



報道関係各位

2026年 5月 19日

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構
国立大学法人 東京科学大学

水分解光触媒における助触媒中の 光励起ホール注入ダイナミクスの可視化に成功

～共ドーピングが下ろす『かんぬき』が助触媒に渡ったホールの寿命を約 16 倍に～

本研究成果のポイント

- 光による水酸化反応を駆動する、半導体光触媒（酸化チタン）から助触媒（酸化イリジウム）への光励起ホール注入ダイナミクスを、時間分解 X 線吸収分光法を用いて直接観測に成功した。
- 窒素とフッ素を共ドーピングした酸化チタンを用いた場合、酸化イリジウム助触媒中のホール寿命がナノ秒（1 ナノ秒：10 億分の 1 秒）の時間スケールで約 16 倍に延び、水酸化反応の活性向上と相関があることを明らかにした。
- 「窒素・フッ素の共ドーピング」はもともと半導体光触媒に可視光応答性を付与する処理として確立されてきたが、本研究はこの共ドーピング処理が、半導体／助触媒の界面においてホールに『かんぬき』を下ろす——助触媒に渡ったホールが半導体側へ逆戻りするのを抑え込む——という効果も併せ持つことを実験的に明らかにした。

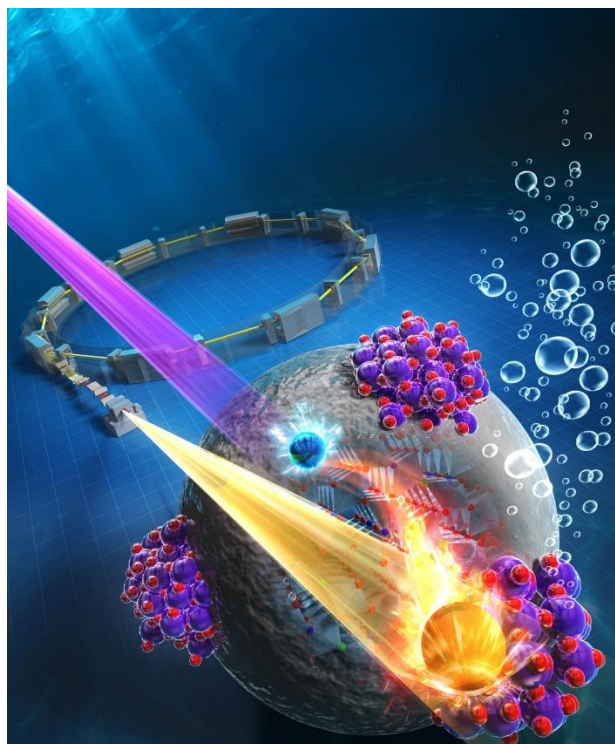


図 1. 本研究の概念図。半導体光触媒（球体）に紫外光（紫色）を照射すると光励起ホールが生成し、表面に担持された酸化イリジウム助触媒（紫+赤）に注入される。放射光 X 線パルス（黄色）を用いた時間分解 X 線吸収分光により、助触媒中のホール動態をナノ秒の時間スケールで直接観測した。

概要

高エネルギー加速器研究機構（KEK）と東京科学大学は、KEK の放射光実験施設フォトンファクトリー・アドバンストリング（PF-AR）において、時間分解 X 線吸収分光法を用い、光による水酸化反応を駆動する、半導体光触媒から助触媒への光励起ホール注入ダイナミクスを直接観測することに成功しました。

光触媒による水分解では、半導体光触媒に「助触媒」と呼ばれる微量の金属酸化物を担持させ、光で作られる電荷キャリアの動態を変えると活性が向上することが知られていますが、助触媒中における電荷キャリアの動態は実験手段の制約から明らかにされていませんでした。

本研究では、酸化イリジウム（ IrO_x ）助触媒を担持した窒素・フッ素共ドーパ酸化チタン（ $\text{IrO}_x/\text{TiO}_2:\text{N,F}$ ）に着目し、X 線の元素選択性を利用して、サンプルが紫外光（UV）で励起された時の IrO_x 中のホール（正孔）の振る舞いを抽出することに成功しました。さらに、助触媒中のホールが長く滞留するほど水酸化反応活性が向上することも実証しました。

興味深いことに、N,F 共ドーパは本来「光触媒材料に可視光応答性を持たせる」目的で開発・利用されてきた処理ですが、助触媒中のホール寿命を大幅に延ばすという「もう一つの効果」をもつことが明らかになりました。

