



文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ 令和5年度秀でた利用成果

光触媒の分析・解析（人工光合成ソーラー水素製造用光触媒）

^a 東京大学, ^b 信州大学, ^c 人工光合成化学プロセス技術研究組合 中林 麻美子^{ac}, 山田 太郎^{ac}, 久富 隆史^{bc}, 堂免 一成^{abc}

東京大学 ARIM 微細構造解析部門 森田 真理, 中村 光弘, 寺西 亮佑, 押川 浩之, 木村 鮎美, 近藤 堯之, 福川 昌宏, 柴田 直哉



写真左 左から 実施機関担当者: 森田 真理氏, 利用者: 中林 麻美子博士, 実施機関担当者: 中村 光弘氏
写真右 後列左から 実施機関担当者: 寺西 亮佑氏, 押川 浩之氏, 福川 昌宏氏, 近藤 堯之氏.
前列左から 技術補佐員, 実施機関担当者: 森田 真理氏, 利用者: 中林 麻美子博士, 実施機関担当者: 木村 鮎美氏.



左から
利用者: 山田 太郎博士, 久富 隆史教授, 堂免 一成東京大学特別教授, 実施機関担当者: 柴田 直哉教授

1. はじめに

こんにちは。東京大学工学系研究科総合研究機構の中林 麻美子です。東京大学特別教授 堂免 一成先生のご指導のもと、人工光合成ソーラー水素製造用光触媒の構造解析を電子顕微鏡でしております。この度は令和5年度

ARIM「秀でた利用成果」優秀賞にお選びいただけて大変光栄に存じます。この研究に至った経緯をはじめにお伝えしたいので、しばしおつきあいくださいませ。私が総合研究機構でSEM, TEM, STEMを始めた頃、技術系の女性の方々は非常に少なく、寂しいものでした。詳細は後述しますが、材料・光触媒の構造解析には電顕解析が不可欠で我々のチームはARIMの前身時代から装置を利

用させていただいておりましたが、時折、女子学生さんが時折試料作製室や TEM 室に来る程度で、居室で女性は私のみ、それが工学部というもの、という気持ちもしておりました。とはいえ、2人の子を育てるシングルマザーの私は、「もっと女性人材が増えたらいいのに。子育ての途中からでも、短時間でも、第二の人生の時間の使い方としても、この分野では活躍しやすいはず。」と考えるようになり、少しその話を総合研究機構の柴田 直哉先生にしたことがあります。柴田先生は最初、驚かれたような表情をなさっていましたが、その話以降数年が過ぎ、今、私の居室は私を含め5名の女性が TEM や分析に関わる仕事をしております。約10年前には考えられなかったことを、柴田先生は叶えてくださいました。

本研究でも私を支えてくれた技術職員様、学術専門職員様、技術補佐員様は女性の方々が多くなりました（集合写真をご覧ください）。お話しやすく、相談に丁寧に乗ってくださる、ありがたい存在です。本年度も、その女性の職員の方々に支えられながら、研究を進めております。令和5年度の秀でた利用成果に私達の研究が選んでいただけたことは、女性職員の方々を含む、東京大学 ARIM 微細構造解析部門のスタッフの皆様が多くの装置によるアプローチを私に教えてくださったからであります。TEM, STEM, SEM 多くの分析装置を相補的に活用することにより、光触媒を多面的・多角的に分析・解析することができ、新たな指針を築くこととなったのです。その内容を今回の WEB マガジンで紹介させていただきたいと思います。

2. 研究の背景

近年、カーボンニュートラルが叫ばれ、2030年、2050年、と、段階的にCO₂削減目標が各国で提案されています。パリ協定含め、世界的に脱炭素、脱化石燃料、そして、代替エネルギーシステムの社会実装は深刻な課題となっております。化石エネルギーの代替案として、太陽光・水素は必ず議論にあがるものです。太陽光と水素、それぞれを併せ持ち、期待を一身に受けているのが、ソーラー水素製造つまり、人工光合成・可視光水分解からの水素製造ではないでしょうか。本研究では、電子顕微鏡による超微細構造解析を用い、ソーラー水素製造の鍵となる水分解触媒の高効率化を目的といたしました。

