水素分子に変換されているか、原子レベルでの反応中間状態の解明は達成されていない状況であり、水素生成のメカニズムは依然として多くの推測が含まれている。例えば、中間体である還元プロトンや原子状水素の吸着という表現は曖昧であり、原子状水素の吸着なのか、水素ラジカル、プロトン、ヒドリドなのかは良く分かっていない。助触媒には貴金属酸化物も用いられるが、酸化物上の酸素原子にプロトンの還元吸着がどのように起こるか不明な点も多い。計算化学は反応中間体やその反応機構を探索する上で、大きなツールであるが、水分解光触媒の場合はその触媒構造が複雑すぎるため、実際の構造を反映した理論計算が難しい。可視光応答性の水分解光触媒である、 RhCrO_x 担持 GaN-ZnO 固溶体光触媒の場合、水素生成は GaN-ZnO 半導体の光吸収で生成した電子が RhCrO_x 助触媒上に移動し、助触媒上のどこかで起こること考えられている。しかしながら、水素が助触媒上から発生するとして反応中間体や電子移動を計算しようとした場合、半導体結晶面と助触媒のどの結晶面が接合しているかの組合せは非常に多くある。理論計算では直径 1-2nm 程度のナノ粒子の (100) 面が半導体の (100) 面と接合しているような限定された接合界面を持つモデル構造を用いて、水素が助触媒上から放出される際の中間状態の予測はできるが、ごく限られた結晶構造を利用して計算化学的手法で求めた中間状態は、実際の構造とは言い難い。このように、複雑な不均一触媒の遷移状態解析において、理論と実験の溝は依然として深い。また、実際的光触媒では半導体から助触媒へ電子が移動するため、接合界面の電子移動を考慮した計算は難しい場合が多い。

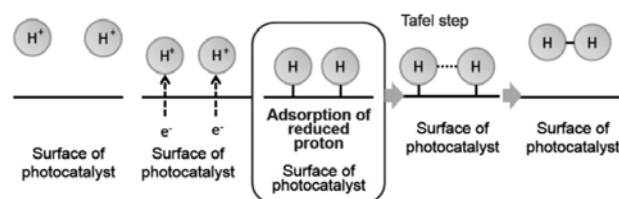


図 3 光触媒表面上での水素生成過程の反応機構モデル

3. Rh^{3+} -doped TiO_2 ナノシートを用いた水素生成の反応機構の解明

本研究では、先に示した課題を解決した反応機構の調査方法として、助触媒サイトが結晶内にドーピングされた酸化物ナノシート光触媒を用いた水素生成のメカニズムを検討した。従来の半導体粒子に助触媒機能を有する金属イオンをドーピングしてもその多くは粒子内部に存在するため、ドーピングサイトは実際の反応には関与できない。一方、厚さ方向に金属イオンのサイトが 1 個のみのナノシートを用いるとドーピングされた金属イオンサイトは常に外部の環境と接することができるため、ドーピングサイトのすべてが反応サイトとし

て機能できる環境になる。その他の利点として、助触媒がドーパされたナノシートを用いると正確な水素生成サイトの原子レベルでの構造情報を得ることができる。先に述べたように通常の光触媒上の助触媒には様々な結晶面が反応面として考慮すべきであるが、ナノシートの場合、面内のドーパサイトに計算を限定できる。さらに、透過型電子顕微鏡を用いることでナノシートのどこに助触媒がドーパされているか具体的に観察することができるため、観察された実際の触媒構造をそのまま計算の構造に用いることができる。我々は、このような実験を実施するため、 Rh^{3+} -doped TiO_2 ナノシートを合成した。このナノシートは次のように作製することができる。はじめに、Rhがドーパされた層状チタン酸セシウムを合成した後、層間のセシウムイオンを酸処理によりプロトンに交換する。その後、テトラブチルアンモニウムヒドロキシル水溶液中で攪拌することで、インターカレーションによる膨潤反応により層状構造が剥離され、単層ナノシートを得ることができる。図4 (a)は Rh^{3+} -doped TiO_2 ナノシートのモデル構造である。 Rh^{3+} はTiサイトにドーパされており、Rhサイトは水素生成の助触媒として機能することを確認している⁹⁾。これにより、助触媒と半導体の接合界面を計算で考える必要がなくなる。Rh原子はTi原子に比べて原子番号が大きく離れているため、透過型電子顕微鏡を用いることでナノシートのどこにRhがドーパされているか具体的に観察することができる。実際、このナノシートのHAADF-STEM (高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡) 像は図4 (b)であり、1原子反応サイトであるRhサイトの原子レベルの構造情報を得ることができる⁹⁾。また、EXAFS (広域X線吸収微細構造) 測定結果から、ドーパされたRhの第一配位圏の酸素の配位数は5.5と見積もられた。配位数が6よりも小さい理由は、 Ti^{4+} サイトに低価数の Rh^{3+} がドーパされるため、 Rh^{3+} が2個ドーパされると電荷バランスを保つため1個の酸素欠陥ができるためである。HAADF-STEMとEXAFSの結果より、図4 (c)に示すようなモデル構造を作製した。このモデルでは71個の酸素、34個のTi、2個のRh、1個の酸素欠陥を含んだ構造である。この構造モデルを用いてDFT (密度汎関数理論) 計算を実施し、安定な水素生成の中間体構造を求めた。計算にはCASTEP (密度汎関数理論に基づく量子力学プログラム) コードを用いた。その結果、Ti-O周囲よりもRh-O周囲に水素が吸着した構造が安定であり、さらに欠陥をもつ酸素欠陥を持つRh-O周囲に水素が吸着した中間体構造が最も安定であることが分かった。DFT計算により求めた中間体の構造を図5に示す。この構造では1つの水素がRhに直接結合し、もう一つの水素がRhのとなりの酸素に結合している。このとき、Rh-Hの水素の電荷はマイナスであるためヒドリド的であり、Rh-O-Hの水素の電荷はプラスであることからプロトン的であることが示された¹⁰⁾。

