

強誘電性の光触媒を用いた水分解から水素製造システムの開発

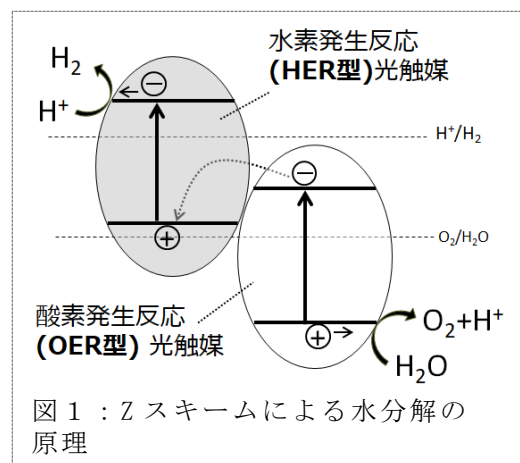
山形大学 大学院理工学研究科 情報・エレクトロニクス専攻

有馬 ボシールアハンマド

1. はじめに

世界的な化石燃料の不足と、それに伴う環境問題を受けて、温室効果ガスや汚染物質を排出しない再生可能かつクリーンなエネルギー源の開発が求められている。その中で、水素は有望なエネルギー源として注目されている。特に、光触媒を用いた水分解による水素製造は、太陽エネルギーを直接化学エネルギーに変換する反応であり、最もクリーンな水素製造技術となる可能性を秘めている⁽¹⁾。

水の完全分解（水素と酸素は同時に発生するシステム）のために Z スキーム型光触媒システム（図 1）が必要である。Z スキーム法では水素発生反応 (HER) と酸素発生反応 (OER) の二種類の光触媒を組み合わせる事で水の完全分解ができ、安定的に水素と酸素の製造が可能と知られている⁽¹⁾。一般的に基礎研究段階では片方の光触媒（例、HER 型）を用いて研究行われ、次の段階（実用化段階）では、両方の光触媒を用いられる。我々は以前の研究では HER 型光触媒として CdS ナノコンポジットを合成し、水素の産業生成用の最小限のエネルギー変換効率(1%)を達成に成功した。次の段階として、高効率な OER 型光触媒の開発を目指している。



通常の OER 型光触媒（例、 WO_3 、 BiVO_4 など）のエネルギー変換効率が低いことから、新たな光触媒の開発が求められている。最近では、自発分極を持つ光触媒（例、 BaTiO_3 、 KNbO_3 等）が注目されている。これらの光触媒では、自発分極の影響で励起電子・正孔の分離が向上し、光触媒効果が向上すると報告されている⁽²⁾。しかし、多結晶性粒子の場合、粒子内に自発分極の向きがランダムであり、互いに打ち消し合うため、合計の分極はほぼゼロになってしまい、光触媒活性への自発分極の影響が見られない。また、これらの、光触媒のエネルギーバンドギャップが大きく、紫外線しか吸収できないという問題がある。そこで、我々はこれまで研究されてない単結晶材料に着目した。単結晶粒子の場合、自発分極の向きは同じ方向になるため、強い分極が得られ、高効率な光触媒活性が期待できる。また、金属ドーピングによってこれらの単結晶材料の可視光応答が期待できる。今回の研究の前半では、多結晶の BaTiO_3 及び Mn, Nb 共ドーピング型 BaTiO_3 、後半では、単結晶の BaTiO_3 及び Mn, Nb 共ドーピング型 BaTiO_3 光触媒を合成し、自発分極の向上による光触媒活性の向上と可視光応答化を目指した。

2. 実験方法

多結晶の BaTiO_3 及び Mn, Nb 共ドーピング型 BaTiO_3 の合成には固相反応法を利用した。具体的には、粉末原料 BaCO_3 、 TiO_2 、 MnO_2 、 Nb_2O_5 をメノウ乳鉢で混合し、1273 K で 10 時間焼成した後、再び 1 時間粉碎した。最後に、1523 K で 15 時間焼成した。未ドーピング (0% Mn-Nb)、2.5% Mn-

Nb、5% Mn-Nb、7.5% Mn-Nb、10% Mn-Nb ドープの試料をそれぞれ MN-0、MN-2.5、MN-5、MN-7.5、MN-10 と名付けた。

