



報道関係各位

2024年7月25日

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構

光触媒の表面でいま何が？

～クリーン水素生産に向けた新しい観察法～

本研究成果のストーリー

● Question

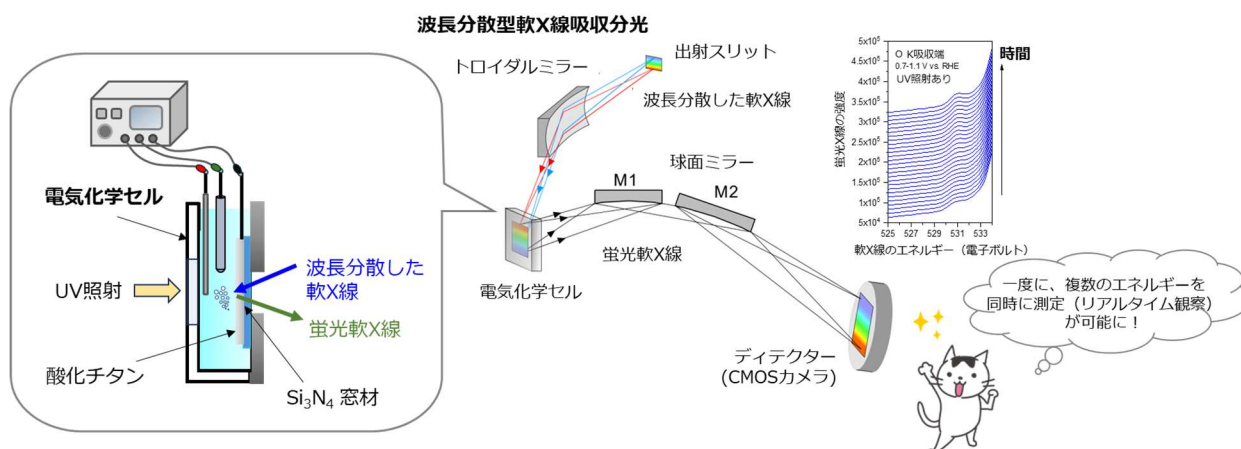
化石燃料を使わずにつくるクリーンな水素が求められています。光触媒を使い、太陽光で水を直接分解する水素の製法が期待されますが、効率が低いのが課題でした。水の分解では水素だけでなく、酸素も同時に発生しますが、実は、酸素発生電極の性能が水素発生ボトルネックになっており、反応過程にもわからないところが多くあります。

● Findings

酸素発生電極で起きる反応過程を直接観察できる手法「波長分散型（エネルギー一括測定型）軟X線吸収分光法」を世界で初めて開発しました。一瞬の測定で広い範囲の波長にわたったデータ取得ができるので、反応中のリアルタイム測定が可能です。

● Meaning

この測定方法は、光触媒や電気化学反応の観察に広く応用できます。水素燃料を活用した社会のカーボンニュートラル化をはじめとする社会課題の解決に向けた材料開発への貢献が期待されます。



波長分散型軟X線吸収分光と電気化学セルを組み合わせた光電極触媒（酸化チタン）の観察



水分解用の光触媒電極の、酸素発生反応に着目して、電位をスキャンしながらリアルタイムで酸素を含む化学種の観察を行いました。光を照射した場合と照射しない場合での違いを比較し、電極／溶液界面での反応中間体について観察を行うことができました。

概要

太陽光を用いて水を水素と酸素に分解できる半導体光触媒は、生成した水素をエネルギーとして使用できるため、環境負荷の低い次世代エネルギー源の一つです。この半導体光触媒は p 型半導体材料でできた水素発生電極と n 型半導体材料でできた酸素発生電極を組み合わせでデバイスとして用いられています。酸素発生電極は水素発生電極に比べ、性能のボトルネックになっているため、システム全体の性能向上のために、酸素発生電極の性能向上が必須となっています。

一方で、電極上での酸素発生の反応過程には未だ不明点が多くあります。特に、光触媒による水分解反応は固液界面での反応を扱うため、この固液界面でどのような化学種が生成し、どのように反応が進行するかがデバイスの特性を左右すると考えられます。

