



奥が深い光触媒

産総研 関和彦

水分解に用いられる光触媒のキャリアダイナミクスについて理論研究を行なっています。堂免一成教授のグループが合成した光触媒を、産総研の物質計測標準研究部門松崎弘幸グループ長と東海林良太博士が過渡吸収分光法で計測したデータを Vikas Nandal 博士と共に理論解析しております。キャリアダイナミクスの理論解析以外にも、定常光照射下での光触媒の活性（なんと便利な言葉）を、半導体方程式を用いて計算しています。人工光合成化学プロセス技術研究組合との共同研究は9年以上になりました。この共同研究以前は、拡散、流体輸送、磁気緩和、電子移動反応等の研究を行なっておりました。当時、強烈な印象を受けた出来事がありました。

立矢正典産総研名誉フェローの招聘でマークス教授（1992年ノーベル化学賞）が来日し、空港から直接産総研に来られ、私達の居室のソファで1時間の仮眠を取られたことがありました。私や若手研究者、6、7名でマークス教授が起きるのを待って、順番に一对一の議論をお願いしました。マークス教授は中身の濃い議論を行いタフでした。帰国間際に、代理で受け取った謝礼をお渡しする際、お礼を述べて受け取られた分厚い封筒を、無造作にカバンに仕舞われたのには2度驚きました。

さて、マークス教授が仮眠を取られたソファで行われた、堂免教授による非常に分かり易いレクを最初の拠り所として、光触媒のキャリアダイナミクスの研究が始まりました。共同研究の成果は論文として発表しましたが、あまり消化仕切れなかった話題を披露致します。

pH グラジエントをはじめて聞いた時、光触媒表面でプロトンが反応し水素生成する場合には、反応が起こる界面で pH が上がるのは当たり前かと思え、何が問題なのか理解できませんでした。濃度勾配は拡散流の駆

動力なので勾配が急であればある程、電流密度が高くなります。この考えに従えば、pH グラジエントは高い方が良いこととなります。プロトンの濃度が下がれば、拡散律速になるだけです。pH グラジエントは何度か蒸し返されて話題となり、その内、電流ではなく電圧の損失の原因と考えられているらしいと気がつきました。（合っているでしょうか）電極反応について電圧の損失を計算してみると、熱エネルギーの数倍程度で、勾配は溶液中の電気二重層の厚み（純水だとデバイ長 $1 \mu\text{m}$ ）でした¹⁾。しかし、色素を用いた計測結果とは緩衝液のために条件が異なりますが整合しません。また、本当に知りたいのは電極ではなく光触媒粉末についての pH グラジエントらしいことがわかってきました。何度も話を聞くことでやっと設問が理解できましたので、pH グラジエントの解明に向けて挑戦してみたいと思っています。

問題の所在が分からなかったことは、pH グラジエントにとどまりません。過渡吸収でトラップされた電荷はキャリア寿命を伸ばすと解釈されることもあります。移動度を低下させるため電流低下の要因と解釈することもできます。合理的な解釈は可能であると考えられますが、紙面が尽きてしまいました。その他、信州大学の高田先生と協力し、一つの助触媒に正孔が吸収される平均の時間間隔を AM1.5G の光照射を仮定して見積もったこともありました。答えは得られましたが、当時の私には設問の意図が良く理解できませんでした。今では、酸素分子の生成には、4電子過程が必要であることから、中間体の寿命と関連して質問されたのではないかと考えています。

光触媒は複雑系であり、私には設問を理解するのすら難しい面があります。それでも、様々なバックグラウンドを持つ研究者と協力して、光触媒の活性向上に貢献できれば幸いです。

1. Y. Suzuki, and K. Seki, Chem. Phys. 502, 39-49 (2018).