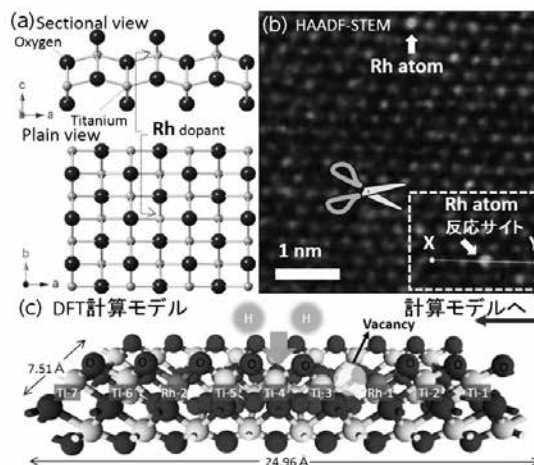


図4 Rh-doped TiO_2 ナノシートの (a) モデル構造, (b) HAADF-STEM 像, (c) DFT 計算モデル

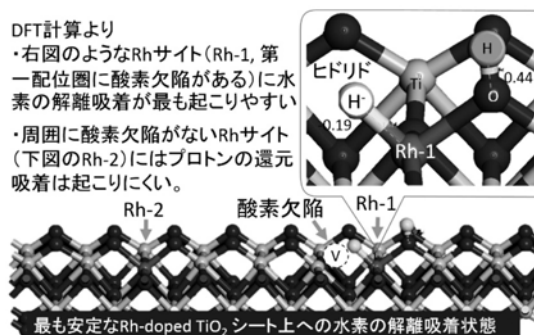


図5 DFT 計算で得られた Rh-doped TiO_2 ナノシート上での最も安定な水素の解離吸着状態

DFT 計算で得られた予測が正しいか、室温で Rh-doped TiO_2 ナノシートに水素や重水素を吸着させ、FT-IR で分析したところ、水素分子の解離吸着後に Rh-H と O-H の結合、重水素吸着後に Rh-D と O-D の結合が生成していることが確認され (図6)、DFT 計算結果は実験結果と一致することが明らかになった。ダブルチェックとして、水素を室温で Rh-doped TiO_2 表面に解離吸着させ、 $^1\text{H-NMR}$ (核磁気共鳴) を測定すると -8ppm にヒドリドに由来するシグナルが検出されている (図7)。

また、重水素分子を解離吸着させた Rh-doped TiO_2 を HCl と接触させたところ質量数 3 の水素 (HD) が検出され、これは Rh-D と D^- と HCl の H^+ が反応し HD が生成したと考えることができる。このように化学反応を利用した検証でも、ヒドリド種の存在を強く支持する結果を得ている。また、光触媒反応時に励起した電子が Rh サイトに移動するか調査するため、酸素欠陥を持つ Rh と持たない Rh の 2 種類のドーパントが存在する TiO_2 ナノシートモデル構造を用いて DFT 計算過程に 1 個電子多く入れて構造を安定化した前後での全構成元素の電荷の変化を比較した。図8の縦軸は構成元素の電荷比 (ニュートラルで計算した場合 / 電子を 1 個追加した場合) である。酸素欠