今回は、モデル触媒として、本多・藤嶋効果^{*1}で知られる酸化チタンに着目し、波長分散型（エネルギー一括測定型）軟 X 線吸収分光法^{*2}を用いることで、酸化チタンの固液界面における化学反応（酸素発生反応）を観察しました。この手法を用いると、さまざまなエネルギーを持つ軟 X 線の吸収の大きさを一度に測定することができるため、化学反応中に現れる化学種の時間変化をリアルタイム観察することが可能です。

軟 X 線吸収分光法は金属酸化物半導体の表面・界面における化学種やその電子状態を観察できる強力な手法です。電位をスキャンしながら（または、UV 光や可視光を照射しながら）固液界面の触媒反応時の電極／電解質溶液界面に生じる化学種をリアルタイムかつオペランド測定^{*3}することで、触媒電極表面近傍に吸着した中間体や発生した酸素を観察することができました。この研究成果は、専門誌 *Electrochemistry Communications* に掲載されました。

※1. 本多・藤嶋効果

二酸化チタンの電極と白金電極を水中に置き二酸化チタン電極に紫外光を照射すると、水が分解し、二酸化チタン電極から酸素、白金電極から水素が発生する現象。この現象は、発見者の本多健一氏と藤嶋昭氏の名前をとって「本多・藤嶋効果」と呼ばれている。

※2. 波長分散型（エネルギー一括測定型）軟 X 線吸収分光法

測定したい表面に、位置によって波長（光のエネルギーと反比例）が少しずつ変化する軟 X 線（波長分散した軟 X 線）を照射し、それぞれの位置で吸収された軟 X 線に応じて放出された蛍光 X 線を、別々にとりこむことによって、一度にさまざまな波長に対する吸収の大きさ（スペクトル）を得る方法です。一般的な X 線吸収分光は、サンプルに照射する X 線のエネルギーを一点一点変えながらスペクトルを取得していきませんが、波長分散型ではワンショットでスペクトルの取得ができるのでリアルタイム観察を行うことが可能になりました。

※3. オペランド測定

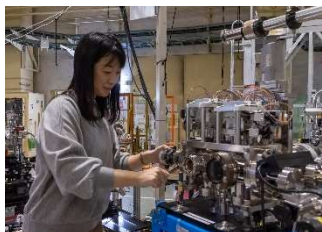
実際の使用環境や動作環境下で、デバイスや材料の物理・化学的な動的現象（時間に伴い変化する現象）の仕組みを解明することを目的とした測定のこと。

研究グループ

KEK 物質構造科学研究所 阪田 薫穂（さかた かおるほ）准教授（研究実施時は特任准教授）
雨宮 健太（あめみや けんた）教授

研究者からひとこと

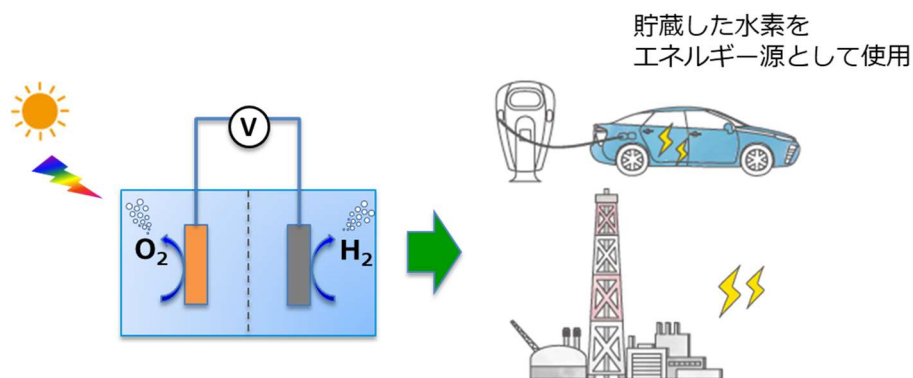
KEK の 阪田薫穂 准教授



光触媒や電極触媒の表面は、動作中は溶液の中にあるので、どのように反応が起こっているかは、これまでにあまり知られていませんでした。私たちのグループで開発した手法は、反応中間体が観察できる可能性がある画期的な手法です。

なぜこの研究を始めたのですか

近年カーボンニュートラルの実現に向けてさまざまな研究が行われていますが、その中でも、水分解用触媒電極を用いた水素発生反応は、生成した水素を環境負荷の低い次世代エネルギーの一つとして使用できるため注目されています。



