

光触媒水分解における電荷輸送過程の可視化に成功 ～電荷の動きの違いで反応領域を抽出～

学校法人 中央大学

ポイント

- 太陽光による水分解が可能な光触媒における反応活性サイトを特定できる顕微分析手法を開発した。
- 顕微画像の時間変化から光触媒反応の素反応である電荷の応答をとらえ、情報科学的な画像解析を行うことで、局所的な電荷輸送過程を可視化できることを明らかにした。
- 大面積・自動測定による5年後の実用化を目指す。

中央大学 片山 建二 教授、海老原 誠 大学院生（研究当時）は、東京大学 堂免 一成 特別教授（信州大学 特別特任教授併任）、TOTO株式会社 徳留 弘優 主席研究員らとの共同研究で、光触媒水分解における局所的な電荷輸送過程を可視化する技術を開発した。本技術は、片山教授らが開発した高時間分解能の顕微鏡データの情報科学的処理手法がベースとなっており、水分解光触媒材料あるいはデバイスにおける性能の起源や課題を明らかにすることが期待できる。

光触媒水分解は、太陽光エネルギーを利用して、水から水素や酸素を取り出すことのできる反応である。これにより得られるソーラー水素は次世代の再生可能エネルギーとして大いに期待されており、近年では大規模なパイロットプラントによる実証実験も進んでいる。本研究では、TOTO株式会社と東京大学により開発された大規模展開が容易な光触媒印刷シートにおける、光励起電荷の粒子膜内での輸送過程を可視化することに成功した。

従来、光触媒による水素・酸素発生反応を引き起こす光生成電荷の観察は難しかった。片山教授らが開発した時間分解位相差顕微鏡では、反応にかかわる電荷の挙動を調べることができ、その挙動を情報科学的処理により区別することで、局所的な反応活性を見分けることが可能になった。

今後、本技術を実用化が急速に進展している多くの水分解光触媒材料に適用することで、触媒活性を分析し、材料の最適化につながることを期待されるため、大面積測定・測定の自動化を進めることで、5年後の実用化を目指している。

本研究結果は、2021年6月17日シュプリンガーネイチャー誌発行の科学誌「Nature Communications」のオンライン版で公開されます。

【注意事項】 本内容については、6月17日18:00以降（新聞社各社におかれましては、18日朝/夕刊以降）の報道をお願いいたします。

【研究者】 片山 建二 中央大学理工学部 教授（応用化学科）
海老原 誠 中央大学理工学研究科 修了生（応用化学専攻）

【発表（雑誌・学会）】

“Charge Carrier Mapping for Z-scheme Photocatalytic Water-Splitting Sheet via Categorization of Microscopic Time-resolved Image Sequences”

Springer Nature, Nature Communications, DOI: [10.1038/s41467-021-24061-4](https://doi.org/10.1038/s41467-021-24061-4)

【研究内容】

1. 背景

エネルギー需要の拡大の観点から、太陽光を使ったエネルギー変換デバイスへの期待は極めて高い。光エネルギーを化学エネルギーに変換できる光触媒は、有害物質を分解する空気清浄機などの分野で実用化されている。さらに、水から水素と酸素を取り出すことのできる光触媒に対する実用化の期待が高まっている。近年、人工光合成化学プロセス技術研究組合（ARPCChem）では、光触媒を塗布したパネルを使った水分解のパイロットプラントを実現している。この光触媒水分解反応では、水から水素を発生する水素発生材料と酸素を発生する酸素発生材料を組み合わせたZスキーム型光触媒が、高効率の水分解材料として期待されている。（図1）金属蒸着膜で接合されたZスキーム型光触媒シートが東京大学により開発され、世界最高クラスの太陽光-水素エネルギー変換効率（STH）1.1%を達成している。また、TOTO株式会社と東京大学は、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）、人工光合成化学プロセス技術研究組合（ARPCChem）と共同で、NEDO「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発（人工光合成プロジェクト）」において、このZスキーム型光触媒シートのコンセプトを応用して、大量生産可能なスクリーン印刷を利用して製膜した光触媒印刷シートを開発し、0.4%というSTHを達成している。