水素、特に、グリーン水素は、未来の救世主となるエネルギーと期待されています。とりわけ光触媒を利用したソーラー水素製造はCO₂を出さず、安価に水素を提供できるため、世界中から注目を集めています [1][2][3]。太陽エネルギーは、持続可能でクリーンなエネルギー源の1つで、太陽光の水分解は、太陽エネルギーを貯蔵可能な燃料である水素に変換する最も有望な方法と考えられております。太陽光水分解システムには、主に3つ

のタイプがあります。光起電力電気分解（以下 PV-E: photovoltaic-assisted electrolysis）、光触媒、および光電気化学（以下 PEC: photoelectrochemical）セルです [4]。PV-E システムは、高い太陽光水素エネルギー変換効率（以下 STH: the solar-to-hydrogen energy conversion efficiency $STH = Q$ （入射太陽光のうち光触媒によって吸収される量） $\times \eta$ （量子収率：吸収された光子により生成したキャリアが水分解反応に使われた割合））を示しますが、コストも高いシステムです。光触媒システムは、3つのアプローチの中で最も安価であり [5]、この理由は、システムの単純さと初期コストの低さに起因します [6]。これらのことを鑑みると、全体的な水素コストに関しては、高効率水分解光触媒の設計とシステム構築こそがソーラー水素製造の重要な鍵となってまいります [7]。

具体的には、高効率水分解光触媒は、5～10%のSTHで水を分解する性能が要求されています [3][9]。このシステムに必要な光触媒はこれまで様々な研究機関で多く研究され、開発が進んできました [2][3][8][9][10][11][12][13]。光触媒による水の完全分解反応の原理 [14][15] について説明いたします。

光触媒による水分解反応のスキームとしては、Zスキーム型 [16] も知られていますが、ここでは1段階励起型のものを取り上げます。基本的に半導体である固体光触媒（通常は粉末状）にバンドギャップ以上のエネルギーの光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯へと励起され、価電子帯にはホールが生じます。このとき、価電子帯の上端の準位（VBM: Valence band maximum）が水の酸化電位よりも高い位置にあればホールにより水が酸化されて酸素が生成します。また、伝導帯の下端の準位（CBM: conduction band minimum）が水の還元電位よりも低い位置にあれば、電子により水が還元されて水素が生成します。つまり、光触媒のバンドギャップのエネルギー準位が水の酸化還元電位を挟む位置にあれば、その光触媒は水の全分解を理論上可能とするのです [14][15][16]。ただし、これは熱力学的に可能となるのみであり、実際の水の全分解を達成するには必ずしも充分ではありません。実際には、励起した電子とホールの動きやすさや光触媒粒子表面での化学反応の効率など様々な要因が絡み合ってくるため、バンドギャップのエネルギー準位の条件が満たされていても、水を分解できない光触媒が多く存在します。また、反応で生成した水素と酸素は水に戻る方が安定なため、そのような逆反応を防ぐ工夫も必要となります [17]。

ARIM の前身であるナノテクノロジープラットフォーム事業内で解析した光触媒 RhCrCoOx-SrTiO₃:Al をガラスにスプレー塗布でシート化して用い 100 平米スケールのソーラー水素製造実証プラントを我々は茨城県柿岡に作り、数年にわたる実証実験を繰り返しています [3]。ここで掴んだノウハウを元にチーム力で "Fuel from the Sun: Artificial Photosynthesis" という欧州イノベーション会議

(EIC) 主催の人工光合成の国際コンペティション（於イタリア・ロンバルディア州イスプラ）に出場し優勝，賞金 500 万ユーロを獲得しました。世界をリードする光触媒開発レベルに達した我々であります，この光触媒は紫外光駆動型という短所がございます。実用化を見据えた場合，地表に降り注ぐ量が少ない紫外光よりも，豊富に地表に降り注ぐ可視光駆動型の光触媒を作る必要があります。

太陽光の強度は主に可視光領域（400nm～800nm）にピークがあるため [18]，光触媒がこの波長域の光を利用して水を分解できれば，効率よく太陽光エネルギーを利用する事ができるわけです。しかし，これまでの光触媒は，吸収波長が主に紫外光領域（400nm 以下）であるものが多く，光触媒の吸収波長を長波長化することが課題の一つでした。そこで，長波長側の水分解活性が期待できる酸硫化物に着目・研究を重ね，世界で初めて，可視光で水を水素と酸素に分解する酸硫化物微粒子光触媒の開発に成功しました [13]。この酸硫化物微粒子光触媒はラドルセンポッパー型ペロブスカイト構造の半導体 $Y_2Ti_2O_5S_2$ （以下 YTOS）であり，反応条件の調整や水素生成反応と酸素生成反応の活性点となる助触媒の共担持の結果，波長 640nm 以下の太陽光を吸収して水を分解す