これは、KEK 物質構造科学研究所の金澤知器研究員、野澤俊介准教授、東京科学大学の前田和彦教授らを中心とした共同研究グループの成果です。本研究は、KEK PF-AR の時間分解 X 線実験ステーション AR-NW14A を利用して行われました。

本成果は、2026 年 5 月 13 日（現地時間）に、米国化学会の発行する学術雑誌『ACS Catalysis』オンライン掲載されました。

背景

水を太陽光で水素と酸素に分解する「太陽光水分解」は、再生可能エネルギーの有力な選択肢の一つです。半導体光触媒は太陽光のエネルギーを吸収して電子と正孔（ホール）を生成し、それらが水を還元・酸化することで水素と酸素が生成されます。しかし、半導体光触媒単体では電子とホールの再結合が頻繁に起こるため、水分解反応の効率が低くなるという課題があります。

そこで広く使われているのが、半導体表面に微量の「助触媒」と呼ばれる金属酸化物を担持する手法です。例えば、酸化イリジウム（ IrO_x ）は水酸化反応に対する優秀な助触媒として広く用いられています。助触媒は半導体から電子やホールを受け取って両者を分離することで再結合を抑制し、さらに反応サイトとしても機能することで水分解効率を大幅に向上させます。

また、可視光まで含む幅広い太陽光スペクトルを利用するためには、半導体光触媒に可視光応答性を持たせる必要があります。これに対しては、酸化チタン（ TiO_2 ）に窒素やフッ素などのアニオンを共ドーパして、電気的なバランスを整えつつバンド構造を変調し、可視光を吸収できるようにす

る戦略が確立されてきました。本研究で用いた $\text{IrO}_x/\text{TiO}_2:\text{N},\text{F}$ も、こうした可視光応答型の光触媒材料の流れを汲むものです。

助触媒の働きを真に理解するためには、助触媒中での電子やホールの挙動（ダイナミクス）を直接観測することが重要です。しかし、これまでの実験手法では、半導体由来の信号と助触媒由来の信号を分離することが困難であり、助触媒中での電荷キャリア動態は十分に明らかにされていませんでした。

研究内容と成果

本研究グループは、放射光 X 線の優れた元素選択性に着目し、時間分解 X 線吸収分光法（time-resolved X-ray absorption fine structure spectroscopy: TR-XAFS）を用いて助触媒中のホール動態を直接観測することを試みました。試料には、高い光触媒活性を示す IrO_x 助触媒を担持した窒素・フッ素共ドーブルチル型酸化チタン（ $\text{IrO}_x/\text{TiO}_2:\text{N},\text{F}$ ）を選択し、比較対照として未ドーブル酸化チタン（ $\text{IrO}_x/\text{TiO}_2$ ）も測定しました。

PF-AR の AR-NW14A ビームラインにおいて、UV パルスレーザー（波長 343 nm）で TiO_2 半導体を光励起し、約 100 ピコ秒（100 億分の 1 秒）の時間幅を持つ X 線パルスで IrO_x 中の Ir 原子の電子状態をスナップショット撮影しました。Ir LIII 吸収端の X 線吸収端微細構造（XANES）スペクトルから UV 励起前後の差スペクトルを取得することで、Ir 原子の電子状態の変化、すなわち IrO_x へのホール注入を可視化することに成功しました。

観測の結果、 $\text{IrO}_x/\text{TiO}_2$ と $\text{IrO}_x/\text{TiO}_2:\text{N},\text{F}$ の両系で、UV 励起後に Ir LIII XANES スペクトルにおいて、吸収端の化学シフトおよび Ir 5d 軌道のホール生成に対応する特徴的な変化が現れ、半導体側から助触媒側へホールが注入されたことが確認されました（図 2）。