単結晶の BaTiO_3 及び 5% Mn-Nb ドープ型 BaTiO_3 の合成には水熱合成法を用いた。具体的には、10 mmol の TiO_2 、20 mmol の $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.75 mmol の $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.75 mmol の Nb_2O_5 及び 40ml の水に加え、30 分間攪拌した。この混合物をオートクレーブに移動し、所定の時間、温度で加熱した。その後、室温にて十分に冷却した後、水及びエタノールで洗浄し、80℃で乾燥させて試料の完成とした。合成した試料は、X 線回折 (XRD)、X 線光電子分光法 (XPS)、走査型電子顕微鏡 (FESEM) を用いて分析した。吸収および反射スペクトルは、UV-visible 分光光度計を使用して取得した。室温強誘電ヒステリシスループは、強誘電テスターを使用して測定した。

水分解から酸素生成において、光触媒の助触媒として CoO_x を担持した。 CoO_x の担持は、以下の手順で行った。一定量の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が 120 mg の BaTiO_3 試料を水に分散させ、10 分間超音波処理を行った。その後、溶液はホットプレートで蒸発させた。得られた粉末試料を 773 K で 1 時間焼結した。 CoO_x で担持した BaTiO_3 系試料を 30mg と、pH 緩衝剤として 30 mg の La_2O_3 を含む試料を、0.2M AgNO_3 水溶液 40 ml に分散させた。反応容器をゴム栓で密閉し、内部を Ar ガスで 1 時間パージし、空気を除去した。光触媒懸濁液に、カットオフフィルター ($\lambda \geq 390 \text{ nm}$) を装着した 300 W キセノンランプから光を照射した。反応管内で発生したガスは 30 分ごとにシリンジで採取し、ガスクロマトグラフに手動で注入して分析した。

3. 研究の結果

a. 多結晶 BaTiO_3 及び Mn, Nb 共ドープ型 BaTiO_3 光触媒

合成した光触媒材料の表面形態、形状、及びサイズを分析するために、FESEM 画像を取得した (図 2)。未ドープの MN-0 試料の粒子サイズは約 $1 \mu\text{m}$ であったが、ドープ型試料 MN-2.5、MN-5、MN-7.5、及び MN-10 の平均粒子サイズは、それぞれ 500 nm、300 nm、380 nm、及び 390 nm であることが分かった。