ることが可能となりました。従来の酸硫化物光触媒は酸素を発生できませんでしたが，YTOS は 20 時間にわたって持続的に水を水素と酸素に 2 対 1 の比率で分解できることを確認しました [13][18]。

しかしながら，この固相反応法で合成した YTOS は活性が非常に低く，ARIM の前身であるナノテクノロジープラットフォーム事業内で電顕解析したところ，転位を多く有することが判明しました [13]。転位などがあると光励起キャリアが再結合中心となってしまうため，これらが少ない合成方法の開発が必要となります。

3. 研究成果

そこで，水全分解活性のさらなる向上を目標として，これまでの固相反応法よりフラックス法に変え，令和 5 年度，新たな YTOS の合成を行いました。用いたフラックスは $MgCl_2$ ， $CaCl_2$ 混合フラックスであり，平板状の YTOS の合成に成功しました。既報の固相反応法とフラックス法の合成法のスキームを図 1 に示します。両者の大きな違いは赤字で示した部分となります。

合成された YTOS の SEM 像を図 2 に示します。フラッ

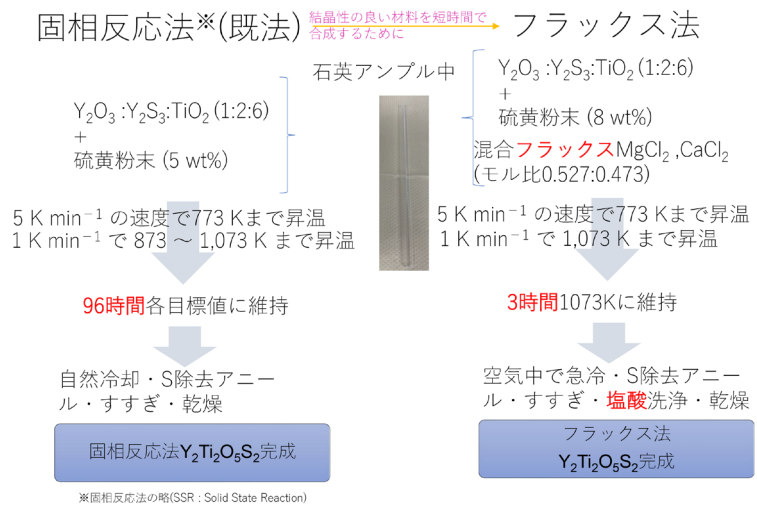
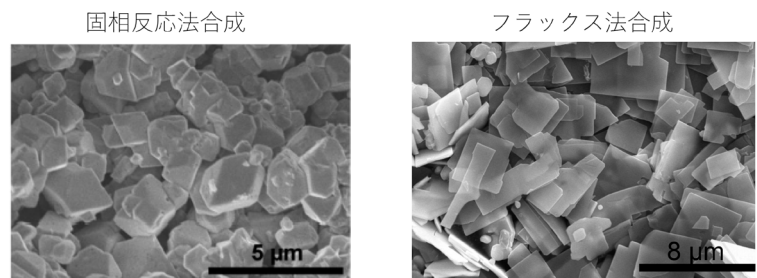


図 1 Y₂Ti₂O₅S₂ の合成法スキーム 左) 固相反応法合成，右) フラックス法合成



Wang, Q., Nakabayashi, M., Hisatomi, T. et al.
Nature Mater., 2019, 18, 827-832

図 2 Y₂Ti₂O₅S₂ の SEM 像 左) 固相反応法合成，右) フラックス法合成

クス法では厚み 100nm 程度、大きさ数 μm のプレート状の粒子が合成され、固相反応法合成の多角形状とは morphology が大きく異なることがわかります。

また、FIB-Slice and View 3D 構造解析により、固相反応法合成では穴や異組成部分が多く、フラックス法合成ではそれらは SEM レベルでは確認されないこともわかりました。FIB-Slice and View 3D 構造解析の一部の像を図 3 に示します。

