

配布先：文部科学省記者会、科学記者会、松本市政記者会、
長野市政記者会

報道解禁日時：2020年 5月29日（金）10：00AM

2020年5月29日

報道機関 各位

国立大学法人信州大学

100%に近い量子収率で水を水素と酸素に分解する光触媒を開発
—高活性な光触媒の設計指針が明らかに—

【研究成果のポイント】

- 理論上最大となる100%に近い量子収率で水を水素と酸素に分解する光触媒を世界で初めて開発しました。
- 高い量子収率で水を分解するための光触媒の構造と機能およびその調製方法を明らかにしました。これによって高活性な光触媒の設計指針が明らかとなりました。

【概要】

信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所 高田 剛 特任教授、久富隆史 准教授、堂免一成 特別特任教授、山口大学大学院創成科学研究科 酒多喜久 教授、東京大学大学院工学系研究科 柴田直哉 教授、産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 関 和彦 上級主任研究員らの研究グループは、紫外領域の光を用いた場合ですが、100%に近い量子収率で水を水素と酸素に分解する光触媒を開発しました。

光触媒反応では、反応の起源となる光励起電子と正孔の再結合が支配的に起こることが反応効率低下の要因となり、これまでに50%を超える量子収率で水を分解できる光触媒はほとんど報告されておらず、衝撃的な成果といえます。また、そのような性能を生み出す触媒の構造と機能およびその調製方法を明らかにしました。本研究で実証した結果は今後の触媒設計に明確な指針を与え、可視領域の光を用いて高い量子収率で水を分解する光触媒の開発にも役立つと期待できます。これによって、より高い太陽光エネルギー変換効率で水素を製造するシステムへと発展させていきます。

本研究結果は2020年5月27日（日本時間28日零時）に英国科学誌「Nature」オンライン速報版に掲載されました。

【研究内容と成果】

半導体光触媒を用いて水を水素と酸素に分解する反応を、太陽光によって大規模に行

うことができれば、クリーンで再生可能な水素をエネルギーキャリアとして製造することができます。そのためには、よりエネルギー変換効率の高い光触媒の開発が望まれています。

光触媒による水分解において、太陽光エネルギー変換効率を向上させるためには、光触媒の応答する光の波長範囲を広げることと、各波長における光子の利用効率（量子収率^{※1}）を高めることの二つの要素を改善する必要があります。前者の要素は用いる光触媒材料のバンドギャップ^{※2}で決まり、後者はその調製法や助触媒^{※3}との組み合わせで決まります。

半導体光触媒を用いた水の光分解では、光励起キャリアの再結合が支配的に起こり、それが反応効率低下の要因となります。よって多くの光触媒では10%以下の量子収率となり、50%を超えるものはわずか数例でした。よって、この再結合を如何に抑えるかが光触媒開発の鍵となることは自明でしたが、実際に理論上最大となる100%の量子収率で水分解反応を進行できるかは一つの一般的な疑問でした。また、そのようなことを可能にする光触媒の構造と機能はどのようなものかというのも興味のあるところです。本研究ではこれらの問いに関して肯定的な回答を示しました。

実際の研究内容としては、量子収率の向上に焦点を絞り、理論上最大となる100%に近い量子収率での水分解を達成しました。（350～360nmの波長範囲で外部量子収率は96%で、内部量子収率はそれより100%に近い値になります。図1）今回、代表的な酸化物光触媒の一つであるSrTiO₃（Alドープ）を用いました。フラックス法^{※4}により粒子形状をある程度制御することが可能であり、異なる結晶面が露出した微粒子が得られます。次に、この結晶粒子表面に反応サイトとなる助触媒を担持する際にその担持方法を工夫することにより、特徴的な構造体ができることが本研究成果の一つの鍵となります。光電着法^{※5}を用いると異なる特定の結晶面に水素生成助触媒（Rh/Cr₂O₃）と酸素生成助触媒（CoOOH）をそれぞれ別々に担持することができます。（図2）これは、光励起により生成した電子と正孔が半導体粒子の内部電場により、それぞれが異なる方向に選択的に移動するためです。また、この効果により電子と正孔が一つの半導体粒子内で空間的に分離されるために、それらが速やかに助触媒に移動し、水分解反応で消費されます。これらのような複合的な効果により再結合がほぼ完全に抑えられ、吸収した光のほぼ全てが水分解反応に利用できました。高活性を示すための光触媒の明確な動作原理を初めて実証したものとなります。