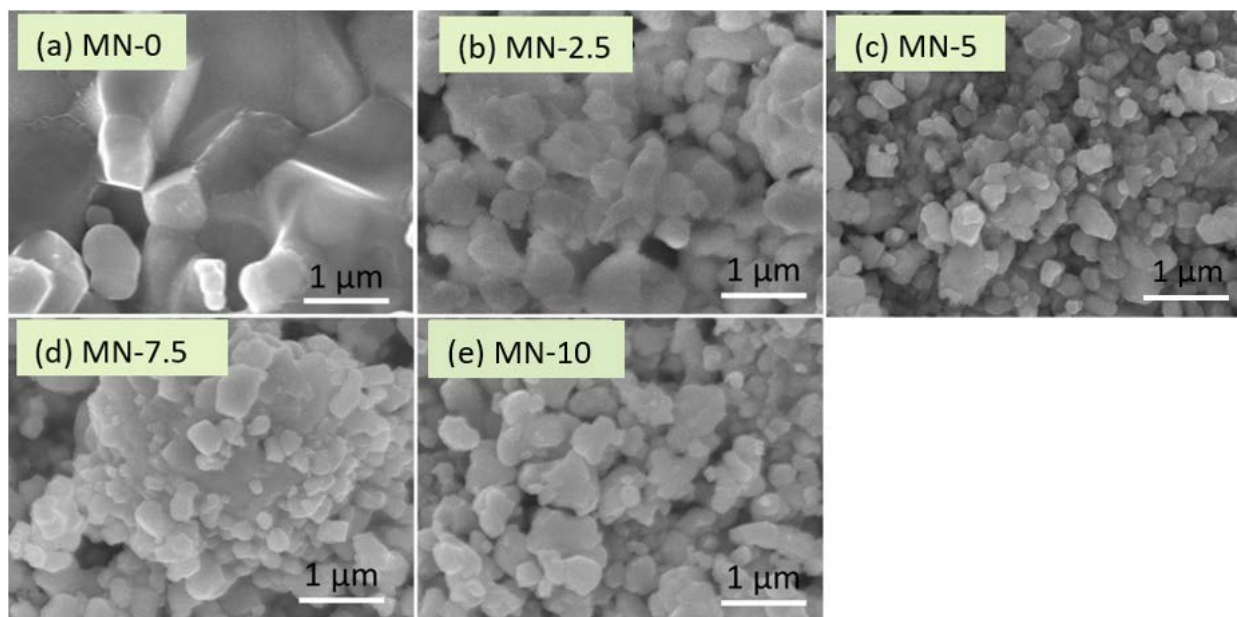


図 2 合成した試料の電子顕微鏡 (FESEM) 画像

図 3 には、合成した試料の X-線回折 (XRD) の結果を示す。XRD の結果、ドーブ及び未ドーブ型 BaTiO_3 の結晶構造は $P4mm$ 空間群を持つ正方晶系であることが分かった。一方、MN-10 試料は、 $Pm-3m$ 空間群を持つ立方晶系であった。次に、X 線光電子分光 (XPS) 測定を用いて、合成した試料の化学構造を確認した (データは示さない)。

合成した材料の可視光吸収特性を評価するために、吸光スペクトルを測定した (データは示さない)。未ドーブの BaTiO_3 (MN-0) は主に紫外 (UV) 領域の光を吸収するが、Mn, Nb ドーブ型 BaTiO_3 (MN-2.5, MN-5, MN-7.5, MN-10) では、吸収端が UV 領域から可視領域へシフトしたことが分かった。バンドギャップエネルギーを評価するために、すべての材料に対して拡散反射スペクトル (DRS) を測定した (図 4)。Kubelka-Munk 関数によって計算したバンドギャップエネルギーは、MN-0、MN-2.5、MN-5、MN-7.5、および MN-10 でそれぞれ 3.20、2.87、2.60、2.29、および 2.27 eV であった。

図 5a に酸素発生の実験結果を示す。未ドーブの光触媒 (MN-0) は可視領域での吸収能力が低いため、照射後 2 時間でほとんど酸素発生が見られなかった。一方、 BaTiO_3 の Ti サイトに Mn および Nb を共ドーブした場合、 O_2 発生速度が著しく向上した。特に、MN-5 サンプルは、約 $351 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ の最高の酸素発生速度を示した。しかし、これ以上のドーピング量では、ドーピング割合の増加に伴い、酸素発生速度は徐々に低下した。ドーブサンプルの酸素発生速度が未ドーブの BaTiO_3 よりも高かったの、吸収スペクトルの吸収端が UV 領域から可視領域へシフトしたことによると考えられる。さらに、助触媒 CoO_x が酸素発生性能に与える影響を調査するために、MN-5 サンプルに対して 0.2wt% から 2wt% までの範囲で CoO_x の含有量を変化させて実験した結果を図 5b に表す。0.2 wt% の CoO_x を含む MN-5 光触媒は、可視光照射下で $255 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ の酸素発生速度を示した。 CoO_x 含有量を 0.5 wt% に増やすと、酸素発生速度は顕著に向上し、 $351 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ に達して他のすべての試料を上回った。ただし、 CoO_x の含有量をさらに増やすと、酸素発生速度は徐々に低下した⁽³⁾。