光触媒による水電解や、水の電気分解によって得られた水素（再生可能エネルギー）

太陽光を用いて水を水素と酸素に分解できる半導体光触媒は、環境負荷の低い次世代エネルギー源の一つです。酸素発生電極は水素発生電極に比べて反応速度が遅いことが知られており、システム全体の効率を上げるためには、酸素発生電極の性能向上が必須です。

一方で、電極上での酸素発生反応は4電子移動の水の酸化反応であることが知られていますが、この反応過程には未だ不明点が多くあります。特に、光触媒による水分解反応は固液界面での反応を扱うため、固液界面で生成する化学種と、その反応がどのように触媒活性に影響を与えるかを明らかにすることは大切であると考えています。

以前より、電気化学反応中の電極と電解液の界面で何が起きているかに興味がありました。そして、光触媒や水分解用の電極触媒のように、近年注目されている素材にも同じような解析が必要であるということがわかり、軽元素の解析が得意な軟X線吸収分光を用いて観察ができればと考えました。水分解用の光触媒の研究は、酸素発生電極の解析が非常に重要であり、また使用している触媒材料も酸素を含んだ酸化物を用いることが多いので、軟X線を使った解析からわかることがとても多いのです。

ひらめいたところはどこですか

この実験を始めた当初は、軟 X 線吸収分光を使って固液界面の触媒反応や電極の反応を時間分解観察するという実験はあまり行われていませんでした。ちょうど、フotonファクトリーの表面科学研究部門ではリアルタイム測定ができる手法を開発していました。これを応用することで、新しい結果を生み出せると思いました。

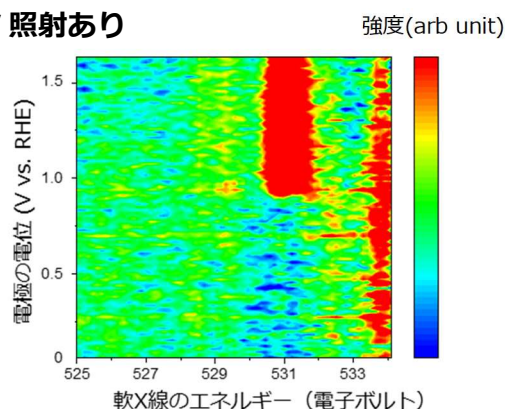
努力したところはどこですか

固液界面をみるために、電極をうまく作るのが難しかった点です。軟 X 線を十分透過できる Si_3N_4 という素材でできた薄膜の窓材を使って装置と溶液を仕切り（軟 X 線を使うため装置の内部は真空が必要）、さらにその窓材に直接サンプルを薄くつけることで、溶液と接したサンプルの表面近傍の情報を得ることができるようになりました。電極の電位をかける部分の導通層も薄い必要がありますが（およそ 10 nm）、薄すぎると抵抗が高くなってしまって測定に支障が出るので、調節が必要でした。また、試料は均一に塗布されている必要があるので、蒸着などでサンプルを作成しました。検討の結果、サンプル作成条件も最適値がわかり始め、最近の実験では、粉末の試料でも窓材に塗布した測定ができるようになりました。

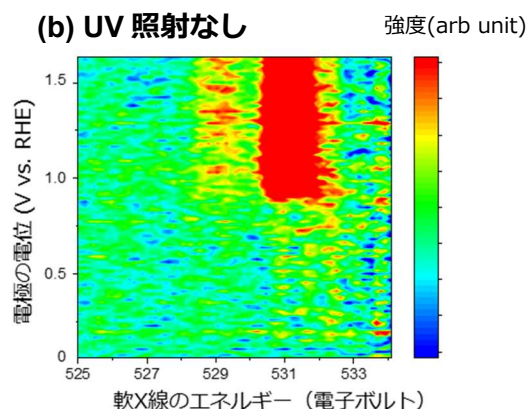
何がわかったのですか

光照射しているとき、軟 X 線のエネルギーの 533.8 eV 付近にピークがみられ、電位のスキャン（活性化エネルギーを変化させることに対応する）とともにその強度が変化しました。このピークは、光照射していないときにはみられなかったため、水分解により触媒表面近傍に現れる酸素種（中間体の、水酸基 -OH をもつ化学種である可能性も）に起因することが示唆され、電位とともにその存在量が変化することが示されました。このように、電位や光照射でどのような酸素を含んだ化学種があるかを解析することができるようになりました。