今回用いたSrTiO₃は紫外光しか利用できないため、よりバンドギャップの小さな可視領域の波長の光を吸収する光触媒に応用し、高い量子収率で変換していく必要があります。今回の研究で見出した触媒構造制御と機能化の手法を今後の光触媒開発に応用することにより、可視領域の光の利用効率を高め、太陽光エネルギー変換効率の向上が期待できます。

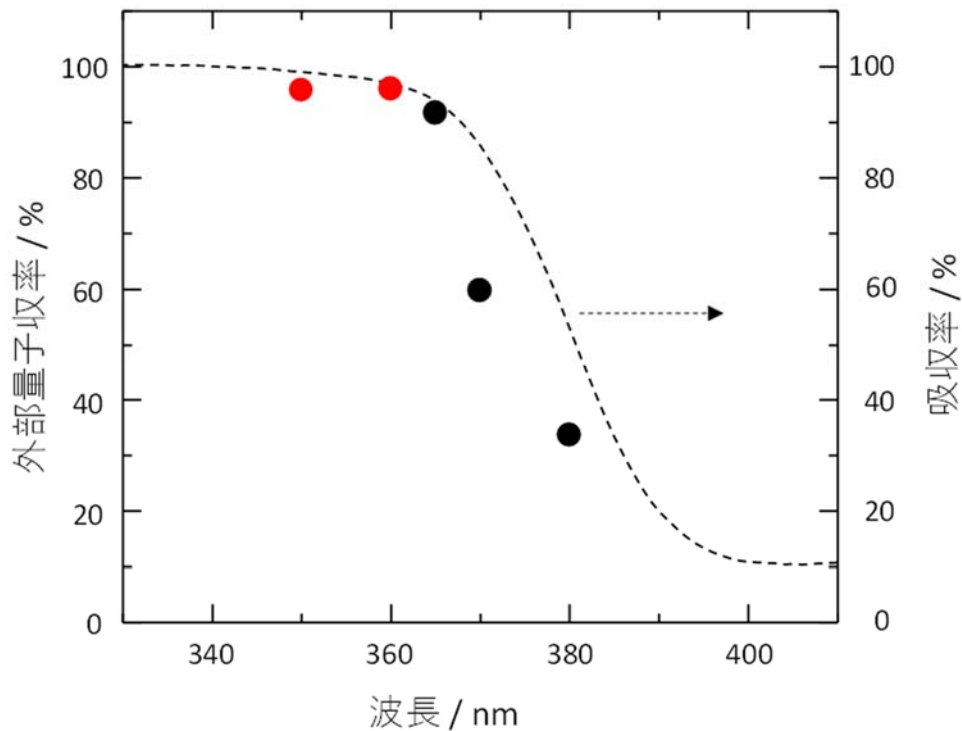


図1 SrTiO₃光触媒の吸収スペクトルと水分解反応の量子収率

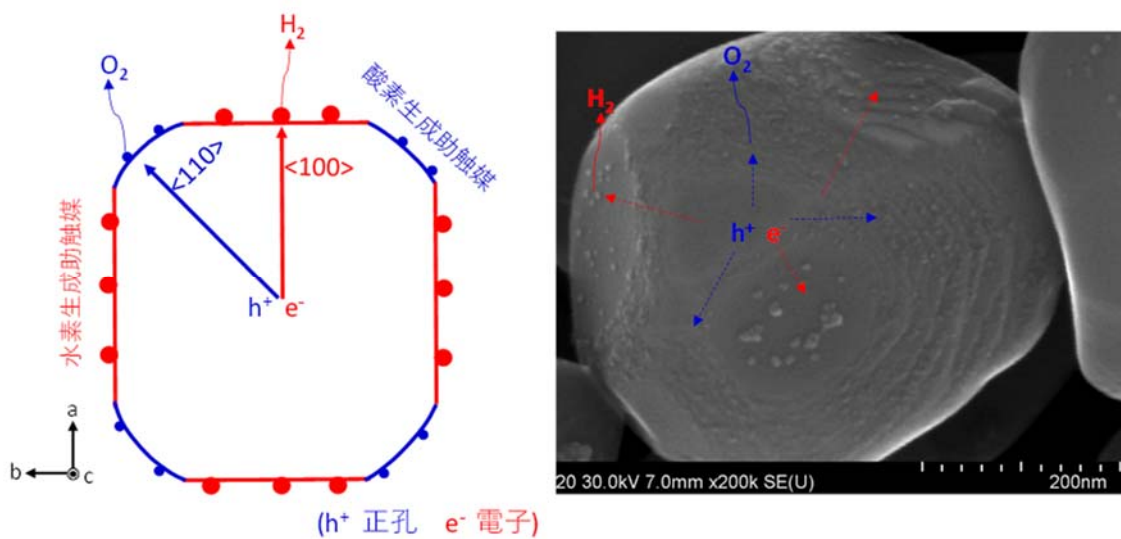


図2 SrTiO₃光触媒粒子の構造と空間的電荷分離モデル

【用語解説】

※1 量子収率

内部量子収率と外部量子収率の二通りの表記があります。前者は、光化学反応において、吸収された光子数に対する反応に利用された光子数の割合を示します。後者は、照射した光子数に対する反応に利用された光子数の割合を示す。固体光触媒を用いた場合は実際に吸収された光子数を正確に求めにくい場合があり、外部量子収率で表記することが多くなります。

※2 バンドギャップ

半導体では電子が充填された価電子帯と充填されていない伝導帯があり、その二つのバンドの隔たりの大きさを示します。半導体材料の電子的、光学的物性を決定づけます。

※3 助触媒

酸化還元反応の活性点として光触媒に担持される金属・金属酸化物等の微粒子。半導体光触媒表面は一般的に酸化還元反応である水素・酸素生成反応には低活性であるため、高効率な水分解反応の実現には助触媒の担持が不可欠です。

※4 フラックス法

主に単結晶育成に用いられ、熔融塩などを用いて材料の溶解－析出により結晶を育成する方法です。溶解－析出過程の制御により単結晶性の微粒子を合成することもできます。

※5 光電着法

光励起により生成した正負の電荷が光触媒粒子の表面で前駆体となる金属塩を還元もしくは酸化し、金属もしくは金属酸化物を析出することにより助触媒を担持する方法です。

【研究について】

本研究は人工光合成化学プロセス技術組合との共同によるもので、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「二酸化炭素原料化機関化学品製造プロセス技術開発」事業の一環として行われました。

参考 NEDO のニュースリリース (NEDO へのリンク)

https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101311.html

【論文情報】

題目 : Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity

著者 : Tsuyoshi Takata, Junzhe Jiang, Yoshihisa Sakata, Mamiko Nakabayashi, Naoya Shibata, Vikas Nandal, Kazuhiko Seki, Takashi Hisatomi, Kazunari Domen

掲載誌 : Nature (5月27日オンライン速報版)

DOI 10.1038/s41586-020-2278-9

【お問い合わせ先】

本研究に関する問い合わせ先

信州大学

先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所

高田 剛 特任教授

E-mail : ttakata@shinshu-u.ac.jp

報道に関する問い合わせ先

国立大学法人信州大学

総務部総務課広報室

E-mail : shinhp@shinshu-u.ac.jp

Tel : 0263-37-3056