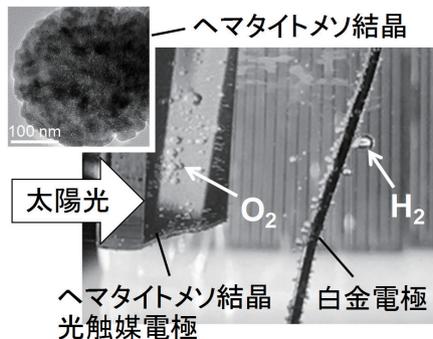


赤錆を光触媒として 太陽光と水から水素を製造

地球温暖化・気候変動を背景に、脱炭素ソリューションとしてCO₂フリー水素の製造と利活用が世界的に注目されている。そのような中、太陽光と水から水素を高効率につくり出すことができる光触媒の開発が切望されているが、実用化のためには反応効率を大幅に向上させるとともに、製造コストを低く抑える必要がある。前者を達成するには、光照射によって生じた電子と正孔を空間的に引き離し、エネルギー損失となる電荷再結合過程をできるだけ抑制することが鍵となる。しかし、光触媒粒子を精密に設計・合成したにも関わらず、多くの場合、粒子が無秩序に凝集することによって生じる不整合界面で電荷が再結合してしまう。

今回の開発では、赤錆として知られるヘマタイト(α -Fe₂O₃)を主たる原料にすることで、安価かつ高効率なメソ結晶光触媒電極の開発



に成功した。メソ結晶とは、ナノ粒子が配向を揃えて三次元的に集積化した多孔性の高次構造体であり、近年、光触媒や蓄電池材料等への応用が検討されている。高効率化の要因として、まず、メソ結晶化によって粒子同士の接合界面を整えることで、粒界抵抗を約5分の1まで低減できたことが挙げられる。次に、メソ結晶を高温で加熱することで粒子界面に酸素空孔が生成し、電子の密度が飛躍的に増加するという新たな効果が見いだされた。電子密度の増加によって、電解液と接するメ

白金を使わず、かつ簡便な工程で、白金以上に高活性な酸素還元触媒電極を作製

燃料電池や金属空気電池は、リチウムイオン電池の次世代エネルギーデバイスとして期待されている。これらの電池の正極(空気極)では、電極上で酸素の還元反応を起こすことでエネルギーを取り出すことが可能である。この酸素還元反応は反応が進行しづらいため、反応を促進するために触媒として、高価な白金を担持した炭素触媒が使用されている。そのため、白金に代わる安価な触媒電極材料の開発が世界的に進められている。

例えば、触媒活性点となる金属イオンや金属ナノ粒子を含む炭素材料を不活性ガス下かつ高温で焼成することで、カーボンアロイと呼ばれる非白金系金属炭素触媒電極を作製す

ることができる。しかしながら、カーボンアロイ作製には、不活性ガス下での高温プロセスや非触媒活性物質除去のための酸処理などが必要であり、作製時間・コストに課題があった。そのため、簡便かつ高活性な新規触媒電極の作製が求められていた。

東北大学 阿部博弥、同大学 藪 浩らのグループは、酸素還元反応の触媒活性点として、顔料などに用いられている鉄系有機金属錯体に注目した。本触媒分子は自然界に存在するヘモグロビンやシトクロムcに含まれるヘムに類似した構造を有しており、中心の鉄原子が触媒活性点として機能する。この鉄系有機金属錯体を炭素材料表面に単分子状で修飾することにより、非常に活性の高い酸素還元反応特性を示すことを見いだした。本触媒分子は鉄系の有機金属錯体であるため、安価な非白金触媒として期待できる。また、触媒分子修

造結晶表面に大きなバンド曲がりが生じ、初期の電荷分離が促進される。この酸素空孔の形成は、通常のヘマタイトナノ粒子では観測されなかったことから、粒界が制御されているメソ結晶特有の現象といえる。さらに、加熱によって粒子内部のTiが表面に拡散し、数ナノメートル程度の二酸化チタン(TiO₂)皮膜を形成することがわかった。このTiO₂皮膜は表面に存在する欠陥部位を覆うことで不活性化し、再結合を抑制する役割を果たしている。以上を主な動作原理とし、太陽光と水を原料とする水素の安価かつ高効率な製造につながる光触媒電極の開発に成功した。

今回、メソ結晶技術を駆使することで、赤錆のようなありふれた材料を革新的な光触媒に生まれ変わらせることができた。特に、効率向上のボトルネックであった再結合損失を大幅に低減できることがわかった。今後、メソ結晶技術を発展させるとともに、他の有望材料に適用することで、さまざまな光エネルギー変換反応を高効率化できると期待される。

(神戸大学分子フォトサイエンス研究センター 立川貴士 連絡先 〒657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1, E-mail: tachikawa@port.kobe-u.ac.jp)

URL <http://www2.kobe-u.ac.jp/~tach/>
[2019年11月27日]

飾プロセスは焼成を必要とせず、すべてウェットプロセスで作製可能なため、作製コスト削減に期待できる。さらに、触媒分子の分子設計を行うことで、触媒分子の更なる高活性化に成功し、白金以上の触媒活性を有することを見いだした。同時に、理論計算を組み合わせることで、その高活性化の理論的な解析にも成功した。今後、理論計算を含めた分子設計を行うことで更なる触媒活性の向上が期待される。

(東北大学学際科学フロンティア研究所 阿部博弥、東北大学材料科学高等研究所 藪 浩 連絡先 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1, E-mail: hiroya.abe.c4@tohoku.ac.jp, E-mail: hiroschi.yabu.d5@tohoku.ac.jp)

URL <https://sites.google.com/site/hiroyaabelha/>
[2019年12月14日]