

第一原理計算を基に理想的な光触媒－助触媒界面を設計

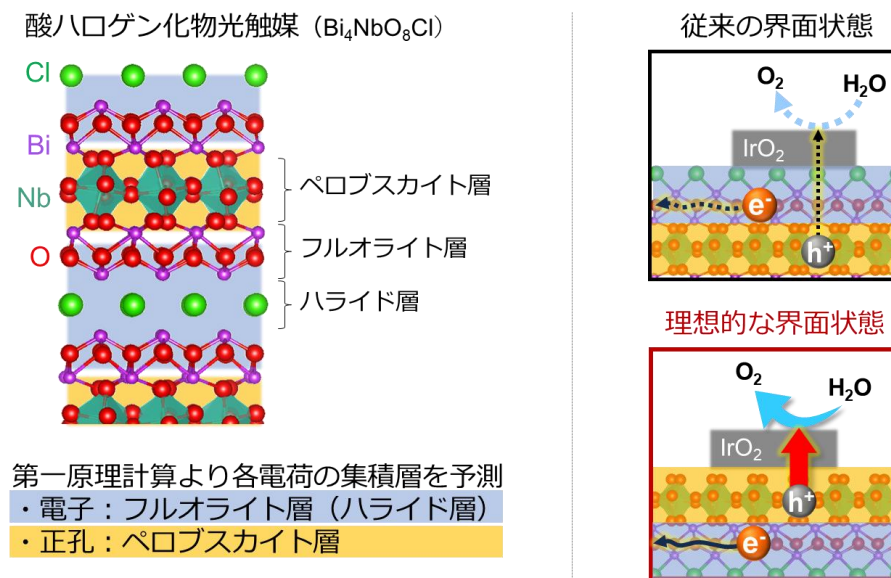
－酸ハロゲン化物光触媒の酸素生成効率を劇的に向上－

概要

京都大学大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻の鈴木 肇 助教（青藍プログラム）、南本 健吾 修士課程学生（当時）、阿部 竜 教授らの研究グループは、岡山大学 山方 啓 教授、KEK 物質構造科学研究所 野澤 俊介 准教授と共同で、第一原理計算^{注1}を基に理想的な光触媒－助触媒界面を設計することで、酸ハロゲン化物光触媒^{注2}の酸素生成効率を大幅に向上させることに成功しました。

半導体光触媒を用いた水分解は、太陽光を活用したクリーンな水素製造法として注目されており、その高効率化に向けた多様なアプローチが検討されています。なかでも、表面反応を担う助触媒（金属種微粒子）の設計は極めて重要ですが、光触媒－助触媒界面の構造や機能の理解は不十分であり、従来は経験に基づいた試行錯誤による最適化が主流でした。本研究では、層状構造を有する酸ハロゲン化物をモデル光触媒とし、第一原理計算から予想された電荷分離状態に基づいて、正孔の集積しやすい層を選択的に露出させ、そこに高活性な助触媒（酸化イリジウム）を担持する界面設計を行いました。その結果、正孔の移動が促進され、未処理試料に比べて酸素生成速度が飛躍的に向上し、可視光照射下で16%という高い反応量子収率^{注3}を達成しました。本研究で得られた知見は、酸ハロゲン化物に限らず、広範な光触媒における界面構造の合理設計の可能性を示すものであり、今後の人工光合成技術や太陽光水素製造の高効率化に大きな貢献が期待されます。