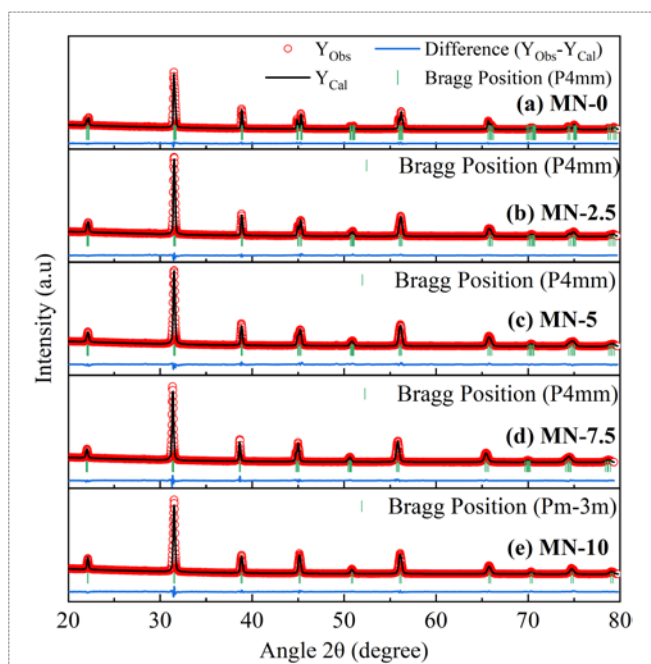


図 3 試料の X-線回折 (XRD) の結果

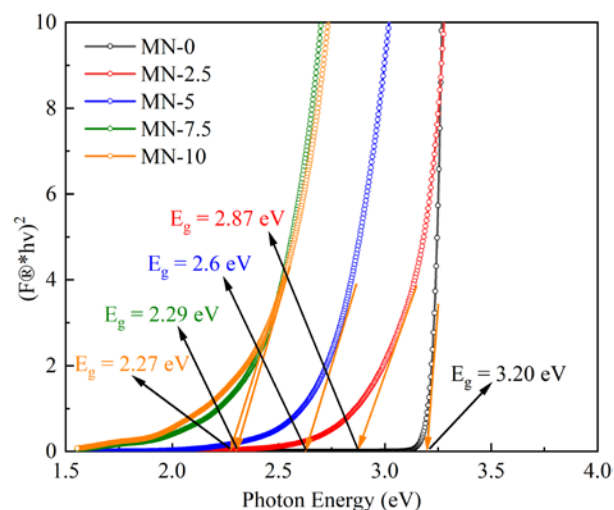


図 4 拡散反射スペクトル (DRS) 測定結果

ドーピングされた光触媒の中で、MN-5 サンプルはより高い O_2 生成速度を示した。この有望な光触媒性能の理由は、特に図 4 に示されているエネルギーバンドギャップを考慮すると、理解が難しいと言える。図 4 では、MN-7.5 および MN-10 サンプルのエネルギーギャップが MN-5 と比較して小さいと示されている。この観察結果を理解し解釈するために、追加の調査を行った。まず、他の分析に入る前に、調製したサンプルの FESEM 画像を再検討した。これにより、MN-5 の粒子サイズが他のサンプルと比較して小さいことが分かる。小さい粒子は、大きな粒子に比べて比表面積が高く、光触媒反応中により多くのアクティブサイトを提供する。その結果、増加した表面積が MN-5 サンプルの酸素発生速度を促進した可能性がある。

さらなる解釈のために、MN-2.5、MN-5、および MN-7.5 の材料について発光スペクトルの分析を行った（図 6a）。ドーピングされたサンプルにおける 350 nm での励起は、390 nm の発光ピークを示し、その強度の変動は異なる電荷担体ダイナミクスを示唆している。MN-2.5 の強いピークは、優勢な電子正孔結合再結合と、それによる電荷分離の阻害を示唆しており、光触媒反応を抑制する可能性がある。

一方、MN-5 のピーク強度は著しく低く、電荷分離の優位性を示唆しており、観察された優れた光触媒効率を支えている可能性がある。対照的に、MN-7.5 は相対的に高いピーク強度を示した。最終的に、MN-5 の著しく弱いピークは、電荷の分離で優位性を示唆しており、観察された優れた光触媒効率を支えている可能性がある。一方で、MN-7.5 は相対的に高いピーク強度を表す。最終的に、MN-5 の優れた光触媒効率は、抑制された発光が示すように、向上した電荷分離能力に起因すると考えられる。さらに、P-E ヒステリシスループを用いてサンプルの強誘電特性を調査し、MN-5 で観察された電荷分離の向上を裏付ける追加の証拠を得た。