さらに、TEM, STEM での構造解析を試みました。フラックス法合成 YTO 粉末試料は樹脂包埋してイオンミリングにより薄片化する手法を用い、TEM サンプルに加工しました。イオンミリングで用いた装置はイオンスライサー (EM-09100IS; JEOL) であり、最大加速電圧は 6.5kV、最小加速電圧は 2.0kV で、各作製工程により加速電圧やイオン照射角度を変更調節しました。電子顕微鏡 (TEM, JEM-2010HC, JEOL) を用い、回折図形 (SAED)

を取得し YTO の結晶性を確認しました。さらに、結晶内の転位の有無を確認する為、同 JEM-2010HC でウィークビーム法 (以下 WB 法) 暗視野像を取得しました。WB 法とは正確な二波条件から僅かに回折条件をずらすことによって、転位観察の見かけの分解能を向上させる手法です。得られた像の転位部分の構造と組成をより詳細に調べるために収差補正付原子分解能 STEM (Cs-corrected thermal FE-STEM, JEM-ARM200F, JEOL) を用いました。使用した TEM と STEM の加速電圧は 200kV です (図 4)。

フラックス法合成 YTO は 001 面からの WB 法観察で転位密度が減っていました。この転位密度が減ったフラックス法合成 YTO は半反応水素生成光触媒活性が固相反応法の 5 倍に向上しておりました。このように半反応活性は上がりましたが、フラックス法合成 YTO は全分解をいまだ達成しておりません。そこで、さらに詳細に解析を行ったところ、プレートサイド面 (010 面) からの



図 3 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 粒子 FIB-SEM スライスアンドビュー 3D 構造解析結果動画一部
左) 固相反応法合成, 右) フラックス法合成



図 4 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 粒子観察に利用した TEM, STEM
左) TEM, JEM-2010HC, JEOL, 右) Cs-corrected thermal FE-STEM, JEM-ARM200F, JEOL

WB法観察により想定していなかった面欠陥が入っていたので図5に示します。WB法でこのように1 μ を超える白い長いコントラストが確認され、幾つかの方位からの観察でもこのコントラストは消えることがなく、面欠陥と考えられます。取得したSAEDにも散漫散乱が見えており、そこからも面欠陥の存在が示唆されます。

この面欠陥の詳細な原子配列と組成を調べるため、原子分解能STEM観察を行ったところ、図6に示す環状暗視野STEM像には、層状構造を反映して直線状のコントラストが見られました。図7にはSTEM-EDSマッピング像を示します。面欠陥部では、MgとSのシグナルが強い一方で、Ti、O、Yのシグナルが弱くなっている様子が観

