



光触媒を XAFS で観る

高エネルギー加速器研究機構 金澤知器

この度は、本稿への執筆という光栄な機会を与えていただき、感謝申し上げます。この場をお借りし、私の簡単な自己紹介と研究の内容について紹介したいと思います。

半導体光触媒表面に担持された助触媒は、水分解反応の活性向上を促進することが知られています。(場合によりますが)数百ナノメートルサイズの小さな光触媒粉末の表面にある、さらに小さな数ナノメートルの助触媒も、光触媒の性能に大きな影響を施しています。筆者は、そのような小さな小さな助触媒に対して、卒研から現在に至るまで長い間お世話になってきました。東京工業大学の前田研究室にてスタートした研究のテーマは、『複数の金属種を有する新しい助触媒を作って高性能化を目指そう』というものでした。2008年に報告された、金属ナノ粒子表面を Cr_2O_3 膜でコーティングした core/shell 助触媒¹⁾を皮切りに、助触媒表面での生成物逆反応阻止、そもそもの表面反応高性能化を目的として、金属種を複数組み合わせ合わせた助触媒というものが活発に研究されていました。筆者も主に Cr 種と他の遷移金属元素を組み合わせ、水分解反応の還元側である水素生成反応、及び酸化側である酸素生成反応のそれぞれを促進する助触媒の報告をしてきました。

そのような助触媒ですが、半導体光触媒に担持することで何が改善するかについては、主に次の二点が提唱されています。(1)実際に反応が起こる場所なので、効率的な触媒反応場として働いて活性を上げている。(2)半導体から移動してくる電子や正孔を効率よく受け止めて、それらの再結合を防いでいる。学位研究では主に(1)の効果に注目し、電気化学的な水の酸化反応の触媒として働く複合酸化物を見つけ、それを助触媒に転用することで高性能化することを報告してきました。ただし(1)の効果だけですべてが解決するならば、極論を言うと電極触

媒として高性能な材料(例えば IrO_2 は水の酸化反応触媒で有名)が、常にどんな光触媒上でも優秀な助触媒として働いてもおかしくありません。しかし実際はそうではない場合もあります。つまり(1)の表面反応場としての効果だけではなく、(2)の励起子トラップ効果もまた、助触媒の性能を左右するファクターとなります。

学位研究が終わっても助触媒の担持効果解明に捕らわれていた筆者は、かねてより X 線測定でお世話になっていた高エネルギー加速器研究機構の野澤先生の元で研究を継続する機会を得ました。野澤先生のグループは、図 1 に示すような、超高速時間分解を可能とする、ポンププローブ型の X 線測定²⁾を強みとしています。この測定では、ポンプ光を照射した後にパルス X 線による構造や電子状態を解析可能です。つまり、光照射後に電子や正孔が助触媒にやってきてどのような振る舞いをするのかを、助触媒元素に直接注目して観測できる可能性があります。研究開始当初は、測定対象とした光触媒の性能が低すぎたために励起前後で変化が見られない(Ir 酸化物担持 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ など)、担持前の時点で性能が高すぎて担持物に電荷が移動しない(Co 酸化物担持 TiO_2 など)等で苦戦が続きましたが、ようやく学会発表を行えるようなデータがそろい始めました。このような測定手法をより気軽に・一般的に、助触媒の反応機構解析に用いてもらえるように、今後も精進して参ります。

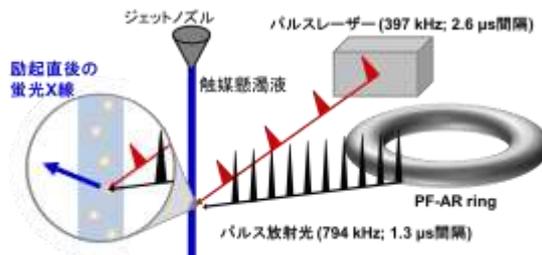


図 1. ポンププローブ XAFS 測定の略図

(1) Maeda, K. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7806–7809.

(2) Adachi, S. *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14232–14236.