従来、この光触媒反応の性能評価は、水分解効率や光電流効率で評価され、膜全体の平均的な性能しか評価できなかった。しかし、複数材料を混合した光触媒膜による反応の不均一性等による局所的な失活を明らかにするには、反応不活性部位を特定することが不可欠である。図1に示すようにZスキーム型光触媒では、水素・酸素発生材料において、光照射によって生成された光励起電荷（電子： e^- 、正孔： h^+ ）が水との界面を通して水素発生・酸素発生に用いられる。そのため、これらの光励起電荷をいかに失活させずに反応に用いるかが重要である。そこで、近年、片山教授らが開発したパターン照射時間分解位相差顕微鏡（PI-PM法）を用いることで、膜内のそれぞれの場所で起こる反応性を区別することができることを見出した。光触媒膜の各位置での電荷信号を集めてビッグデータとして、クラスタリングによる解析を行うことで、水分解光触媒シートの反応活性サイトを見分けられる手法を開発した。

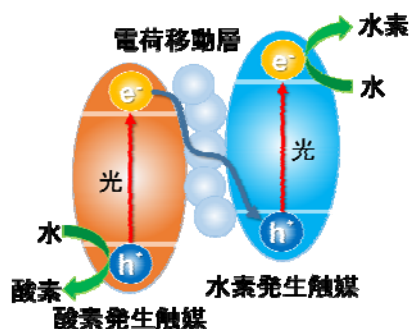


図1 Zスキーム型光触媒の仕組み

2. 研究内容と成果

水素発生用光触媒としてロジウムドーパチタン酸ストロンチウム(STOR)、酸素発生用光触媒としてモリブデンドーパバナジン酸ビスマス(BVOM)とともに、インジウムスズ酸化物(ITO)を導電性バインダーとして複合化したZスキーム型光触媒シートをスクリーン印刷により作製した。この光触媒シートに可視光を照射したときの水素・酸素発生量を示した図を図2に示す。また、そのシート内で

の STOR, BVOM, ITO の分布を示す。それぞれの粒子がおおむね良く分散しているものの、STOR および BVOM の粒子が一部で強く凝集していることが確認される。

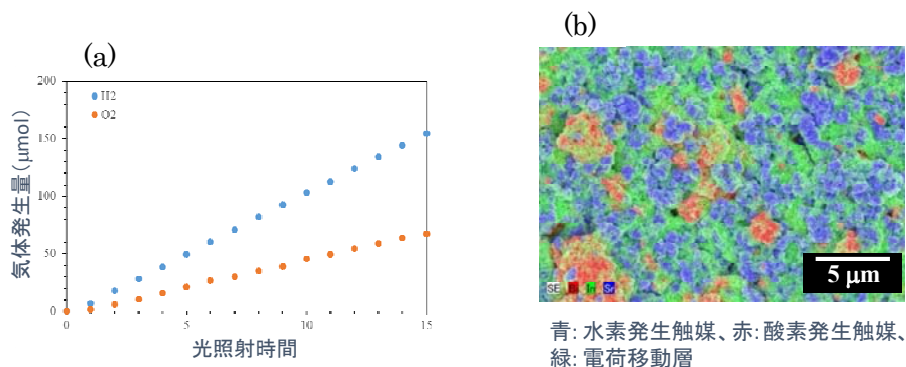


図 2 (a) Z スキーム型光触媒の照射による水素・酸素の発生と (b) 材料中の組成分布。

この Z スキーム光触媒での水分解反応の機構を図 1 で説明する。STOR(水素発生)、BVOM(酸素発生)それぞれの材料における光吸収により、電子と正孔が励起されて、BVOM 側では酸素が発生する反応、STOR 側では水素が発生する反応が起こる。使われなかった電子と正孔が ITO(電荷移動層)を通して消費されることによって、全体が循環する仕組みになっている。

これまで、光触媒における反応機構は、光で生成された電荷に由来する光電流を測定したり、励起電荷のダイナミクスを高い時間分解能で観測することで議論されてきた。しかし、これらの手法では、試料全体の平均的応答は得られるが、触媒内あるいは触媒同士の電子移動を伴う系での反応活性点の空間分布などの励起電荷に関する局所的な情報は得られなかった。このことは、Z スキーム光触媒材料が複数の半導体微粒子の混合系であることを考えると、その反応機構の解明にとっては致命的な欠点であった。