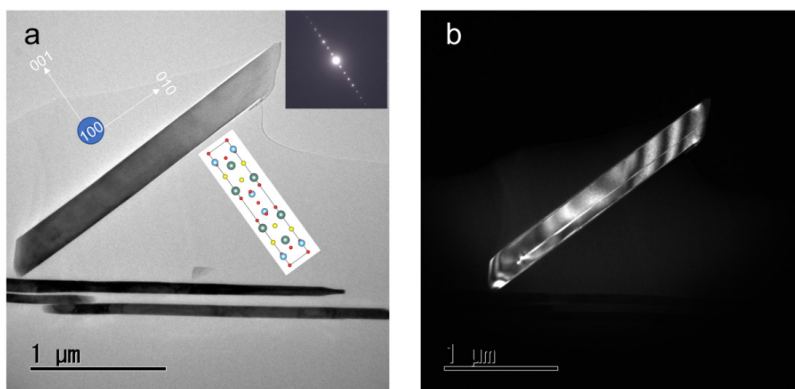


図5 Y₂Ti₂O₅S₂ 粒子の a) 通常撮影明視野 TEM 像および b) ウィークビーム暗視野 TEM 像 [19] より

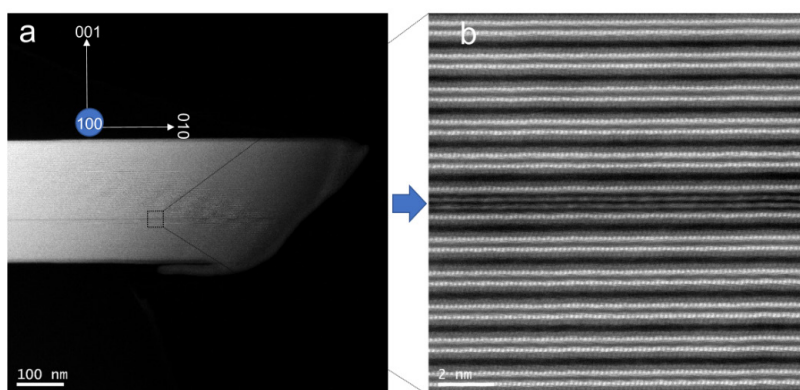


図6 Y₂Ti₂O₅S₂ 粒子の ADF 像 [19] より

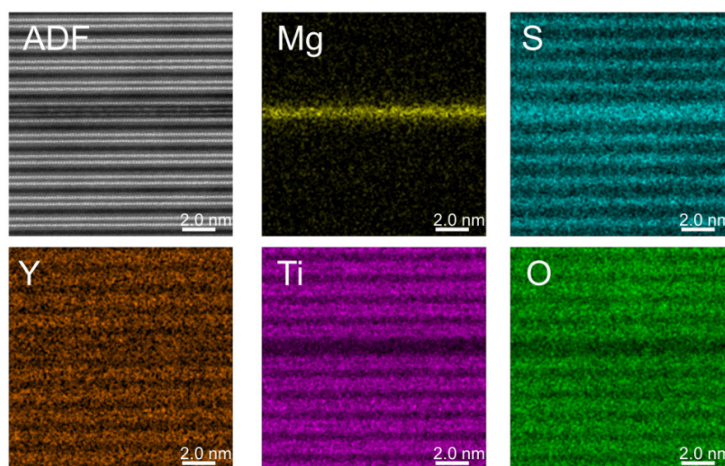


図7 Y₂Ti₂O₅S₂ 粒子面欠陥部分の STEM-EDS マップ [19] より

察されました。したがって、面欠陥は Mg と S の原子層から構成されていることがわかりました。この面欠陥が光触媒の活性に影響を与えている可能性が示唆されます。

なぜ特性に影響を及ぼすのか明らかとするために、神戸大学 天能先生の富岳プロジェクトチームに、VASP 内 PAW 法でシミュレーションしていただいた結果が図 8 になります。計算していただいたところ、このように Mg が中央にある構造がエネルギー的に最も低く安定に存在する事がわかりました。このシミュレーション結果像の Y 層距離は TEM 像と非常によく一致しており、実際にこのシミュレーション結果の構造が面欠陥となっていると考えられます。

さらに PDOS が図 9 です。YTOS の 1.95eV のバンドギャップが、欠陥 MgS_2 から作られるバンドで埋まり、非常に小さくなり、金属的になっていることがわかります。まさに欠陥がこのように存在する事で、ホール・電子が欠陥軌道に遷移してしまうと考えられます。

つまり、TEM 画像と比較すると最安定な Mg 中心構造が主要構造であること、バンドギャップが欠陥バンドで潰れて欠陥バンドが再結合中心として働く可能性があるゆえ水分解活性阻害の理由となりうること、が、わかりました。