本研究成果は、2025年6月19日に、国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されました。



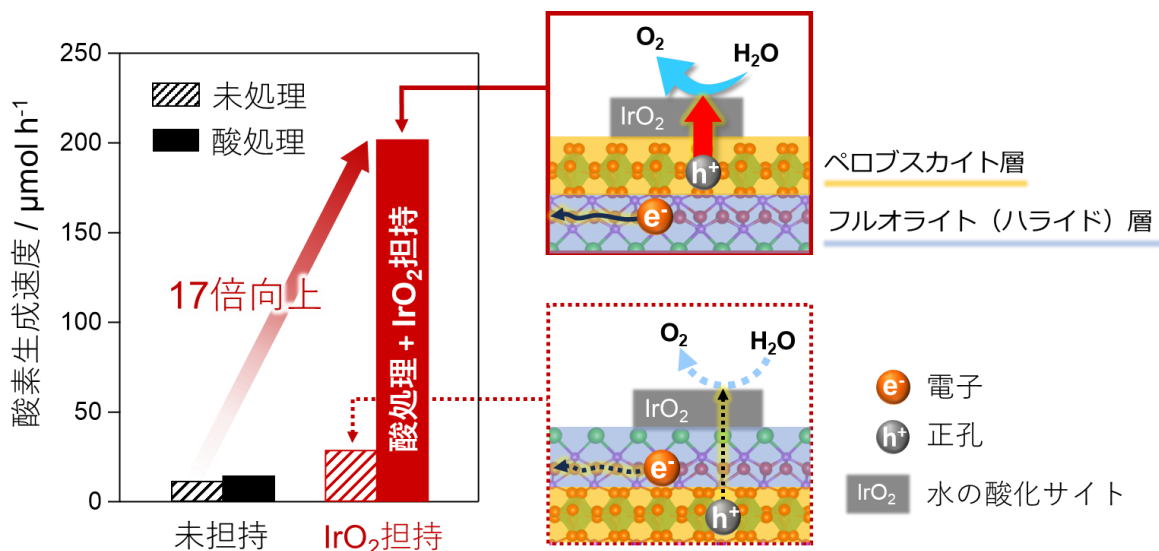
本研究の界面設計指針：層状酸ハロゲン化物光触媒の第一原理計算から予想された電荷分離状態を基に、正孔が集積しやすい層を露出させ、そこに水の酸化サイトを構築。この戦略により、効率よく水の酸化（酸素生成）を進行させる光触媒として機能することを実証。

1. 背景

人工光合成系^{注4}の一つとして注目される「半導体光触媒を用いた水分解」は、太陽光エネルギーを利用して水からクリーンに水素を製造可能な有望技術です。その高効率化に向けて、現在、多様な研究が精力的に進められています。なかでも、光触媒表面への助触媒（金属微粒子）の担持は、水分解効率を高める上で不可欠な手法です。助触媒は、光触媒から電荷キャリアを捕捉し、表面での酸化還元反応を促進することで、水分解反応の高効率化に寄与します。助触媒の担持状態の中でも、特に助触媒と光触媒の界面構造は、電荷移動や最終的な活性に大きく影響する重要な因子です。しかしながら、この界面の構造や機能は正確に把握・制御することが難しく、しばしば“ブラックボックス”として扱われてきました。そのため、従来の界面設計は、得られた活性をもとにした経験的な試行錯誤に依存しており、理論に基づいた最適化はほとんど行われていませんでした。本研究では、こうした課題を踏まえ、光触媒－助触媒界面の構造的および機能的特性に基づいて理想的な界面を予測・設計することで、光触媒性能の飛躍的な向上を目指しました。

2. 研究手法・成果

本研究では、層状構造を有する酸ハロゲン化物 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ をモデル光触媒とし、第一原理計算に基づいた助触媒－光触媒界面設計により、水の酸化反応（酸素生成反応）の高効率化を目指しました。第一原理計算の結果、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ は、電子がフルオライト層、正孔がペロブスカイト層にそれぞれ蓄積されやすい特徴的なバンド構造を有することが示されました。この性質に着目し、正孔を効率よく水の酸化反応に活用するには、合成時に露出しやすいフルオライト層およびハロゲン層ではなく、ペロブスカイト層を表面に露出させることが重要であると考えました。そこで、酸処理により表面のフルオライト層（およびハロゲン層）を選択的に溶出させ、ペロブスカイト層の露出割合を高めた試料を作製しました。その表面に、酸素生成反応に高い活性を示す酸化イリジウム（ IrO_2 ）助触媒を担持したところ、光触媒から IrO_2 への正孔移動が促進され、酸素生成速度が著しく向上しました。酸処理および IrO_2 担持の効果を検証した結果、いずれも行っていない試料と比べて、酸処理とそれに続く IrO_2 担持を施した $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ では、酸素生成速度が約 17 倍に増加し、可視光照射下（420 nm の単色光照射下）における反応量子収率は 16% に達しました。さらに、酸処理および IrO_2 担持を施した $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ を酸素生成触媒として用いた Z スキーム型水分解^{注5}にも成功し、光触媒－助触媒界面の合理設計が光触媒水分解における極めて有効な戦略であることを実証しました。