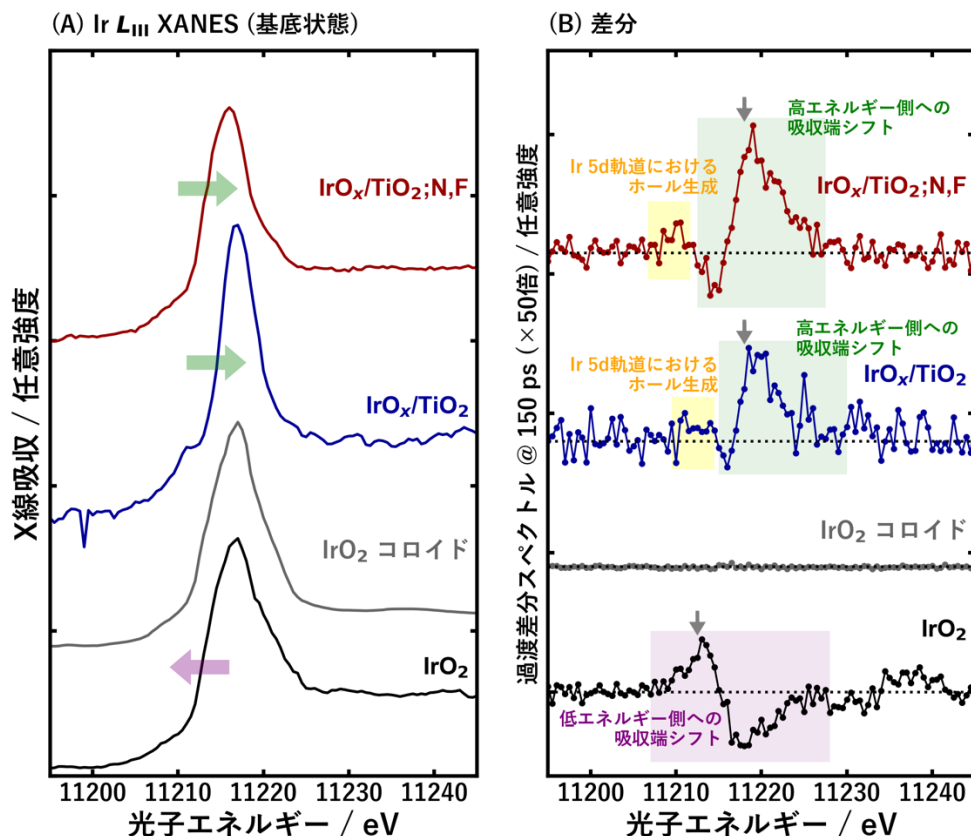


図 2. Ir LIII 吸収端の XANES スペクトル (A : 基底状態) と、UV 励起後 150 ピコ秒における時間分解差スペクトル (B : ×50 倍に拡大)。緑色 (紫色) の網掛けは吸収端の高 (低) エネルギー側へのシフトに、黄色の網掛けは Ir 5d 軌道におけるホール生成にそれぞれ対応する。IrO_x ナノ粒子を半導体表面に担持させたサンプル

(IrO_x/TiO₂:N,F と IrO_x/TiO₂) では、UV 励起後に半導体から IrO_x の Ir 5d 軌道へホールが注入されることに起因した信号が観測される。一方、半導体に担持されていない IrO_x ナノ粒子 (IrO₂ コロイド) では UV 励起に起因した信号は観測されず、結晶状態の IrO₂ では、それ自身が UV 励起され、O 2p 軌道から Ir 5d 軌道に電子移動に起因した信号が観測される。

ホールが助触媒中に滞留する時間 (寿命) を解析した結果、IrO_x/TiO₂ では約 27 ナノ秒 (1 ナノ秒 : 10 億分の 1 秒) であったのに対し、IrO_x/TiO₂:N,F では約 420 ナノ秒と、約 16 倍の長寿命化が観察されました。これに対応して、IrO_x/TiO₂:N,F は IrO_x/TiO₂ よりも約 3 倍高い光触媒水酸化活性 (O₂ 発生量) を示し、助触媒中のホール寿命と水酸化反応活性に相関があることが実証されました。

このホール寿命の延長は、TiO₂ への N、F 共ドーピングによって TiO₂ の価電子帯位置が低エネルギー側に下がり、IrO_x → TiO₂ への逆向きホール注入のエネルギー障壁が増大した結果であると説明されます (図 3)。未ドーブの IrO_x/TiO₂ でもこの障壁はわずかに存在しますが、共ドーブによって障壁が一段と深く下りる——すなわち、共ドーブが生み出すバンド構造の変化が、半導体/助触媒界面でホールを助触媒側に閉じ込める『かんぬき』としても機能し、ホールの逆流を強く抑え込んでいた、というわけです。

