可視光を吸収する粉末酸硫化物光触媒における光キャリアダイナミクス

Photocatalytic water splitting to produce H_2 , a clean energy source without CO_2 emissions, has attracted much interest in recent years, and the development of materials that can utilize visible light is being actively pursued worldwide to utilize solar energy with high efficiency. In this paper, transient absorption spectroscopy measurements and theoretical analysis of the measured data for $Y_2Ti_2O_5S_2$, a powdered visible-light absorbing oxysulfide-based photocatalyst, are performed to obtain quantitative guidelines for improving its solar energy conversion efficiency. As a result, we succeeded in extracting various physical properties including the photocarrier lifetime. Furthermore, we were able to clarify the conditions for improving the solar energy conversion efficiency from the simulation analysis based on the obtained physical properties.

Keywords: photocatalytic water splitting, visible-light absorbing oxysulfide-based photocatalyst, photocarrier dynamics, transient absorption spectroscopy

1 はじめに

地球規模の気候変動問題の解決に向けて,2020年 10月,日本政府は2050年までに二酸化炭素をはじめ とする温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする, カーボンニュートラルを目指すことを宣言した¹⁾.現 在,水力発電,風力発電,太陽光発電,バイオマス燃料 等の二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギーの利 用・実用化に関する研究開発が世界中で加速している. 化学エネルギーとして貯蔵・利用可能な水素は,熱エ

Photocarrier dynamics in a powdered visible-light absorbing oxysulfide-based photocatalyst

〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第5

産業技術総合研究所物質計測標準研究部門 松崎 弘幸*

ネルギーや電気エネルギーに変換可能であり,また燃 焼時に二酸化炭素を排出しないことから,クリーンな エネルギー源として大きな期待が寄せられている.水 素は水として地球上に豊富に存在する元素であるが, 単体の水素分子は稀少である.そのため,化石資源に 依らずに再生可能エネルギーを用いて製造する水素は, 「グリーン水素」と呼ばれ注目を集めている.無尽蔵 に降り注ぐ太陽エネルギーと半導体光触媒を利用して 直接水を分解し水素を製造する人工光合成は,究極の 「グリーン水素」製造法であり,現在研究開発が活発に 行われている.

太陽エネルギーを利用して,光触媒によって水を分 解し水素を生成する研究は,本多-藤嶋効果²⁾の発見 以来,これまで盛んに行われてきた³⁻⁸⁾.特に,粉末状 の光触媒は,塗布によってシート状にすることで安価 に大面積化することができ,太陽エネルギーによる大 規模な水素製造を可能にする.しかしながら,これま でに開発されてきた光水分解可能な酸化チタンなどの 光触媒材料は,その大半が紫外光しか利用できず,太 陽エネルギーから水分解反応エネルギーへの変換効率 (solar-to-hydrogen energy conversion efficiency, STH)は 1%未満と低い値にとどまっている.実用化の目安と なる STH 5%-10%を実現するためには,紫外光のみ ならず可視光を含むより長波長の光を吸収・利用でき る光触媒の開発が必要である.

粉末酸硫化物光触媒 Y₂Ti₂O₅S₂ (YTOS) は, バンド ギャップエネルギーが ~1.9 eV (吸収端 650 nm)の半 導体であり, 2019 年に堂免 一成東京大学特別教授ら によって初めて, 1 種類で水を水素と酸素に分解(全分 解)できることが報告された⁶. この光触媒は, 20 時 間にわたって水を水素と酸素に 2:1 の体積比で持続的 に分解することが可能であり,理論上では STH 10 % 以上が期待できる. しかし,現状の STH は 1 % 以下 であり, さらなる光触媒の改良が必要であるが, その 指針が明らかではなかった.

本稿では、YTOS の STH が低い要因を特定するため に、同粉末試料について行った、過渡吸収分光測定と その測定データに対する理論解析の結果を紹介する.

