



粉末系光触媒の謎と可能性

豊田工業大学大学院工学研究科

山方 啓

近年、光触媒を用いて水から水素を製造する研究が注目を集めている。光触媒を用いた水素製造の最も大きな強みは、“粉末”を用いることにある。太陽光を用いて単純に水素を製造するだけであれば、太陽電池を用いて、水を電気分解した方が効率が良い。しかし、それにも関わらず光触媒が期待されるのは、やはり光触媒の方が太陽電池よりも圧倒的に安いコストで水素を製造できる可能性があり、さらに、光触媒粒子の組成や構造を制御すれば化学反応を制御できるところに、科学としての研究の面白さがあるからである。

光触媒を用いた水素製造の基本は太陽電池を用いた水の電気分解と全く同じである。半導体材料の中にキャリアが生成し、その表面で直接“水の電気分解”が起こっているだけである。したがって、“光触媒粒子”は“マイクロ太陽電池”と呼んでもよい。そして、この“マイクロ太陽電池”の効率を上げるためには、まずは、発電効率を上げることが必要である。そのためには粒子の組成や構造を制御し、光励起キャリアの電荷分離を促進し、なおかつ、電位降下を抑制することが重要である。太陽電池のように p-n 接合を作るのもその一つの方法であるし、植物の光合成に習った Z スキーム型光触媒もその一つの方法である。実際に、これまでに多くの研究者によって様々な構造の光触媒粒子が開発されてきた。しかし、それらの性能をさらに向上させるためには、粒子の組成や構造をどのように制御すれば、発電効率はどのように変わり、水の電気分解に相当する粉末表面での化学反応がどのように進行しているかを理解することが必要である。これらの素過程が分からない

状態では何をどのように改善すればよいか予測することが難しい。

太陽電池の発電効率は、光を照射して流れる電流と電圧を測定すれば良い。また、水の電気分解も印加した電圧に対して流れる電流と発生した水素や酸素の量を測定すればよい。しかし、“マイクロ太陽電池”の場合、発電効率と電解効率を独立に評価することが難しい。これは、個々の粉末の表面に電極を取り付けて電圧や電流を測定することができない上、発電も電解も相互に影響しているからである。

そこで、筆者らはレーザー分光を用いて粉末の中に生成した光励起キャリアの動きを非接触で調べる研究を行っている。可視から中赤外の過渡吸収を同時に測定できる新しい装置を開発し、電子と正孔の動きやトラップ状態を個別に評価できる新しい分析手法を確立した。そして“粉末”における光励起キャリアの挙動が少しずつ分かってきた。粉末表面は欠陥だらけである。そして純度も桁違いに悪い。このような材料は良い太陽電池にはなり得ない。しかし、つい最近筆者らは、これらの欠陥や不純物がキャリアの長寿命化に役立っていることを見いだした。例えば光触媒として良く用いられる SrTiO₃ 単結晶の場合、光励起キャリアは 100 ナノ秒以内に再結合して消滅してしまう。しかし、粉末の場合、光励起キャリアはミリ秒領域でも完全に消滅しない。これは、欠陥や不純物が光励起キャリアを捕捉するからである。欠陥に捕捉されたキャリアは動きが遅くなるので再結合速度は遅くなる[1]。

また、長年研究されてきた酸化チタン粉末のアナターゼとルチルの活性が異なる原因も粉末の欠陥構造の違いで説明できることを明らかにした[2]。電子を捕捉する欠陥準位の深さは結晶構造に依存する。アナターゼの電子トラップ準位は 0.1 eV 未満と浅いので電子はトラップされていても反応活性が高

い。一方、ルチルの場合、欠陥準位は 0.9 eV と深いので電子の反応活性は低い。しかし、電子が深くトラップされると、電子の動きは遅くなるのでトラップ電子と正孔の寿命は長くなる。その結果、正孔の残存数は増加し、結果として水の酸化のような多電子酸化反応には有利に働くことを見いだした。つまり、粉末材料に多数存在する欠陥や不純物は、光触媒活性の向上に役立つ場合があることを見いだした[3]。

さきに光触媒はマイクロ太陽電池であると述べた。しかし、欠陥だらけの“マイクロ太陽電池”の中におけるキャリアの挙動はいまだに謎だらけである。例えば、触媒研究者は TiO_2 に担持した Pt には電子が移動することを知っている。しかし、これは半導体物理

学の教科書に書いてあることとは逆である。欠陥が活性向上に役立つ、ということもこれまでの通説とは逆である。“マイクロ太陽電池”の中ではこれまでの常識では説明ができないことがいろいろ起こっている。

光触媒の研究は応用研究がずいぶんと進んでいる。これも触媒合成とその評価を長年続けてきた研究者の抱負な経験とそれに基づいた深い洞察による結果である。これらのノウハウを科学的に解明することができれば、開発は一気に進むと考えている。謎に包まれた“マイクロ太陽電池”だからこそ、まだまだ大きく変身する可能性を持っている。我々基礎科学研究者にとって光触媒は非常に魅力的な研究対象である。

[1] J. Phys. Chem. C 119, 1880 (2015).

[2] J. Phys. Chem. C 119, 24538 (2015).

[3] ACS Catal. 7, 2644 (2017).