そこで、本研究では、新しい時間分解分光法である、PI-PM 法を開発することで、二次元的に広がった光触媒粒子膜における任意の場所での電荷応答を測定することを検討した。解析の手法を図 3 で説明する。照射された部分において、電荷応答の画像の経時変化を取得する。画像中のそれぞれの場所において、電荷の時間応答(200 測定点)が含まれているので、 150×100 ピクセルの画像には 15000 個の電荷応答、すなわち、3,000,000 個の数値を含むビッグデータとなる。そこで、これらの電荷応答をクラスタリングの一つの方法であるスペクトラルクラスタリングの手法を用いて分類した。この電荷応答の特徴(応答の速さ、信号の大きさ等)を元の画像データにおいて色分けすることにより、電荷応答の特徴に応じて色分けすることに成功した。

注意事項：本内容には報道解禁日時が設定されています。

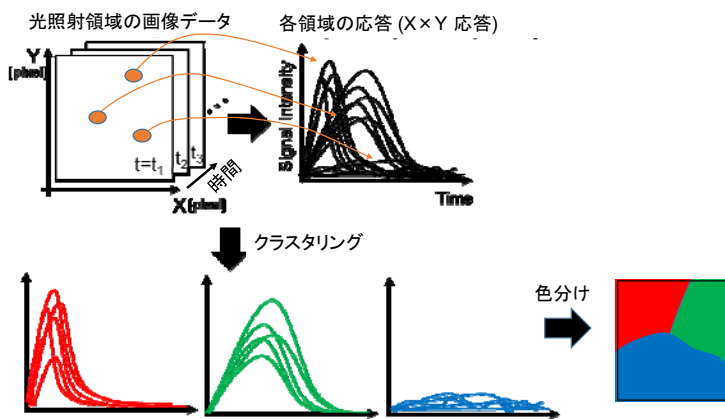


図3 時間分解画像データの解析方法

この方法のメリットを、図4により明らかにする。Z スキーム型光触媒シートの全体にわたって電荷応答を測定すると、特定の視野で判別不能な複数の成分を含む応答が観測された。これを PI-PM 法を用いて測定し解析すると、3 つの応答に分類されることが見いだされた。このうち、赤色の応答が水分解活性領域であるのに対して、青色および緑色の応答が、材料特有の電荷失活過程であることが分かった。これらの応答を示す領域を元の画像に戻すと、水分解の活性・不活性領域を明確に示すことができた。この不活性領域は、上述の光触媒粒子の分布像で観測された粒子凝集部分に由来すると考えられた。一方、Z スキーム型光触媒シートのほとんどの視野では、赤色の活性領域を示すことが確認され、水分解がスムーズに進行することが示唆された。

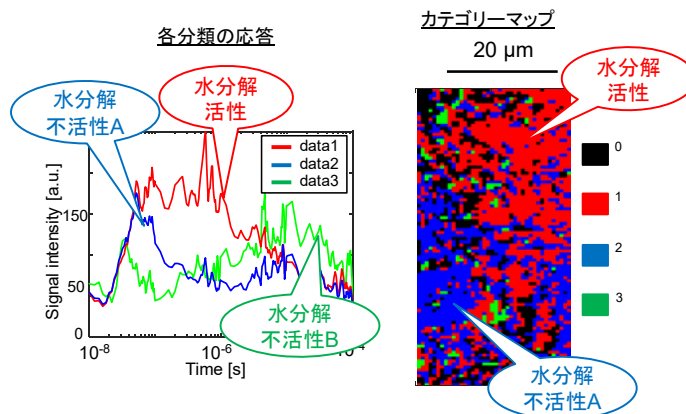


図4 光触媒シートにおける電荷の応答とその分類マップ

さらに、この光触媒シートから、電荷移動層となる ITO を取り除いた場合の結果を図5に示す。図4の結果と同様な分類の電荷応答が観測されたが、活性な光触媒シートの場合と異なり、赤色の活性領域が減少し、緑色の不活性領域が大幅に増加することが観測された。これは、光触媒シートへの ITO の添加が、光触媒粒子間の電荷移動を促進し水分解反応を活性化することを、明らかに示している。このように、光触媒反応の反応源である電荷の応答を時間分解顕微画像から大量に取得し、そのビッグデータをクラスタリング解析することにより、光触媒活性・不活性領域を見分けることができるようになった。