Hiroyuki MATSUZAKI^{*} (Research Institute for Material and Chemical Measurement, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)),

TEL: 029-860-5719, E-mail: hiroyuki-matsuzaki@aist.go.jp

さらに,得られた物性値に基づいて,STHの向上に必要な YTOS 粉末試料の定量的な改良の指針を提示する⁹⁾.

2 過渡吸収分光法

光触媒における光化学過程のダイナミクスを計測・ 解析し理解することは、光水分解反応の高効率化を 図る上で重要である.過渡吸収分光法は、超短パルス レーザー光照射によって瞬間的に生じる光励起状態の 生成・消滅過程を高い時間分解能で追跡する測定法で あり、材料やデバイス中で起こる過渡現象を観測し、 その動作機構・反応機構を解明する上で、有効な計測 手法である。筆者は、これまでに、数100フェムト秒 (fs) からミリ秒 (ms) 領域までの幅広い時間領域で, 過渡吸収(または正反射,拡散反射)スペクトルおよ び時間変化を、紫外から中赤外域の広波長領域で測定 可能なシステムを開発・整備し、さまざまな光触媒材 料への適用を進めてきた¹⁰⁻²¹⁾. Figure 1 に過渡吸収分 光法の測定原理の模式図を示した。過渡吸収分光法を 含む時間分解分光法には、大別して2通りの測定方法 がある。ひとつは現象の時間全体を直接測定する「直 接法」と、もうひとつは高繰り返しパルスレーザー光 を用いた「ゲート法」である。ナノ秒 (ns) 以上の時 間領域では、光強度信号の時間変化に計測器が十分追 随できるため、直接法が適用される.実際には、定常 的な強度を持つ検出光を用い,励起光による瞬間的な 検出光強度の時間変化全体をオシロスコープ等で直接 的に観測するのが一般的である.一方で,fsからnsに かけての時間領域では、ゲート法が用いられる。これ は、計測器を構成する光電変換素子や電気回路の応答 がns付近を境として、それより高速な時間領域で追随 困難になることが多いのが大きな理由である。ゲート 法では,励起光と検出光にパルスレーザー光を用いる.



Figure 1. Schematic of the measurement principle of transient absorption spectroscopy.

並進ステージを使用して,励起光または検出光の光路 長を変化させ,両者の間の時間差(1 fs は約 0.3 µm に 相当)を制御し,時間差の関数として検出光強度の変 化を測定する.同法では,時間分解能は励起光と検出 光のパルス時間幅で決定され,光検出器の応答速度に 左右されない点が特徴である.

一般に,粉末試料に光を入射すると,入射した光は 試料内部で透過, 散乱, 反射を繰り返した後, 再び試 料表面から出射される.これが拡散反射光であり、試 料内部を繰り返し通過した光であるため、透過スペク トルと良く似たスペクトル形状を示すことが知られて いる.本稿では、測定対象試料を CaF2 セルに封入し、 不透明な粉末試料からの拡散反射光を検出する配置で 過渡吸収分光測定を行った.この測定配置では、試料 を励起していない時の拡散反射した検出光強度を R₀, 励起した時の検出光強度 R として、吸収変化 ΔA(%) は、 $\Delta A(\%) = 100 \times (1 - R/R_0)$ で与えられる。適切な 検出光波長では、ΔA(%)は、パルスレーザー光で励起 することで試料中に対生成する電子と正孔(以下,総 称して光キャリアと呼ぶ)の濃度に比例するとみなす ことができ、ΔAの時間変化から光キャリアの濃度の 時間変化を観測することができる。光触媒における光 キャリアの生成および消滅過程のダイナミクスを詳細 に調べるためには、ピコ秒 (ps) 領域からマイクロ秒 (us) -ms までの幅広い時間領域でシームレスに過渡吸 収分光を行うことが有効である。

そこで、本稿では、3 ns 以下の時間領域では、検出 光として波長 5250 nm のフェムト秒パルスレーザー光 (パルス時間幅~100 fs)を用いて、上記のゲート法に よって過渡吸収測定を行った.この赤外光波長では主 に光生成した自由キャリアを検出していると考えられ る.一方で、3 ns 以上の時間領域では、連続発振の量 子カスケードレーザーからの波長 5250 nm の光を検出 光とし、高速光検出器(HgCdTe 半導体検出器 帯域 80 MHz)と高速オシロスコープ(帯域 2 GHz,サンプリ ングレート 5 GSa/s)を用いて、上記の直接法によっ て、過渡吸収信号の時間変化を 3 ns から 1 µs までの 範囲で測定した.両方の時間領域の測定で、励起光は 共通して波長 400 nm のフェムト秒パルスレーザー光 (パルス時間幅~100 fs)を用いた.

