



光触媒のポテンシャルを探る

東京大学 河瀬侑大

この度は寄稿の機会をいただき誠にありがとうございます。私は光電極・光触媒表面に担持される電極触媒(助触媒)の設計や機能解明に取り組んできました。光電極・光触媒における触媒反応は多くの場合表面の電極触媒上で進行します。電極触媒の電位(ポテンシャル)は触媒反応速度を決定するため非常に重要です。本記事では、この電極触媒電位の測定に関する先行研究と私が取り組んだ研究を紹介させていただきます。

Boettcher らのグループは 2 つの作用極を使って電極触媒(IrO_x , NiO_x)と光電極(TiO_2)の電位を別々に測定する方法を報告しています[1]。また彼らは原子間力顕微鏡を使った $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光電極上の CoPi 電極触媒の電位を測定することも試みています[2]。Li らや Osterloh らのグループもこれらの方法を応用した技術を報告しています[3, 4]。また本ニュースレター第 280 号(2024.03.01)で影島先生がご紹介になっているように錯体の酸化還元反応をプローブとした光電極表面の電位を見積もる方法も研究されています。

一方で電圧印加なしで光触媒反応を駆動する、粉末光触媒上の電極触媒電位測定はより複雑になります。これはナノ粒子状に担持されている電極触媒と選択的なコンタクトをとることが難しいためです。過去には TiO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 といった半導体粒子を分散させた水溶液中に、金属電極を浸漬させプローブとして用いることで光励起電子の電位を推定する方法が報告されています[5]。

私の研究では粉末光触媒上の電極触媒電位の直接測定に挑戦しました。電極状

に用意した CoOOH 酸素生成触媒上に SrTiO_3 粉末光触媒を固定化する逆転型光触媒構造を提案しています[6]。実験では光照射下 CoOOH の電極電位を測定しながら、ガス定量を行いました。光照射によって生成した電子は SrTiO_3 表面の $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$ ナノ粒子に輸送され水素生成を駆動します。一方正孔は主として CoOOH 電極に輸送され、酸素生成を駆動します。したがってこの逆転構造を利用することで、電圧印加なしでの水の全分解反応における CoOOH 電極電位を直接測定できます。実際に測定した CoOOH 電極電位は CoOOH 触媒が酸素生成反応を駆動する電位に達していることが確認できました。またガス定量から、水の全分解が進行しており上記の電位測定が光触媒反応中のものであることが確認できています。

これらの電極触媒電位は光触媒の擬フェルミと釣り合っていると考えられるため、水素生成触媒、酸素生成触媒の電極電位を測定できれば、反応中の光起電力を直接測定できるようになると考えられます。これは単純な電位測定に留まらず、実際の反応における光触媒の酸化還元力という「ポテンシャル」を推定することに繋がると期待しています。

参考文献

- [1] F. Lin et al., *Nat. Mater.*, **2014**, *13*, 81–86.
- [2] M. R. Nellist et al., *Nat. Energy*, **2018**, *3*, 46–52.
- [3] R. Chen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 4667–4674.
- [4] S. Daemi et al., *Energy. Environ. Sci.*, **2023**, *16*, 4530–4538.
- [5] T. Sagara et al., *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 1173–1177.
- [6] Y. Kawase et al., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, Advance Article. DOI: 10.1039/d4ta02571g.