

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	半導体光触媒に対する酸化コバルトナノ粒子の担持効果
Title(English)	
著者(和文)	岡崎めぐみ
Author(English)	Megumi Okazaki
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11724号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:前田 和彦,石谷 治,岡田 哲男,小松 隆之,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11724号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

# 半導体光触媒に対する酸化コバルトナノ粒子の担持効果

岡崎 めぐみ (主指導教員 前田 和彦; 副指導教員 石谷 治)

## 【序論】

太陽光エネルギーから再生可能エネルギーである水素を得る技術の一つとして、半導体光触媒を用いた水分解反応が注目を集め、盛んに研究が進められている。半導体光触媒反応では、半導体が有するバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射することで、励起種(電子および正孔)が生成し、半導体表面上にて酸化還元反応が進行する。このプロセスの中で、発生した励起種は容易に再結合し、光触媒活性低下の要因となることが知られている。そこで励起種の再結合を防ぐ手法として、励起種を捕捉することが可能な助触媒ナノ粒子の半導体表面上への修飾が一般的に用いられる。中でも金属酸化物ナノ粒子は、水の酸化に伴う酸素生成反応に対する助触媒として作用することが知られており、これまで多くの半導体光触媒活性向上に大きく寄与してきた。しかしこれまでは、半導体光触媒そのものの材料開発や機能拡大に目的を置いた報告例が多かったため、助触媒担持は反応活性向上のための一つ的手段に過ぎず、助触媒そのものに着目した研究はほとんど成されていない。そこで本研究では、水の酸化助触媒として広く知られている酸化コバルト( $\text{CoO}_x$ )ナノ粒子に着目し、半導体光触媒への担持効果を調査した。さらに、これまで経験的に選定されていた助触媒ナノ粒子の触媒能を決定し得るパラメータを見出すと共に、その可視化を実現することによって水の酸化反応に有効な助触媒の選定指針の提案を試みた。

## 【結果と考察】

### 1. $\text{CoO}_x$ ナノ粒子の水の酸化助触媒能の評価<sup>1</sup>

$\text{CoO}_x$  ナノ粒子は水の酸化助触媒として作用することが広く知られているものの、その効果の度合いは担体半導体光触媒が有する性質(粒径や欠陥準位など)に左右される。そのため、これまでは半導体の種類ごとの各論で  $\text{CoO}_x$  助触媒の有効性が議論されており、 $\text{CoO}_x$  自身が有する水の酸化助触媒能に関する報告例は我々の知る限り存在しない。本章では、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子の水の酸化助触媒能を明確にすることを目的として、正孔が特定の位置に蓄積される  $\text{Au/TiO}_2$  光電極に対する  $\text{CoO}_x$  助触媒の位置選択的担持、および  $\text{Au/TiO}_2$  光電極の水の酸化性能向上を試みた。

$\text{Au/TiO}_2$  光電極に対して可視光を照射すると、局表面プラズモン共鳴効果によって  $\text{TiO}_2$  薄膜と接している  $\text{Au}$  ナノ粒子の外周にホットホール(正孔)が蓄積し、水の酸化反応が進行する。そのため、ホットホールが蓄積する  $\text{Au}$  ナノ粒子外周に対し、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子を位置選択的に担持することで、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子が直接ホットホールを捕捉でき、 $\text{CoO}_x$  自身が有する水の酸化助触媒能を量ることが可能となる(図 1)。

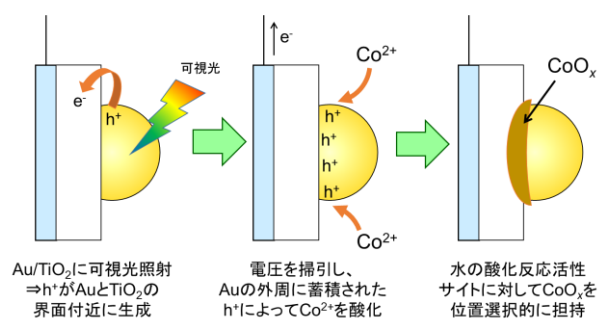


図 1.  $\text{Au/TiO}_2$  光電極に対する  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子助触媒の位置選択的担持。

光電気化学的手法を用い、 $\text{Au/TiO}_2$  光電極に対して  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子の修飾を試みたところ、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子の位置選択的な担持に成功した。また、担持の際の光照射時間の調整により  $\text{CoO}_x$  担持量を制御が可能であることが明らかとなった。光電気化学測定の結果、 $\text{CoO}_x$  担持量を最適化した  $\text{CoO}_x/\text{Au/TiO}_2$  光電極では、 $\text{Au/TiO}_2$  光電極に比べて水の酸化反応に伴う光電流値が 2-3 倍程度向上することが確認された。一