酸処理と IrO_2 担持による酸素生成速度の変化：酸処理 + IrO_2 担持によって高い酸素生成効率を実現

3. 波及効果、今後の予定

本研究では、これまで“捉えどころのない要素”とされてきた光触媒－助触媒界面の構造に対して、第一原理計算により理想的な界面状態を予測し、その設計指針に基づいて表面改質・修飾を施すことで、合理的な界面制御が可能であることを実証しました。このアプローチにより、従来は経験則に依存していた界面設計を、構造および機能に基づいて体系的に最適化するための新たな指針が示されました。本手法は、モデル材料として用いた酸ハロゲン化物 ($\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$) にとどまらず、他の可視光応答型光触媒系にも適用可能であり、今後、さまざまな材料系における光触媒性能の飛躍的な向上が期待されます。今後は、異なる結晶構造や電子構造を有する光触媒材料への応用展開を進めるとともに、より高度な表面改質・修飾技術を導入することで、電荷移動効率の一層の向上と、人工光合成系の高性能化に貢献していきたいと考えています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

- ・ 日本学術振興会 科学研究費補助金 (JP20H00398, JP23H02061)
- ・ 日本学術振興会 先端研究拠点事業 (JPJSCCA20200004)
- ・ ENEOS 東燃ゼネラル研究奨励・奨学会 (研究奨励助成)
- ・ 関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団 (研究助成)
- ・ 文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ (JPMXP1223KU0001)

<用語解説>

[注1] **第一原理計算**：量子力学の基本原則に基づき、経験的なパラメータを用いずに物質の電子状態を解析する手法。今回は、光触媒材料のバンド構造、軌道分布をこれにより求めた。

[注2] **酸ハロゲン化物光触媒**：酸素とハロゲンを含む化合物の光触媒。本研究で用いた Sillén–Aurivillius 型の酸ハロゲン化物は、フルオライト層、ペロブスカイト層、ハライド層の3つの異なる層の積層からなる。

[注3] **反応量子収率**：入射した光子数の内、反応に利用された光子の割合。本研究での量子収率は外部量子収率（見かけの量子収率）ともいう。

[注4] **人工光合成**：太陽光を利用して、水を原料に用いたエネルギー蓄積反応により、炭水化物や水素、その他の高エネルギー物質を生成する技術。

[注5] **Z スキーム型水分解**：水素生成光触媒と酸素生成光触媒を組み合わせた水分解。水分解に必要なエネルギーが2分割されるため、エネルギーの小さな可視光を有効に利用しやすいという利点を持つ。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Interface Engineering between Photocatalyst and Cocatalyst: A Strategy for Enhancing Interfacial Charge Transfer and Water Oxidation of Layered Oxyhalides

(光触媒－助触媒間の界面エンジニアリング：層状酸ハロゲン化物光触媒の界面電荷移動・酸素生成能の向上)

著者：Hajime Suzuki, Kengo Minamimoto, Yusuke Ishii, Osamu Tomita, Akinobu Nakada, Shunsuke Nozawa, Akira Yamakata, Ryu Abe

掲載誌：Journal of the American Chemical Society

DOI：10.1021/jacs.5c05452