陥を第一配位圏にもつ Rh (1) の電荷のみが大きく変化し、酸素欠陥がない Rh (2) の電荷比は変化していない。つまり、追加で入れた電子は Rh サイトに移動する傾向があり、特に Rh サイトの周りに酸素欠陥があるとその傾向が強くなる。

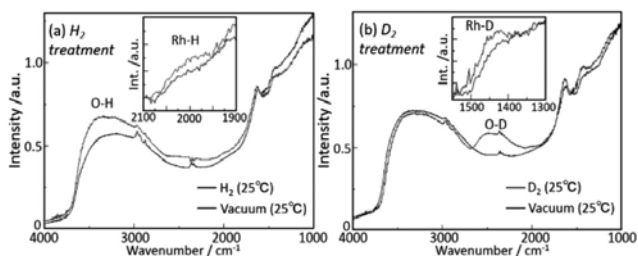


図6 (a) H_2 , (b) D_2 ガス中で測定した Rh-doped TiO_2 ナノシート粉末の FT-IR スペクトル (室温)

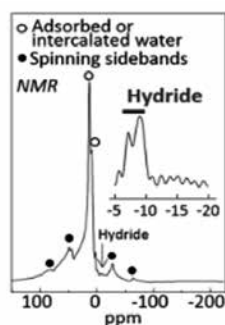


図7 水素吸着 Rh-doped TiO_2 シートの 1H NMR スペクトル

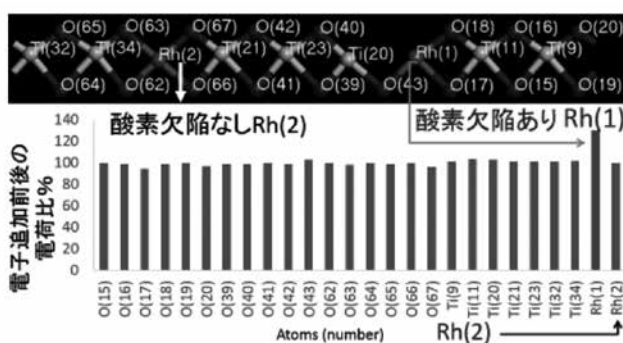


図8 計算条件に電子を1個多く入れて構造を安定化した前後の全構成元素の電荷の変化

4. まとめ

本稿では、ナノシートの特徴を利用した光触媒開発と反応機構解明について紹介した。光触媒の水素生成の分野では、ヒドリド種がその反応中間体に関与していることはこれまで殆ど検討されてこなかったが、本研究により少なくとも Rh-doped TiO_2 ナノシート光触媒では、ヒドリド種が中間体に関与していることが強く示された。このような、貴金属孤立反応サイトを比較的簡単に導入できるナノシー

トは光触媒だけではなく、水素化触媒や酸化触媒やその反応機構解明のモデル触媒としても利用できると期待している。

この特別寄稿は「公益信託 ENEOS 水素基金」の2017年度の研究対象となられた先生方に寄稿をお願いし、ご快諾いただいたものです。

(JXTG Technical Review 編集事務局)

— 参考文献 —

- 1) A. Kudo, Y. Miseki; *Chem. Soc. Rev.*, 38, 253 (2009).
- 2) Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriya, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome, M. Katayama, S. Akiyama, H. Nishiyama, Y. Inoue, T. Setoyama, T. Minegishi, T. Takata, T. Yamada, K. Domen; *Joule*, 2, 509 (2018).
- 3) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, and K. Domen; *Nature*, 440, 295 (2006).
- 4) Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, Miao Z., C. Wang, Z. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Li, I. D. Sharp, A. Kudo, T. Yamada, K. Domen; *Nature Mater.*, 15, 611 (2016).
- 5) S. Ida, A. Takashiba, S. Koga, H. Hagiwara, T. Ishihara; *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 1872 (2014).
- 6) K. Awaya, A. Takashiba, T. Taniguchi, M. Koinuma, T. Ishihara, S. Ida; *Chem. Commun.*, 55, 4586 (2019).
- 7) S. Ida, Y. Okamoto, M. Matsuka, H. Hagiwara, T. Ishihara; *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 15773 (2012).
- 8) R. Baba, S. Nakabayashi, A. Fujishima, K. Honda; *J. Phys. Chem.*, 89, 1902, (1985).
- 9) S. Ida, N. Kim, E. Ertekin, S. Takenaka, T. Ishihara; *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 239 (2015).
- 10) S. Ida, K. Sato, T. Nagata, H. Hagiwara, M. Watanabe, N. Kim, Y. Shiota, M. Koinuma, S. Takenaka, T. Sakai, E. Ertekin, T. Ishihara; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 9073 (2018).