



光電気化学反応の熱力学

信州大学 影島洋介

この度は寄稿の機会を頂きましてありがとうございます。本ニュースレターへの寄稿は、第 163 号 (2020. 12. 18) 以来 2 回目となります。私は 2018 年に東大堂免研で学位取得後、信州大学の錦織広昌先生の研究室で助教として採用頂き、2023 年 4 月に准教授に昇進いたしました。錦織・影島研では、水分解用光触媒粉末材料の開発から、様々な分光分析、バイオマスのエネルギー利用など、色々な研究テーマに取り組んでいます。その中でも、ここ数年挑戦してきた内容の一つについて簡単にご紹介します。

平衡電位が異なる種々の Ru 錯体を含むアセトニトリル電解液中で粉末光アノードの光電気化学特性を評価することで、光腐食の進行する電位や、光励起キャリアの再結合中心として機能している界面準位など、活性にクリティカルに効いている「熱力学的なパラメータ」を解明できることを報告しています[1] (論文は投稿中です)。これまでの検討では、光腐食しうる (つまり水から酸素を出せない) 材料のモデルとして、 $Zn_{0.25}Cd_{0.75}Se$ を用いました。電解液中のレドックス電位を変化させると、「界面準位」などキーとなる電位を境にして光電気化学的な挙動が変化するはず、というアイデアになります (図 1)。もともと私は堂免研修士時代に、久保田純先生のご指導の下、非水系電解液中のレドックス反応を利用した高光起電力湿式太陽電池の開発に取り組んでいました[2]ので、こうした経験をもとに着想したテーマになります。電位窓の広い非水系電解液を用いることで、溶媒の分解に起因する光電流を考慮する必要がなくなりますので、結果の解釈がより簡単になると期待できます。レドックス反応を何らかのプローブとして利用するアプローチは、これまでも様々な例があります。例えば、Ru 錯体のレドックス反応をプローブとすることで、光反応駆動中の酸素生成触媒粒子

のポテンシャル(酸化力)を見積もることが可能ということが、東工大の前田先生のグループから以前から報告されています[3]。また最近では、東大の高鍋先生のグループから、光アノードの正孔の擬フェルミ準位を評価するという報告もあります[4]。

酸素生成用光アノードに関する研究では、しばしば酸素生成の光電流と犠牲試薬 (例えばアルコール等) の分解反応の光電流とを比較して議論することがあります。しかし、反応電子数も平衡電位も (反応素過程も) 異なる反応を比較しても、光電気化学反応に関与する速度論的な側面と熱力学的側面を切り分けて議論することはできません。一電子の外圏型反応であり、同程度の反応速度定数や拡散係数を有する一方、平衡電位のみが異なるレドックス反応をプローブとして用いることで、表面反応の速度論的な寄与を極小化し、熱力学的な側面を切り分けて評価可能になるのではないかと期待しています。今後、「水分解できる」材料へこうした非水系光電気化学の評価を展開することで、より高活性な光触媒材料の設計へと貢献できるような新たな知見を得られればと奮闘しているところです。

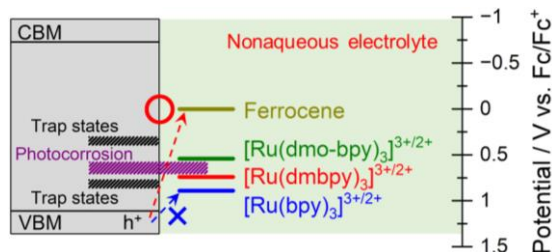


図 1. 異なる平衡電位の Ru 錯体をプローブとした非水系光電気化学測定の様式図。

[1] 高野ら, 第 132 回触媒討論会, 2023, A1, 2C16.

[2] Y. Kageshima, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 7877.

[3] 岡崎ら, 第 132 回触媒討論会, 2023, A1, 2C15.

[4] K. Takanabe, *et al.*, Preprint at <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3243660/v1>, 2023.