3 Y₂Ti₂O₅S₂ における光キャリアダイナミクス

Figure 2の左写真は,固相反応で合成された粉末状の YTOS であり,個々の粒子の粒径は,およそ 5 μm-10 μm である (Fig. 2 右 走査電子顕微鏡像を参照).以

下では、YTOS 粉末試料の過渡吸収分光測定とその測 定データに対する理論解析の結果について述べる.光 触媒は、光のエネルギーを利用して光触媒内部で光 キャリアを対生成させ、光キャリアが表面まで移動す ることで、光触媒表面に担持された助触媒と呼ばれる 活性サイトで特定の反応を起こす.Figure 3 で示すよ うに、光触媒表面で水を分解し水素を生成する反応を 高効率で起こすためには、光キャリアが光触媒内部で 再結合して消失することなく、水と接触する光触媒表 面に到達する必要がある.モットショットキー測定か ら、YTOS は N 型半導体であることがわかっており、 光触媒内部では光を照射しない暗下の状態で、電子が 正孔に対して過剰に存在する.そのため、光キャリア のうち正孔は過剰な電子と再結合して、反応前に失わ れやすく、現状の STH は非常に低い (0.007%).

光キャリアの再結合過程を詳細に追跡するために, 1 ps から 1 µs までの 6 桁にわたる時間幅で,過渡吸収 分光法による光キャリア濃度の時間変化をさまざまな 励起光密度で測定した. Figure 4 に代表的な励起光密 度での測定結果を示す. Figure 4(a)の黒実線は,この



Figure 2. Optical microscope (left) and scanning electron microscope (right) images of $Y_2Ti_2O_5S_2$ particles.



Figure 3. Schematic of photocatalytic water splitting reaction.

ような光キャリア濃度の時間変化に対して, Fig. 4(b) に示す光反応モデルに基づいて数値解析を行った結果 である。約10 ns 以下の光キャリアの減衰は, 励起光密 度依存性があることから, 電子と正孔は二分子的な再



Figure 4. (a) Time profiles of photocarrier density normalized at t = 1 ps for typical excitation photon densities (open circles, 7.9×10^{17} cm⁻³ and 7.9×10^{18} cm⁻³) in Y₂Ti₂O₅S₂. Pump photon energy is 3.1 eV. Solid lines correspond to the results of theoretical calculation. (b) Proposed model schematic showing exponential-tail trap state of valence band along with band-to-band bimolecular recombination between mobile electrons and mobile holes and trapping/detrapping processes of holes.

Physical property	Numerical value
Biomolecular recombination rate constant (k_r)	$1.57 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Equilibrium electron density (n_{eq})	$5.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Trap density of exponetial-tail state of valence band (N_t)	$5.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Charactristic energy of exponential-tail state of valence band (E_0)	0.137 eV

Table 1. Evaluated physical property values of $Y_2Ti_2O_5S_2$.

結合をしていると考えられる。一方で、約100 ns より 長時間で観測された減衰挙動は、正孔が欠陥にトラッ プされたために寿命が長くなっていることを示唆して いる. トラップ状態のエネルギーが価電子帯に近く伝 導帯からは離れていると、トラップされている間の再 結合は無視できる程小さいために寿命が長くなる、遅 いながらも減衰しているのは、脱トラップした正孔と 電子との再結合反応によるものである。理論解析の結 果、正孔のトラップされた状態と正孔が自由に動ける 価電子帯との間の特徴的なエネルギー差は約 0.14 eV であることがわかった. Figure 4 に示すように,数値 解析により、異なる励起光強度で観測された ps から μs にわたる減衰を定量的に再現することができ、電 子と正孔の二分子再結合速度定数(k_r),平衡電子濃度 (*n*_{ea}), およびトラップの状態密度(*N*_t) およびそのエ ネルギー分布 (E₀) に関する情報を得ることに成功し た.詳細は参考文献⁹⁾を参照いただきたいが,Table 1 に得られた物性値をまとめた.