図 6(b) は、室温で ± 25 kV/cm の電場を 50Hz の周波数で印加した際に得られた P-E ヒステリシスループを示している。アンドーピングの MN-0 材料は、典型的なヒステリシスループを示し、約 $20 \mu C/cm^2$ の高い飽和偏極を持つ（データを示さない）。これは、外部電場が存在しなくても双極子が特定の方向整列し、材料全体に純粋な分極が発生することを意味する。し

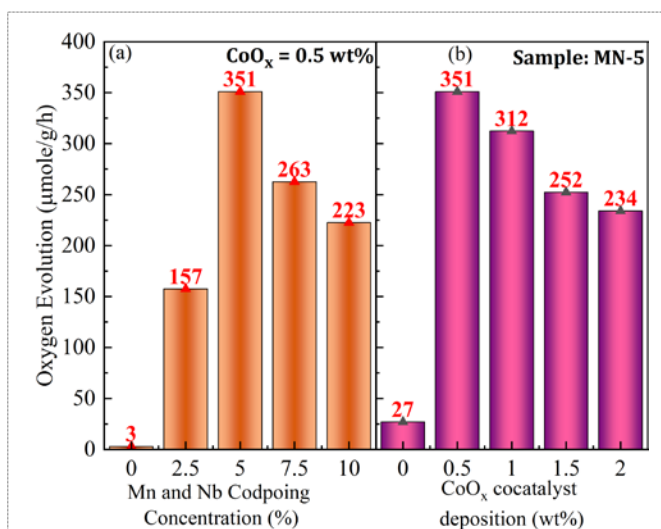


図 5 (a) 酸素発生量へのドーピング量及び (b) 酸素発生量への CoO_x 担持量の影響

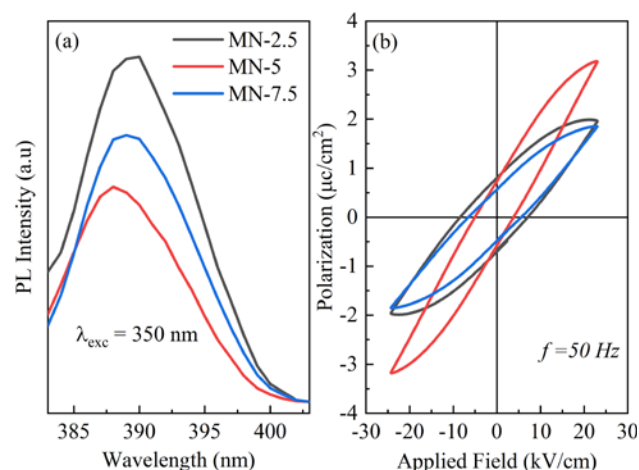


図 6 試料の (a) 発光スペクトル、(b) P-E ループ測定結果

かし、ドーピングされた材料では分極値が減少した。図 6(b) に示したように、MN-2.5 は約 $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の分極を示す一方、MN-5 は分極の増大を示し、MN-7.5 ではその後の分極の減少が確認された。図からは、MN-5 が最も高い分極を示していることが分かる。この自発分極が電荷分離を促進し、MN-5 サンプルの酸素発生速度を向上させたと考えられる⁽³⁾。

合成した光触媒の安定性を評価するため、可視光下で各 2 時間の 6 サイクル、合計 12 時間の実験を実施した。図 7 に示すように、最初のサイクル後の初期酸素発生速度が驚異的な $690 \mu\text{mol g}^{-1}$ であり、さらに 5 サイクルの追加および 12 時間の連続光照射の後でも、この速度はわずか 1.74% の低下にとどまり、 $678 \mu\text{mol g}^{-1}$ を維持した。この卓越した安定性と最小限の性能低下は、我々が開発した材料が実用的な酸素発生光触媒として極めて有望であることを示唆している。