方、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子をランダムに担持した場合には約 1.5 倍の活性向上しか認められなかった。このことから、位置選択的担持によって  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子自身が有する水の酸化触媒能を最大限引き出すことができたと考えられる。

## 2. $\text{CoO}_x$ ナノ粒子の光吸収に伴う水の酸化反応促進効果<sup>2,3</sup>

$\text{CoO}_x$  ナノ粒子を  $\text{TiO}_2$  に担持した  $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$  は、それ自身が可視光下における水の酸化光触媒として機能する。 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$  では、可視光照射によって表面  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子から  $\text{TiO}_2$  の伝導帯へと電子遷移が生じ、 $\text{CoO}_x$  中に正孔が蓄積し水の酸化反応が進行する(図 2)。しかし、本光触媒系は近年報告された材料であり、光触媒活性を決定する(もしくは影響を与える)要因に関する知見が不足していた。そのため、本博士論文では、表面担持  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子および担体である半導体それぞれが光触媒活性に与える影響を調査した。

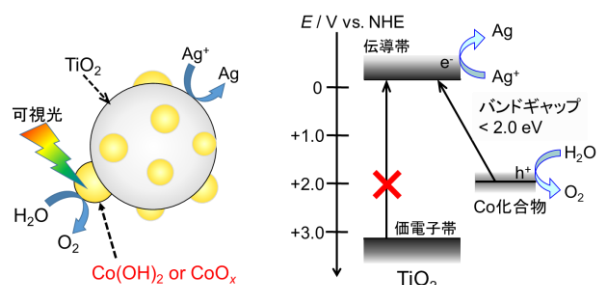


図 2.  $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$  における水の酸化光触媒反応。

まず、 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$  の類似系として第一遷移金属酸化物  $\text{MO}_x$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) を修飾した  $\text{TiO}_2$  光触媒に対し、その水の酸化光触媒活性を比較した。その結果、可視光下において水の酸化光触媒活性を示したのは  $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$  と  $\text{NiO}_x/\text{TiO}_2$  の 2 種のみであり、それらの活性を比較すると  $\text{Co}$  の方が圧倒的に高いことが確認された。したがって  $\text{MO}_x$  の中で、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子が特異的に  $\text{TiO}_2$  との電子的な相互作用を有することによって、水の酸化光触媒活性を示すことが示唆された。

次に  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子を担持する半導体光触媒担体の粒径効果に関して調査した。本章では  $\text{SrTiO}_3$  を担体として用いた。その結果、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子の担持量および担持手法を固定した場合、 $\text{SrTiO}_3$  の粒径が大きいほど、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子が凝集体を形成し、水の酸化光触媒活性の低下を招くことが確認された。また  $\text{SrTiO}_3$  担体の粒径が小さすぎる場合は  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子は高分散に担持される一方、光吸収強度が弱まって光触媒活性が低下することが明らかとなった。故に、 $\text{CoO}_x/\text{SrTiO}_3$  の水の酸化光触媒活性向上のためには、「 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子の高分散な担持」および「十分な光吸収能」の両方が必要であることが考えられる。

## 3. $\text{CoO}_x$ ナノ粒子中の電子の化学ポテンシャルの見積もり<sup>4</sup>

粉末表面に担持された  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子の水の酸化触媒能を理解するためには、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子が有する水の酸化反応に対する「駆動力」を測定し、議論することが必須である。ここでの「駆動力」は、一般的に酸化還元反応に関わる軌道やバンドのエネルギー準位から知ることができる。一方バンド構造を形成する粒径( $\sim 10$  nm)より小さな粒径を持つナノ粒子では、ナノ粒子中の電子の化学ポテンシャルを測定することによって「駆動力」を見積もることができると考えた。しかし、水溶液中に懸濁した半導体光触媒表面上に不均一に担持された  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子の電子の化学ポテンシャルを、現状の測定装置を用いて直接観測することは難しく、それゆえ  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子を用いた水の酸化触媒反応に対する熱力学的な観点からの議論はほとんどされていなかった。そこでまず本章では、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子をはじめとした  $\text{MO}_x$  ナノ粒子が有する電子の化学ポテンシャルを測定する手法の確立を試みた。

$\text{CoO}_x$  ナノ粒子の電子の化学ポテンシャルの見積もりは、 $\text{Ru(II)}$  錯体を光増感剤として用いた水の光化学的な酸化反応を応用した(図 3)。本反応では、 $\text{Ru(II)}$  錯体光増感剤が単色可視光によって励起され、酸化