4 太陽エネルギー変換効率向上への指針

この項では、過渡吸収分光により得られた物性値に 基づくシミュレーション解析から, STH 向上に必要 な YTOS 粉末試料の定量的な改良の指針を示す.ま ず、得られた平衡電子濃度 neg と二分子再結合速度定 数 kr の値を用いて,標準太陽スペクトル放射照度で ある 100 mW·cm⁻² の太陽光が照射されている条件で の光キャリア寿命 $\tau_{\text{eff}} = (k_r n_{\text{eq}})^{-1}$ を約 12 ns と推定し た.光キャリア寿命がわかると、寿命の間にキャリア が移動できる距離である拡散長 $L_{\rm D} = \sqrt{D\tau_{\rm eff}}$ を見積も ることができる. 拡散係数 D はアインシュタインの 関係式 $D = \mu k_{\rm B} T/q$ と電気素量 q,半導体の典型的な 易動度の値 $\mu = 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ から推定し,この値と 光キャリア寿命を用いて, 拡散長を L_D ≃ 178 nm と求 めた. この拡散長は、YTOS の粒子サイズの 10 μm と 比較して2桁ほど小さい. ここで粒子を半径 R の球と 仮定すると、その内部で一様に生成した光キャリアに 対しては、粒子表面から L_D までの距離に存在する光 キャリアのみ表面に到達できることから、その割合は $L_D \ll R$ のもとで $(4\pi R^2 L_D)/[(4\pi R^3)/3]$ と近似できる. $L_D \simeq 178$ nm と $R \simeq 5 \mu$ m を用いると、表面に到達でき る光キャリアの割合は 10.7 % (= 100(3 L_D/R)) と推定 できる. このことは、粒子サイズが拡散長と比較して 十分に大きいため、粒子内部で生成した光キャリアの 約 10 % しか表面に到達できずに、大半が再結合で失 われてしまうことを意味している.

このように、表面に到達できる光キャリアの割合 は粒子径 (2R) に依存する.光触媒表面に到達した光 キャリアが全て水分解反応に寄与すると仮定すると、 内部量子効率 (internal quantum efficiency, IQE) の上限 は表面に到達した光キャリアの割合となる. $L_{\rm D} \ll R$ の条件を除いた、一般的な IQE の粒子サイズ依存性に ついては、

$$IQE(\%) = 100(3L_D/R)[coth(L_D/R) - L_D/R]$$
(1)

という関係式が成り立つ⁹.(1)式は,*L*_D/*R* ≪ 1 の極限で,上記の 100(3*L*_D/*R*) を与える.

Figure 5(a) は (1) 式を用いて計算した IQE の粒子サ イズ (2*R*) 依存性である. ここで, $n_{eq} = 5.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, L_D = 178 nm としている. 粒子サイズを現状の 10 μm から1µm まで小さくすることにより, IQE は 69.5% に向上することが明らかになった.詳細は参考文献⁹⁾ に譲るが、IQE と STH の関係から、バンドギャップが ~1.9 eVの YTOS では, IQE が 69.5% となると実用化 の目安となる STH 10% を大きく超える可能性がある ことがわかった. さらに, $\tau_{\rm eff}$ は, ドーピングにより $n_{\rm eq}$ を変化させても増大させることができる。Figure 5(b) は (1) 式を用いて計算した IQE の neg 依存性である. ここで、 $L_{\rm D} = \sqrt{D\tau_{\rm eff}}$ 、 $R = 5 \,\mu{\rm m}$ としている。 $n_{\rm eq}$ を 現状の値 (5.2×10¹⁷ cm⁻³) から, その 100 分の 1 に 下げることによっても, IQE は 69.5% に向上し, STH が10%を超えることが推定された。一方で、欠陥(ト ラップサイト)については、価電子帯から 0.14 eV 以