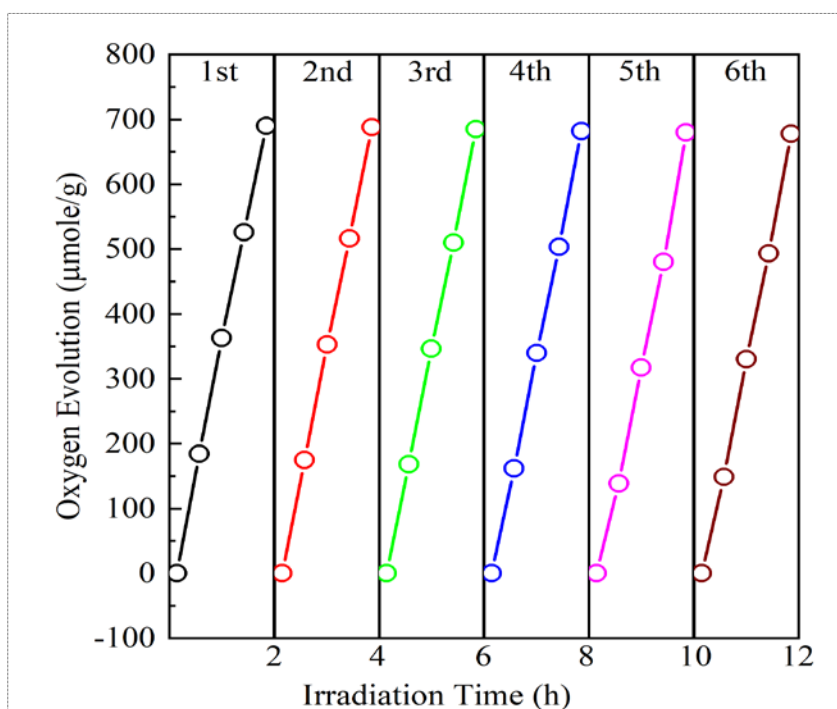


図 7 MN-5 試料から繰り返し酸素発生実験結果

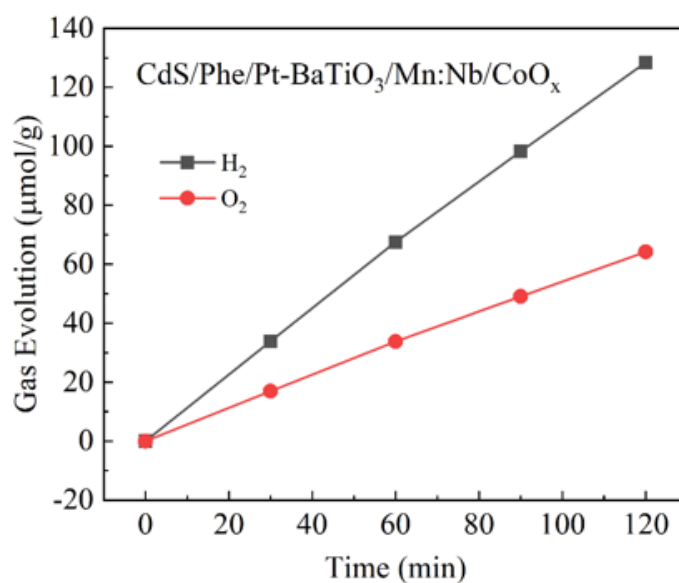


図 8 水の完全分解から水素と酸素製造評価

今回開発した OER 型光触媒 (MN-5、BaTiO₃/Mn:Nb /CoO_x) と、以前本研究室で開発した HER 光触媒 (CdS/ Phe/Pt コンポジット)^(4, 5)を用いた水の完全分解による水素・酸素生成の実験結果を図 8 に示す。可視光照射により、水素と酸素が同時に発生することを確認した。

b. 単結晶 BaTiO₃ 及び Mn, Nb 共ドーピング型 BaTiO₃ 光触媒

本研究の後半では、単結晶の BaTiO₃ 及びドーピング型 BaTiO₃ の合成に挑戦した。図 9a では、水熱合成法を用いて合成した単結晶 BaTiO₃ の SEM 画像を示す。BaTiO₃ はキューブ状の形態を示し、その粒径は約 100nm であることが確認された。詳しい分析測定は必要であるが、一般的に