固相反応法では粒界転位などの欠陥が多く入ってしまうので、手法を変えてフラックスで作成した結果転位

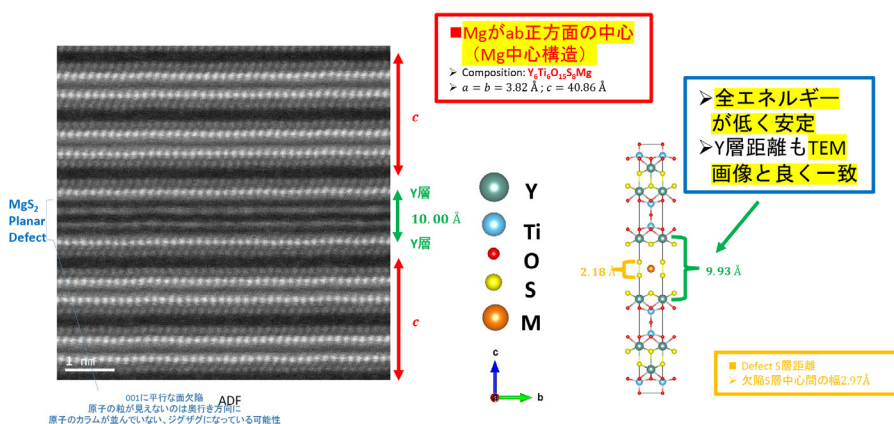
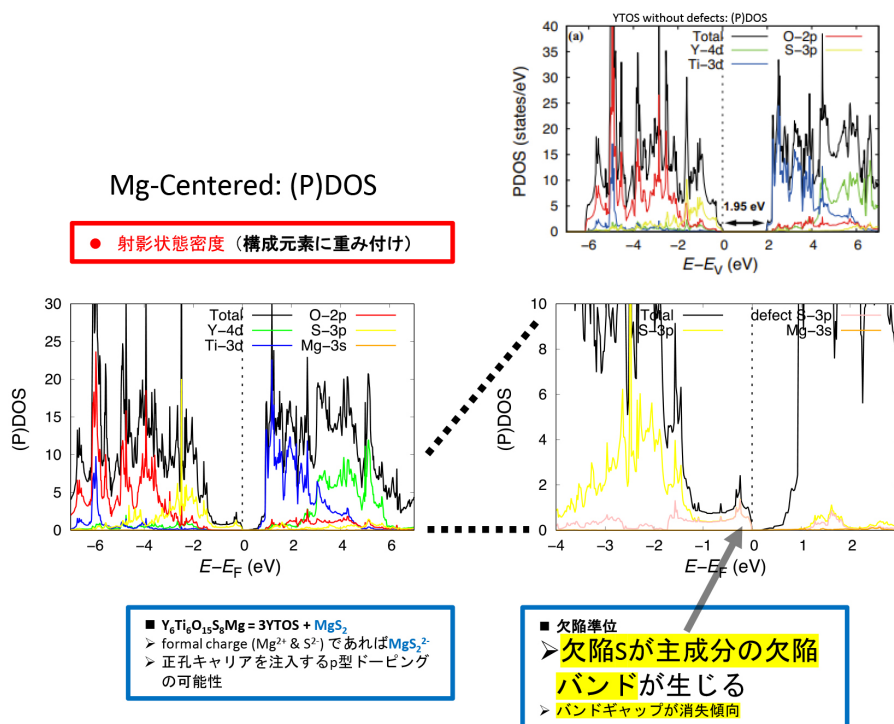


図 8 富岳第一原理計算より： $Y_2Ti_2O_5S_2$ 粒子内 MgS_2 面欠陥構造



(P)DOS= (Projected) Density of States

図 9 富岳第一原理計算より： $Y_2Ti_2O_5S_2$ 粒子内 MgS_2 面欠陥状態密度

が少なくなり、水素生成光触媒活性はあがりました。これまで発見されることのなかった面欠陥が形成することがわかり、第一原理計算をしたところ、欠陥バンドが形成され再結合中心として働く可能性があることが示唆されました。今後はいかに面欠陥が入らないプロセスをフラックス法で作って行けるかというのが非常に大きな目標となると考えられます。

4. 終わりに

「略 - 香炉峰の雪いかならん」と仰せらるれば、御格子あげさせて、御簾を高くあげたれば、笑わせ給。人々もさることは知り、歌などにさえうたえど、「おもいこそよらざりつれ。猶此宮の人にはさべきなんめり」という（枕草子第 280 段）。

こちらを拝読すると、私の東大 ARIM 微細構造解析部門が思い浮かぶものです。切磋琢磨し、互いに知恵を出し合い、磨きあい、微細構造解析に挑んでいく、その様が想起されるのです。東大 ARIM 微細構造解析部門のスタッフの皆様が支援していただき、研究が加速していく、心地よく新しいエネルギー社会実装の道を切り開ける、このご縁に感謝してやみません。東大 ARIM 微細構造解析部門なくして、光触媒の開発促進は叶わなかったのでは・・・と私は感じております。開発と併走する解析、結果のフィードバックの早さ、豊富な装置群があることによる装置選択・試料作製法選択の自由度、これらが東京大学 ARIM 微細構造解析部門にはあり、非常に助かっております。これからも、どうか末永く、利用させてくださいませ。ソーラー水素製造の社会実装には東京大学 ARIM 微細構造解析部門は不可欠なのです。宜しくお願ひします。

5. 謝辞

東京大学 ARIM 微細構造解析部門
森田 真理様、中村 光弘様、押川 浩之様、寺西 亮佑様、木村 鮎美様、近藤 堯之様、福川 昌宏様、時田 泉様、三浦 知美様、森山 和彦様、佐藤 千津子様、永吉 有希様、井上 佳寿恵様、柴田 直哉先生、幾原 雄一先生
東京大学 堂免特別教授室の皆様、信州大学 堂免・久富研究室の皆様、ARPCHEM の皆様、経産省 NEDO グリーンイノベーション基金共同研究の皆様
心より感謝申し上げます。

参考文献

[1] A. Kudo, *Pure and Applied Chemistry*, 1917-1927, **79**

(2007).