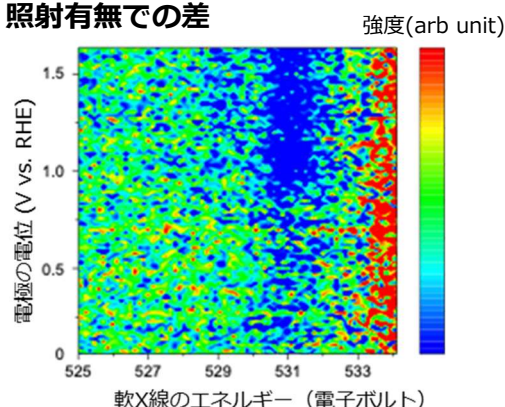
(a) UV 照射あり



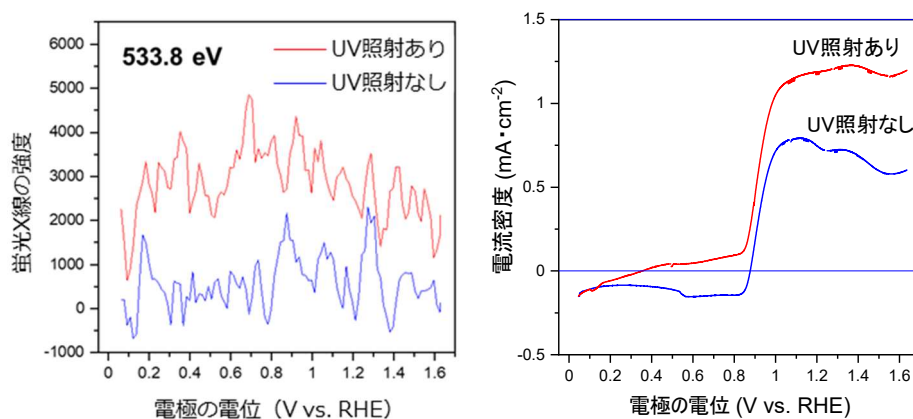
(b) UV 照射なし



(c) UV 照射有無での差



酸化チタンの軟 X 線吸収分光のスペクトル（測定初期かつ UV 照射無しの状態からの差分のスペクトル）をカラーマップにしたもの
カラーマップは、下から上にむけて電極電位の変化（すなわち経時変化）に伴うスペクトルの強度変化を表している。強度が高い箇所を赤、強度が低い場所を青のカラーマップで示した。
(a) UV 照射あり、(b) UV 照射無し、(c) UV 照射有無での差（UV 照射なしを基準とした）



533.8 eV のスペクトル強度の電位に対する変化（左図）と、同時に測定した電極の電流密度（右図） UV 照射時（赤色）と UV 照射なし（青色）の差が酸化チタンの光触媒反応による酸素発生に対応する

それで世界はどう変わりますか

今回の手法開発によって、水分解時の酸素発生電極の表面近傍に生じた中間体や酸素を、反応させながら観察することができるようになりました。これは、その反応がどのように触媒活性に影響を与えるかを明らかにすることにつながります。

触媒活性は、中間体である水酸基（-OH）やオキシ基（-O）をもつ化学種の触媒表面への結合の強さに関連しているとの報告があるので、触媒表面側の化学状態や中間体の安定性に対して、今後、電極電位や光照射との相関について系統的に解析を行っていきたいと考えています。さらに、この手法はリアルタイム観察ができるので、反応速度解析を行うことで、反応過程やその時間変化についても調べていきたいと考えています。

固体と液体の間で何が起きているかを、詳しく調べることができるようになれば、例えば光触媒の性能をさらに上げるために何が必要であるかの指標が得られます。光触媒などの触媒や、電気化学の反応は、エネルギー問題、CO₂ 削減に直結する材料に使われているので、環境問題の解決に向けて貢献できると考えています。



謝辞

本研究は JSPS 科研費 (19K22091, 20K22475, 21H04678, 23K04700) の助成を受けたものです。また、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験課題（課題番号 2020G595, 2020G622, 2022G583）として行われました。

論文情報

Real-time and *operando* observation of intermediates on TiO₂ photoelectrocatalysis by soft X-ray absorption spectroscopy
K. Sakata, K. Amemiya

Electrochemistry Communications **165**, 107771 (2024).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2024.107771>

お問い合わせ先

<報道担当>

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構 広報室

Tel : 029-879-6047

e-mail : press@kek.jp