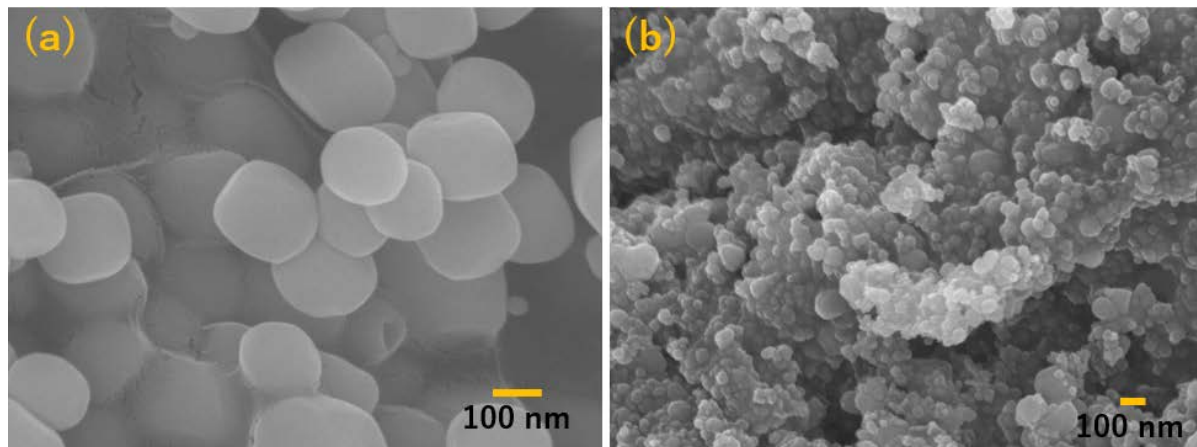


図 9 (a) BaTiO_3 (b) 5% Mn, Nb ドープ型 BaTiO_3 の SEM 画像

キューブ状やロッド状の粒子は単結晶であることが知られている。したがって、合成した BaTiO_3 試料も単結晶であると考えられる。

可視光応答型への変換を目的として、同じ水熱合成法を用いて 5% Mn, Nb ドープ型 BaTiO_3 を合成した。合成した試料の SEM 画像を図 9b に示す。ドープ型 BaTiO_3 は、図 9a のキューブ型とは異なり、ランダムな形状の粒子が形成されていることが分かる。一般的に、ランダムな形状の粒子は多結晶になりやすいことが知られている。ドープ型 BaTiO_3 の単結晶（キューブ形状の粒子）の合成するために合成条件を変更して再実験する必要がある。

図 10 では、合成した試料の X-線回折結果を示す。未ドープ BaTiO_3 場合も、Mn, Nb ドープ型 BaTiO_3 の場合も、不純物相のピークはほとんど見られず、ペロブスカイト構造に由来するピークが確認された。

未ドープ BaTiO_3 及び Mn, Nb ドープ型 BaTiO_3 の UV-vis 測定結果を図 11 に示す。未ドープ BaTiO_3 は主に紫外領域の光を吸収するが、Mn, Nb ドープ型 BaTiO_3 では、吸収端が紫外領域から可視領域へシフトしたことが分かった。計算の結果、未ドープ BaTiO_3 及び Mn, Nb ドープ型 BaTiO_3 の