Figure 5. (a) Particle-size (2R) and (b) equilibrium-electron-density (n_{eq}) dependencies of internal quantum efficiency in Y₂Ti₂O₅S₂ assuming that all photocarriers reaching the photocatalyst surface contribute to the water splitting reaction. Here the particle is assumed to be a sphere of radius *R*.

下のエネルギー幅で分布しており,これにトラップされた正孔が電子と再結合して失われる効果は限定的である⁹⁾.このように,欠陥濃度を減らすよりも,粒子サイズや平衡電子濃度を減らすことで,STHを大きく向上させる余地があることが示された.これを受けて,現在粒子サイズと平衡電子濃度を減少させるための材料合成の方法や条件の検討が進められている.

5 まとめと展望

本研究では,可視光応答する粉末酸硫化物光触媒 Y₂Ti₂O₅S₂について、低い太陽エネルギー変換効率の 要因を定量的に明らかにし,変換効率向上の指針を得 るために,過渡吸収分光測定と測定データの理論解析 を行った.次に,得られた光キャリア寿命等の光触媒 の物性値に基づいたシミュレーション解析を行うこと で、粒子サイズの制御やドーピングによる電子濃度の 制御といった方法について,変換効率を向上するため の定量的な指針を得ることができ,実用化の目安とな る 10% を超えるために必要な条件が明確となった. 今後は、本研究で行った物性値の抽出方法とシミュ レーション解析の方法を高効率化が期待できる他の粉 末光触媒にも適用することで、水から水素をさらに効 率よく取り出す新規材料の開発に貢献していきたい. 本稿で紹介した研究成果が、高効率固体粉末光触媒の 材料開発,ひいては大規模なグリーン水素製造の実現 に向けた一助になれば幸いである.

〈謝 辞〉

本研究は、Nandal Vikas 博士,東海林 良太博士,関 和彦博士(産業技術総合研究所),古部 昭広教授(徳 島大学),金子 正徳博士,山下 晃一特任教授(横浜市 立大学),Lihua Lin 博士,久富 隆史准教授(信州大 学),堂免 一成教授(信州大学,東京大学)の各氏の ご協力の下に行われたものであり,この場を借りて深 く感謝申し上げる.また,本研究は,国立研究開発法 人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「二 酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」事 業の支援の下,人工光合成化学プロセス技術研究組合 (ARPChem)との共同研究として実施された.

〈参考文献〉

- 2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長 戦略(経済産業省ウェブサイト) https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/ global_warming/ggs/index.html
- 2) A. Fujishima, K. Honda, Nature, 239 (1972) 37.
- 3) A. Kudo, Y. Miseki, Chem. Soc. Rev., 38 (2009) 253.
- Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, M. Zhong, C. Wang, Z. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Li, I. D. Sharp, A. Kudo, T. Yamada, K. Domen, Nat. Mater., 15 (2016) 611.