注意事項：本内容には報道解禁日時が設定されています。

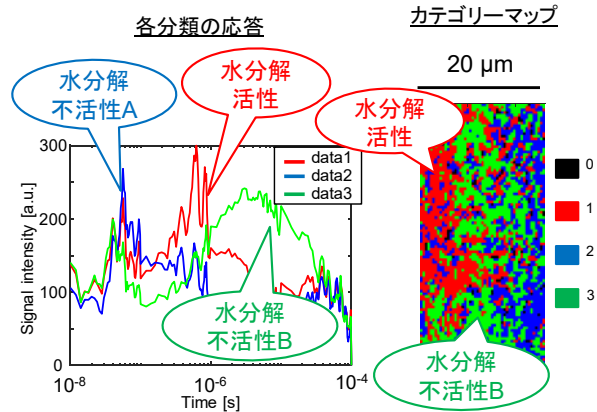


図5 光触媒シートにおける電荷の応答とその分類マップ（不活性光触媒シートの場合）

3. 今後の展開

太陽光を使った光触媒による水分解技術は、特に生成した水素を用いた、様々な化学品合成への展開が急速に進展している。そのため、光触媒の材料探索とともに、膜設計や製膜プロセスの最適化等へと研究フェーズが進んでいる。これまで、触媒表面のミクロな領域での活性・不活性を調べる方法はなかったため、本研究での活性・不活性領域を区別できる分析手法は、材料探索・プロセス最適化両面において、重要な役割を果たすことが期待される。現在、実用化に進む光触媒パネルの大きさは1 m²規模になってきており、今後さらなる大面積化に向けて、このようなパネルの検査・管理が急務となってきている。今後は、大面積パネルへの適用・測定/解析の自動化を進め、光触媒検査装置として、5年後の実用化を目指す。(図6)

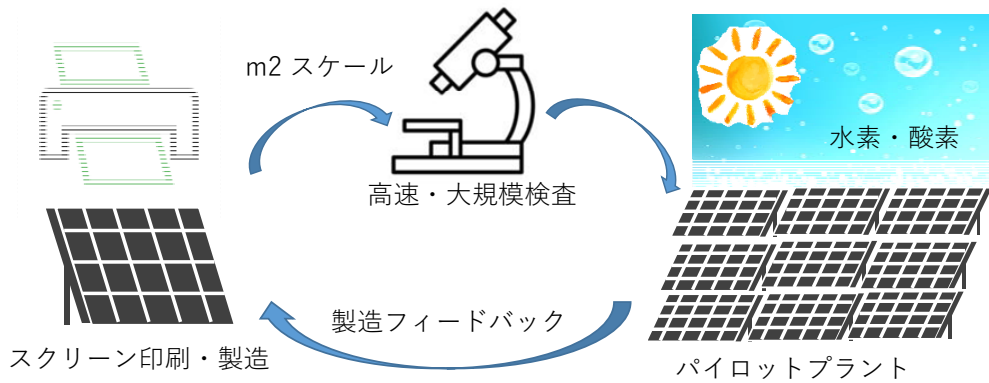


図6 大規模パイロットプラントの検査装置としての展開

注意事項：本内容には報道解禁日時が設定されています。

●この研究成果のもととなった研究経費(主管庁、配分機関等)、研究種目、課題番号、課題名などもお書きください。

科学技術振興機構 さきがけ「情報計測」 JPMJPR1675

【お問い合わせ先】

<研究に関すること>

片山 建二 (カタヤマケンジ)

中央大学理工学部 教授 (応用化学科)

E-mail: kkata@kc.chuo-u.ac.jp

<広報に関すること>

中央大学 研究支援室

E-mail: kkouhou-grp@g.chuo-u.ac.jp

【用語解説】

注1) 光触媒水分解

太陽光のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを用いて水から酸素と水素を発生する反応を行うこと。主に半導体材料が用いられ、水素発生・酸素発生にいずれも有効な材料がある一方で、いずれか一方に有効な材料もある。

注2) 時間分解分光法

試料に瞬間的な光を照射し、そのあと起こる物理・化学現象を高速に追跡する計測法のことを指す。固体材料に適用すると、光によって高エネルギー状態になった電荷の反応を追跡することができる。

注3) クラスタリング

情報科学的データ処理方法の一つ。画像や信号をその類似性を基に分類することができる。スペクトラルクラスタリングはクラスタリング手法の一つで、データの相似性マップを使って分類する方法。