的消光に伴って  $\text{Ru}^{3+}$ 種が生成する。そこへ  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子から  $\text{Ru}^{3+}$ 種へと電子移動が発生すると、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子中に正孔が蓄積され、水の酸化反応が進行する。ここで、 $\text{CoO}_x$  から  $\text{Ru}^{3+}$ 種への電子移動が進行するための条件として、 $\text{CoO}_x$  の電子の化学ポテンシャルが、 $\text{Ru}^{3+}$ 種が有する基底状態における酸化電位( $\text{Ru}^{3+/2+}$ )よりも負側であることが挙げられる。一方  $\text{CoO}_x$  の電子の化学ポテンシャルが、 $\text{Ru}^{3+/2+}$ よりも正側に位置した場合、電子移動に伴う水の酸化反応は進行しない。したがって、光反応における水の酸化反応の進行の有無から  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子のしきい値を見積もることとした。

光反応の結果、 $\text{CoO}_x$  ナノ粒子中の電子の化学ポテンシャルは、水の酸化電位( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ )から 0.22–0.30 V 正側に位置することが確認された。つまり、半導体光触媒表面上に担持された  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子の水の酸化反応に対する擬過電圧は 0.22–0.30 V と見積もられた。同様の手法で他の  $\text{MO}_x$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Ir}, \text{Ru}$ ) ナノ粒子の電子の化学ポテンシャルのしきい値を見積もったところ、水の酸化反応に対する擬過電圧の大小関係は  $\text{RuO}_x < \text{IrO}_x < \text{CoO}_x < \text{NiO}_x$  となっていた。これは電気化学測定において一般的に得られる序列と一致しているため、本手法によって得られたポテンシャル見積もり値が、 $\text{CoO}_x$  をはじめとした  $\text{MO}_x$  ナノ粒子上における水の酸化触媒反応活性に深く影響を与えているパラメータであることが強く示唆された。

### 【報文目録】

- [1] **Okazaki, M.**, Suganami, Y.; Hirayama, N.; Nakata, H.; Oshikiri, T.; Yokoi, T.; Misawa, H.; Maeda, K. “Site-Selective Deposition of a Cobalt Cocatalyst onto a Plasmonic Au/TiO<sub>2</sub> Photoanode for Improved Water Oxidation” *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 5142–5146.
- [2] **Okazaki, M.**; Wang, Y.; Yokoi, T.; Maeda, K. “Visible-Light-Driven Water Oxidation Using Anatase Titania Modified with First-Row Transition-Metal-Oxide Nanoclusters” *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 10429–10434.
- [3] **Okazaki, M.**; Eguchi, M.; Uchiyama, T.; Lu, D.; Kato, H.; Uchimoto, Y.; Kakihana, M.; Maeda, K. “Effects of the SrTiO<sub>3</sub> support on visible-light water oxidation with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles” *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 16959–16966.
- [4] **Okazaki, M.**; Yamazaki, Y.; Lu, D.; Nozawa, S.; Ishitani, O.; Maeda, K. “Determination of electron potential of water oxidation nanoparticle catalysts”, submitted. [他 6 件]

### 【講演目録】

岡崎 めぐみ・山崎康臣・石谷治・前田 和彦、「表面担持酸化コバルトナノ粒子の見積もり方法の確立」、第 127 回触媒討論会、オンライン、2021 年 3 月(注目講演選出)

**Okazaki, M.**; Yamazaki, Y.; Ishitani, O.; Maeda, K., “Measurement of the photogenerated hole potential on a semiconductor photocatalyst for water oxidation with Ru(II) complex photosensitizers” 2019 年光化学討論会、愛知、2019 年 9 月(優秀学生発表賞 *Journal of Photochemistry and Photobiology C* 賞受賞) [他 27 件(受賞 1 件)]

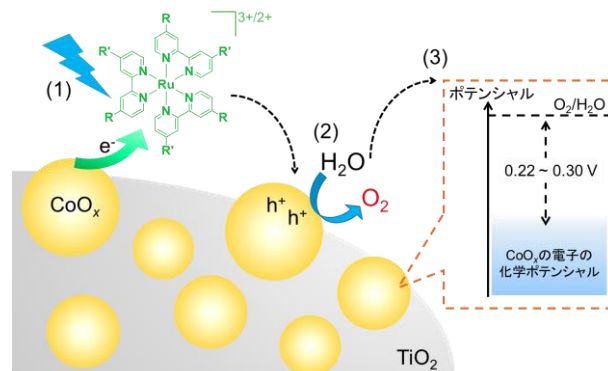


図 3. Ru(II)錯体光増感剤を用いた  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子上での水の光酸化反応の概略。

- (1) 光励起によって酸化された  $\text{Ru}^{3+}$ 種が  $\text{CoO}_x$  ナノ粒子から電子を受け取ると、  
 (2) 正孔( $\text{h}^+$ )による水の酸化反応が進行し、  
 (3) 反応の進行の有無から電子ポテンシャルの見積もりが可能になる。