



光触媒の「内側」と「外側」

信州大学 影島洋介

この度は寄稿の機会を頂き、大変光栄に存じます。簡単な自己紹介とともに、最近挑戦している内容についてご紹介します。

私は堂免一成先生の研究室で修士～博士課程学生としてお世話になりました。しかしその期間、堂免研に所属しながら王道の「水分解用光触媒」はほとんどやっておらず、非水系湿式太陽電池(久保田純先生)や光電気化学的な有機ハイドライド生成(嶺岸耕先生)など、堂免研の“水分解以外担当”でやらせて頂いておりました。(この時広範なテーマに携わらせて頂いた経験が今に強く繋がっていると実感しています。)その後信州大学の錦織広昌先生の研究室で助教としてお世話になっており、現在着任3年目です。最近では錦織先生のご指導の下、これまで私自身が経験のなかった材料表面の分光や分子の光化学、バイオマスのエネルギー利用などにも取り組んでいます。一方、光触媒の研究としましてはようやく本格的に「水分解」に取り組み始めたところです。

一口に「光触媒反応」と言っても、光吸収等の「半導体内部での物理過程」に加え、触媒表面での「化学反応」や溶液内部での「反応物拡散」など、非常に多くのプロセスが関与します[1]。半導体・助触媒ともに十分に作りこんだ酸化材料では、既に紫外域でほぼ100%の量子効率も報告されています[2]。これらは、半導体の「内側」で生成したキャリアを如何に上手に表面での化学反応に使うかがポイントかと思っております。一方、より長波長光応答するためにバンドギャップを狭窄化すると、光励起キャリアの反応の駆動力が低下してしまいます。今後ナローギャップな光触媒材料の活性向上を目指すには、表面での化学反応に関与する様々な(物理)化学過程、すなわち半導体の「外側」で起きる現象の個別での理解・制御がより重要になってくるのではないかと考えています。

例えば、適切な pH・濃度のリン酸緩衝液を電解液とすることで、中性領域でも高効率に水素生成反応が駆動可能であることが知られています。これは、リン酸アニオンが反応物として機能することで、活性点まで効果的にプロトンを輸送するためです[3]。(東大の高鍋和広先生が詳しく報告されています。)他方、リン酸以外の電解質が水分解へ及ぼす効果に関しても多数報告はありますが、そのほとんどは材料とイオンの「静電的な相互作用」で説明されることが多かったと感じます。リン酸緩衝液のようなイオンの動的な効果を、より積極的に制御可能な光触媒-水界面での反応場を設計できないかということをおもひに思案しておりました。最近、光触媒表面にリン酸系官能基を有するシランカップリング剤を修飾することで、リン酸系官能基部位が活性点まで効果的にプロトンを輸送し、光触媒活性を向上可能であることを見出しました(図1)[4]。活性自体はまだまだではありますが、半導体の「外側」での現象を制御可能な新しい「材料設計」のアプローチになり得るのではないかと考えています。半導体光触媒を「内側」からも「外側」からもデザインできるような、新しいコンセプトに挑戦したいと日々奮闘しております。

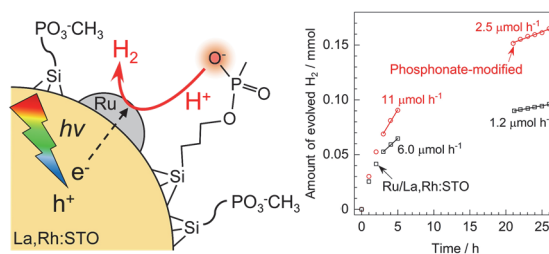


図1. リン酸系シランカップリング修飾による光触媒的水素生成活性向上。

[1] K. Takanabe, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8006.

[2] T. Takata, *et. al.*, *Nature* **2020**, *581*, 411.

[3] 一例として T. Shinagawa, *et. al.*, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 20453.

[4] Y. Kageshima, *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, in press, DOI: 10.1002/anie.202011705 and 10.1002/ange.202011705.