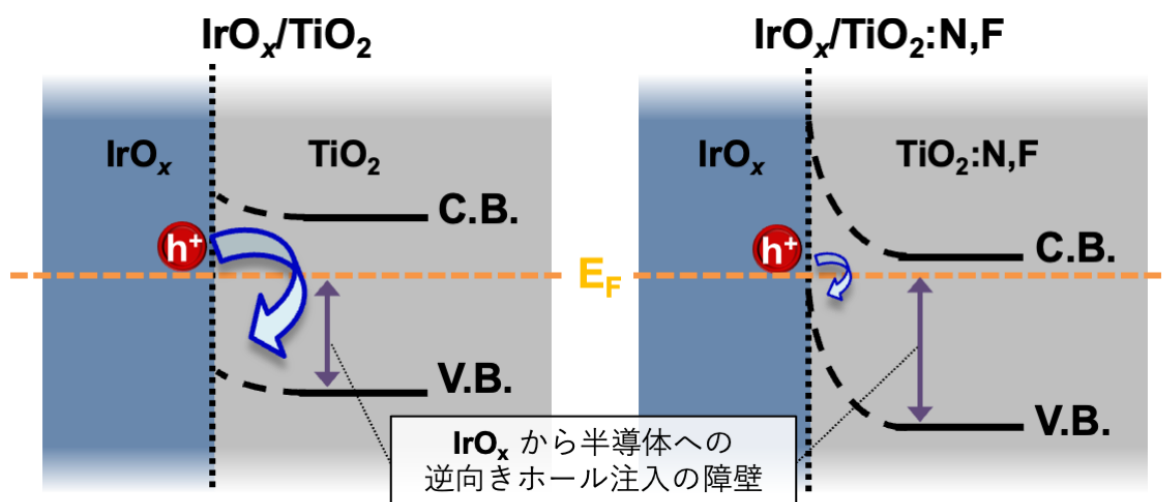


図 3. IrO_x/半導体界面のバンドアライメントの模式図。TiO₂ への N、F 共ドーピングにより価電子帯 (V.B.) 位置が深くなり、IrO_x から半導体への逆向きホール注入の障壁が大きくなる。結果として、助触媒中のホール寿命が延長される。

本研究の意義、今後への期待

半導体に窒素やフッ素を共ドーピングする手法は、これまで太陽光 (特に可視光) を吸収できる光触媒材料を作る戦略として広く使われてきました。本研究は、この共ドーピング処理が結果的にもたらすバンド構造の変化が、半導体と助触媒との接合面では、助触媒に渡ったホールに『かんぬき』を下ろす—ホールが半導体側へ戻ることを抑え、その寿命を約 16 倍にまで延ばす—という、もう一つ別の効用も持っていることを実験的に明らかにしました。「可視光反応のための処理」が「助触媒に渡ったホールにかんぬきを下ろす処理」としても機能していた、というわけです。

また、本研究は時間分解 X 線吸収分光法が半導体/助触媒の電荷ダイナミクスを直接観測する強力なツールであることを実証しました。これにより、太陽光水分解における半導体/助触媒の組み合わせを、両者の界面エネルギーアライメントというミクロな物理量から定量的に評価・設計するための新しい指針が示されました。

今後、本手法を多様な半導体/助触媒系に適用することで、太陽光水分解だけでなく、CO₂還元やNH₃合成など、再生可能エネルギーの有効活用に向けたより高効率な光触媒材料の開発に貢献することが期待されます。

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 CREST「特異構造を有する物質科学」（JPMJCR20R2）、日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成事業（JP25H00899, JP22H05148, JP22KJ3125、特別推進研究 JP21H04974）および文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ（ARIM）事業（JPMXP1225KU1050、JPMXP1225KU1053）の支援を受けて実施されました。

論文情報

Time-Resolved X-ray Absorption Fine Structure Reveals Hole-Injection Dynamics and Charge-Carrier Kinetics in Cocatalysts for Water Oxidation

（日本語訳：時間分解 X 線吸収微細構造分光による、水酸化反応用助触媒における光励起ホール注入ダイナミクスと電荷キャリア動態の解明）

著者：Tomoki Kanazawa, Chomponoot Suppaso, Issei Yamamoto, Dongxiao Fan, Rie Haruki, Ryo Fukaya, Kazuhiko Maeda, Shin-ichi Adachi, Shunsuke Nozawa

雑誌名：『ACS Catalysis』（2026年5月13日（現地時間）オンライン掲載）

DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.6c02061>

お問い合わせ先

<研究内容に関すること>

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構

物質構造科学研究所 准教授 野澤 俊介

Tel: 029-864-5200 ext. 4903

e-mail: noz@post.kek.jp

<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

国立大学法人 東京科学大学

総務企画部 広報課

Tel: 03-5734-2975

e-mail: media@adm.isct.ac.jp