[2] Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriyama, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome, M. Katayama, S. Akiyama, H. Nishiyama, Y. Inoue, T. Takewaki, T. Setoyama, T. Minegishi, T. Takata, T. Yamada, K. Domen, *Joule*, 509-520, **2** (2018).

[3] H. Nishiyama, T. Yamada, M. Nakabayashi, Y. Maehara, M. Yamaguchi, Y. Kuromiya, H. Tokudome, S. Akiyama, T. Watanabe, R. Narushima, S. Okunaka, N. Shibata, T. Takata, T. Hisatomi, K. Domen, *Nature*, 304-307, **598** (2021).

[4] T. Hisatomi, K. Domen, *Faraday Discuss.*, 11-35, **198** (2016).

[5] D. Fabian, S. Hu, N. Singh, F. Houle, T. Hisatomi, K. Domen, F. Osterloh, S. Ardo, *Energy Environ. Sci.*, 2825-2850, **8** (2015).

[6] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 253-278, **38** (2009).

[7] B. Pinaud, Jesse. Benck, L. Seitz, A. Forman, Z. Chen, T. Deutsch, B. James, K. Baum, G. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller, T. Jaramill, *Energy Environ. Sci.*, 1983-2002, **6** (2013).

[8] Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, M. Zhong, C. Wang, Z. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Li, Ian D. Sharp, A. Kudo, T. Yamada, K. Domen, *Nat. Mater.*, 611-615, **15** (2016).

[9] T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen, *Nature*, 411-414, **581** (2020).

[10] S. Akiyama, M. Nakabayashi, N. Shibata, T. Minegishi, Y. Asakura, M. Abdulla-Al-Mamun, T. Hisatomi, H. Nishiyama, M. Katayama, T. Yamada, K. Domen, *Small*, 5468-5476, **12** (2016).

[11] M. Iwase, M. Nakabayashi, N. Shibata, C. Izawa, M. Katayama, T. Yamada, Y. Inoue, K. Domen, T. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 055503, **56** (2017).

[12] J. Seo, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, N. Shibata, T. Minegishi, M. Katayama, K. Domen, *J. Mater. Chem. A.*, 493-502, **7** (2019).

[13] Q. Wang, M. Nakabayashi, T. Hisatomi, S. Sun, S. Akiyama, Z. Wang, Z. Pan, X. Xiao, T. Watanabe, T. Yamada, N. Shibata, T. Takata, K. Domen, *Nat. Mater.*, 827-832, **18** (2019).

[14] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. C.*, 7851-7860, **111** (2007).

[15] A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, *Chem. Lett.*, 1534-1539, **33** (2004).

[16] R. Abe, K. Sayama, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B.*, 16052-16061, **109** (2005).

[17] “水を分解して水素を製造する光触媒の研究に関する

おはなし”, 前田 和彦, 水素エネルギーシステム, 101-104, 33 (2008).

[18] ”世界初, 可視光を利用して水を分解する酸硫化物光触媒を開発”, NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構) ニュースリリース 2019 年 7 月 3 日

[19] M. Nakabayashi, K. Nishiguchi, X. Liang, T. Hisatomi, T. Takata, T. Tsuchimochi, N. Shibata K. Domen, S. L. Tennno, *J. Phys. Chem. C*., 7887-7893, 127 (2023).

(東京大学工学系研究科総合研究機構および ARChem
中林 麻美子博士 (工学))



【お問い合わせ】

東京大学マテリアル先端リサーチインフラ・
データハブ拠点

☎ 微細構造解析部門：03-5841-6372

☎ 微細加工部門：03-5841-1506

E-mail info@arim.t.u-tokyo.ac.jp

ホームページ

<https://arim.t.u-tokyo.ac.jp/>