- 5) Z. Wang, Y. Inoue, T. Hisatomi, R. Ishikawa, Q. Wang, T. Takata, S. Chen, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Domen, Nat. Catal., 1 (2018) 756.
- Q. Wang, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, S. Sun, S. Akiyama, Z. Wang, Z. Pan, X. Xiao, T. Watanabe, T. Yamada, N. Shibata, T. Takata, K. Domen, Nat. Mater., 18 (2019) 827.
- T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen, Nature, 581 (2020) 411.
- H. Nishiyama, T. Yamada, M. Nakabayashi, Y. Maehara, M. Yamaguchi, Y. Kuromiya, Y. Nagatsuma, H. Tokudome, S. Akiyama, T. Watanabe, R. Narushima, S. Okunaka, N. Shibata, T. Takata, T. Hisatomi, K. Domen, Nature, 598 (2021) 304.
- V. Nandal, R. Shoji, H. Matsuzaki, A. Furube, L. Lin, T. Hisatomi, M. Kaneko, K. Yamashita, K. Domen, K. Seki, Nat. Commun., 12 (2021) 7055.
- R. B. Singh, H. Matsuzaki, Y. Suzuki, K. Seki, T. Minegishi, T. Hisatomi, K. Domen, A. Furube, J. Am. Chem. Soc., 136 (2014) 17324.
- Y. Suzuki, A. Furube, R.B. Singh, H. Matsuzaki, T. Minegishi, T. Hisatomi, K. Domen, K. Seki, J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 5364.
- Y. Suzuki, R. B. Singh, H. Matsuzaki, A. Furube, G. Ma, T. Hisatomi, K. Domen, K. Seki, Chem. Phys., 476 (2016) 9.
- J. Liu, T. Hisatomi, D. H. K. Murthy, M. Zhong, M. Nakabayashi, T. Higashi, Y. Suzuki, H. Matsuzaki, K. Seki, A. Furube, N. Shibata, M. Katayama, T. Minegishi, K. Domen, J. Phys. Chem. Lett., 8 (2017) 375.
- 14) Y. Suzuki, D. H. K. Murthy, H. Matsuzaki, A. Furube, Q. Wang, T. Hisatomi, K. Domen, K. Seki, J. Phys. Chem. C, 121 (2017) 19044.
- 15) G. Ma, Y. Kuang, D. H. K. Murthy, T. Hisatomi, J. Seo, S. Chen, H. Matsuzaki, Y. Suzuki, M. Katayama,

T. Minegishi, K. Seki, A. Furube, K. Domen, J. Phys. Chem. C, 122 (2018) 13492.

- 16) D. H. K. Murthy, H. Matsuzaki, Q. Wang, Y. Suzuki, K. Seki, T. Hisatomi, T. Yamada, A. Kudo, K. Domen, A. Furube, Sustainable Energy Fuels, 3 (2019) 208.
- 17) D. H. K. Murthy, H. Matsuzaki, Z. Wang, Y. Suzuki, T. Hisatomi, K. Seki, Y. Inoue, A. Kudo, K. Domen, A. Furube, Chem. Sci., 10 (2019) 5353.
- 18) D. H. K. Murthy, H. Matsuzaki, J. Liu, Y. Suzuki, T. Hisatomi, K. Domen, A. Furube, J. Phys. Chem. C, 123 (2019) 14246.
- C. M. Pelicano, M. Saruyama, R. Takahata, R. Sato, Y. Kitahama, H. Matsuzaki, T. Yamada, T. Hisatomi, K. Domen, T. Teranishi, Adv. Funct. Mater., 32 (2022) 2202987.
- 20) T. Higashi, H. Nishiyama, V. Nandal, Y. Pihosh, Y. Kawase, R. Shoji, M. Nakabayashi, Y. Sasaki, N. Shibata, H. Matsuzaki, K. Seki, K. Takanabe, K. Domen, Energy Environ. Sci., 15 (2022) 4761.
- H. Yoshida, Z. Pan, R. Shoji, V. Nandal, H. Matsuzaki, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen, J. Mater. Chem. A, 10 (2022) 24552.

〈著 者略歴〉

松崎 弘幸: 2004 年東京大学大学院新領域創成科学研 究科物質系専攻博士課程修了,博士(科学)取得.同 年 JST-CREST 博士研究員,産業技術総合研究所 産総 研特別研究員,2005 年東京大学大学院新領域創成科学 研究科物質系専攻助手,2007 年同大助教,2011 年産業 技術総合研究所研究員,2013 年主任研究員,2020 年 4 月国立研究開発法人産業技術総合研究所 計量標準総 合センター物質計測標準研究部門研究グループ長(現 在にいたる).専門:光物性物理学,光化学,超短パル スレーザー光を用いた新規分光法の開発とこれを用い た光機能性材料の反応・動作機構の解明.