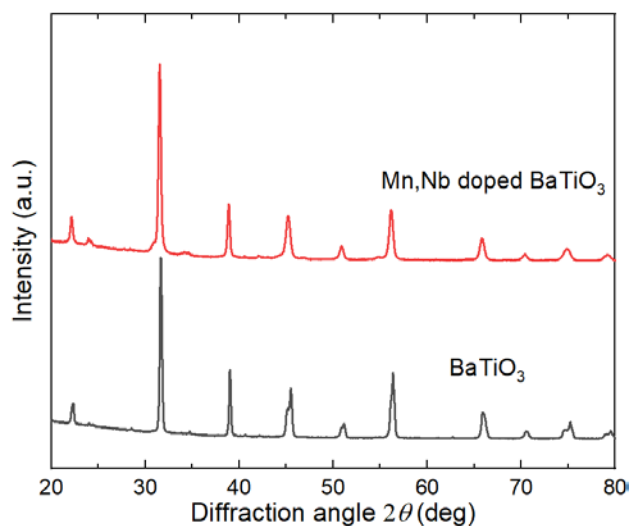


図 10 合成した試料の X-線回折の結果

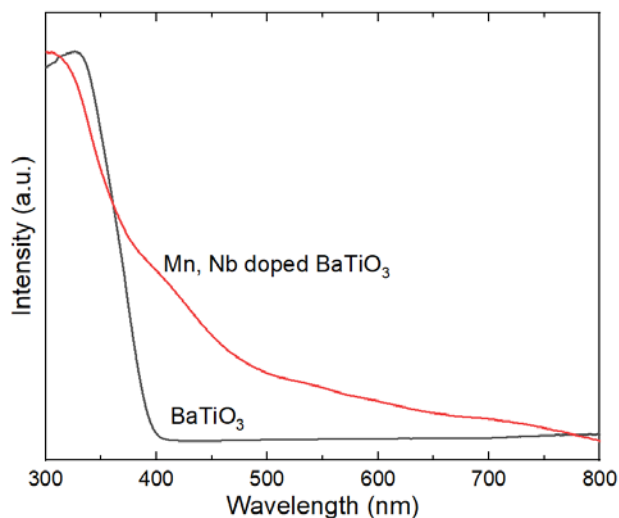


図 11 合成した試料の UV-Vis 測定結果

エネルギーバンドギャップは、それぞれ 3.20 eV および 2.60 eV であった。この結果は、本研究の前半で合成した試料のエネルギーバンドギャップと一致することから、水熱合成法による Mn, Nb ドープ型 BaTiO₃ を合成できることが分かった。しかし、これらの試料を用いて酸素製造実験した結果、どちらからも酸素発生を確認できなかった（データは示さない）。未ドープ BaTiO₃ は可視光を吸収できないため、酸素が発生しないことが分かる。一方、ドープ型 BaTiO₃ は可視光を吸収できるにもかかわらず、酸素の発生が確認されなかった。その理由については現在検討中である。

4. まとめ

本研究の前半では、Mn, Nb 共ドープ型 BaTiO₃ の多結晶材料を合成した。Mn, Nb を共ドープした BaTiO₃ サンプルは可視領域で光吸収を示し、同時に BaTiO₃ の強誘電特性が十分に保持されていることが分かった。また、ドープによる強誘電性が可視光反応下での光触媒反応中の電荷分離に寄与していることが分かった。調製した材料の光触媒安定性試験では、長時間の反応期間を通じて顕著な安定性が示された。本研究の後半では、Mn, Nb 共ドープ型 BaTiO₃ の単結晶材料の合成に挑戦した。水熱合成法では BaTiO₃ のキューブ型単結晶が形成するが、Mn, Nb を加えるとキューブ型単結晶が破壊されることが分かった。今後、合成条件や合成方法を変更し、再実験する予定である。また、ドープ型 BaTiO₃ は可視光を吸収できるにもかかわらず、酸素の発生が確認されなかったため、この点についてさらなる研究と改善が必要である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) S. Nandy, T. Hisatomi, M. Nakabayashi, H. Li, X. Wang, N. Shibata, T. Takata and K. Domen, "Oxide layer coating enabling oxysulfide-based photocatalyst sheet to drive Z-scheme water splitting at atmospheric pressure," *Joule*, vol. 7, pp. 1641-1651 (2023).
- 2) G. Zhang, J. Cao, G. Huang, J. Li, D. Li, W. Yao, T. Zeng, "Facile fabrication of well-polarized Bi₂WO₃ nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic activity," *Catalysis Science & Technology*, vol. 8, pp. 6420-6428 (2018).
- 3) A. Billah, A. N. Anju, F. Hirose, B. Ahmmad, "Visible-light-driven oxygen evolution by BaTiO₃ based ferroelectric photocatalyst via water splitting," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 12, pp. 15885 (2024).
- 4) A. Billah, F. Tojo, S. Kubota, F. Hirose, B. Ahmmad, "Organic molecule embedded CdS nanocomposite for hydrogen generation from water: Effect of precursor's concentrations," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 35302-35310 (2021).
- 5) F. Tojo, M. Ishizaki, S. Kubota, M. Kurihara, F. Hirose, B. Ahmmad, "Histidine decorated nanoparticles of CdS for highly efficient H₂ production via water splitting," vol. 13, pp. 3738 (2020).