



故きを温ねて新しきを知る

新潟大学(卒業) 勝木友洋

私と人工光合成との出会いは、「夢の扉+」というテレビ番組での研究者紹介です。企業の研究者が二酸化炭素の固定化技術に挑戦している様子が紹介されました。エコという言葉が広まり始めた当時、私にとって人工光合成はセンセーショナルな出会いであり、研究者の道へと誘った魅力的な研究分野でした。大学研究では、人工光合成の研究に取り組んでおられる新潟大学の八木政行先生の下で水の酸化反応を担う光電極触媒の研究開発に携わりました。

光電極は太陽光駆動型水分解システムの重要な構成要素です。水分解反応の半反応である水の酸化反応を担う光アノードの開発では、安価かつ高性能な材料が求められており、半世紀以上活発に研究が進められています。地球上に豊富に存在する赤錆(ヘマタイト)は、その安さと優れた可視光光吸収特性($\lambda < 600 \text{ nm}$)から有望な光アノード材料として期待されています。

学部4年から始めたヘマタイト光アノードの研究は、八木研究室で開発したイミダゾールを金属イオンに配位させた金属錯体溶液を用いて金属酸化物薄膜を作製するMixed-metal-imidazole-casting(MiMIC)法^[1]を適応することから始まりました。イミダゾールの有無により金属酸化物薄膜の「粒子サイズ」や、「粒子間の密着性」、「結晶性」に影響が出ることが分かっており、それらの物性的変化が光電気化学特性にどう関係するのかを明らかにするための解析方法を日夜考えていました。光電極触媒に関する文献調査から光強度変調電圧分光法(IMPS)に出会いました。

太陽電池の性能評価に用いられるIMPSは、光の強度をわずかに変化させ、そのときの周期的な電流応答を周波数ごとに測定することで、半導体電極内部の電子の動きを解析する手法です。太陽電池に限らず光電極触媒の性能評価にも応用され、電荷再

結合の影響を明らかにすることで、材料開発に貢献しています。残念ながら光強度を変調させる装置は研究室にありませんでした。「パンがなければお菓子を・・・」というわけにもいかず途方に暮れた私は、一つの論文を見つけました。それは、光電気化学的インピーダンス分光法(PEIS)による速度論的解析がIMPSの解析結果と同様であることを示す論文^[2]でした。

そこで私は、ヘマタイト光アノードにCoPiを修飾した効果をPEISを用いて調査しました。XPSとMott-Schottkyプロットの結果から、CoPi(p型)とヘマタイト(n型)の界面にp-n接合が形成されることを見出しました。^[3]p-n接合の形成による、光アノード電流の開始電位の低電位シフト(200 mV)と電荷分離効率及び触媒効率の向上を確認しました。そしてPEISの解析により、ヘマタイト表面からCoPi層の活性部位への電荷移動が効率的に行われていることを実証しました。CoPi層が触媒として直接的に水酸化反応を促進するのではなく、p-n接合を介した効率的な電荷移動を担っていることが速度論的解析から見出しました。

PEISによる速度論的解析は、IMPSに比べると報告数が少なく、今後PEISによる解析手法が広く利用されることを願っています。

私が生まれた頃の論文が20数年を超えて読み起こされ、新たな発見につながる。私は、大学研究を経て過去の知見が新しい発見につながる経験をすることができました。悩んだ時こそ立ち止まり後ろを振り返る時間を作ることが未来を紡ぐ技術の閃きとなるかもしれない。このことを念頭に置いて今後も続く研究生活をよりよいものにしていきたいと思います。

[1] Zahran, Z. N.; Tsubonouchi, Y.; Chandra, D.; Yagi, M. *Acc. Mater. Res.* **2025**, *6* (2), 233–244.

[2] Ponomarev, E. A.; Peter, L. M. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *397* (1–2), 45–52.

[3] Katsuki, T.; Zahran, Z. N.; Tsubonouchi, Y.; Chandra, D.; Hoshino, N.; Yagi, M. *Sustainable Energy Fuels* **2023**, *7* (12), 2910–2922.