



光触媒間の電子伝達

京都大学 富田修

この度は、本稿への執筆の機会を賜り、誠にありがとうございます。

謹んで新春をお祝い申し上げます。京都大学大学院工学研究科阿部研究室の富田修と申します。今回、Z-スキーム型水分解における電子伝達体に関する我々の研究グループの最近の取り組みについて、簡潔にご紹介させていただきます。

可視光を有効に利用できる水分解系として、Z-スキーム型水分解と呼ばれる反応系が開発・報告されてきました^{(1),(2)}。水素生成用と酸素生成用にそれぞれ異なる光触媒材料を用いて、水溶液中に添加した電子伝達体、あるいは固体電子伝達体が2つの光触媒粒子間の電子伝達を担います。本稿ではイオン種の電子伝達体に焦点を当てますが、これに望まれる必要条件には、水の安定領域内に酸化還元電位を有すること、また光照射下で安定に酸化還元サイクルを繰り返すことなどが挙げられます。しかし、これらの条件を満たす電子伝達体は少なく、従来適用されてきた電子伝達体の種類は、極めて限定的であったといえます。詳細は割愛させていただきますが、これまでに適用されてきた各電子伝達体にはそれぞれ課題があり、万能な特性を備えているとは言えないと考えられます。また、適用可能なイオン種そのものが限られているため、高効率な電子伝達を実現するための物性が十分に解明されていないのが現状です。このような背景を踏まえ、我々は従来型光触媒の改良、新規光触媒材料の開発に加えて、新規電子伝達体の開発もまた重要な課題であると認識してきました。特に、光触媒間の優れた電子移動を制御、構築することが、今後の鍵の1つになると考えています。

このような背景に基づいて我々のグループでは、ポリオキシメタレートと呼ばれる

材料(分子性金属酸化物クラスター)に注目してきました⁽³⁾。適切な対カチオンの選定により、水溶性の塩として合成可能です。構成元素の一部を様々な遷移金属種により置換することが可能であり、その置換遷移金属の価数変化に伴う酸化還元や、化学的性質を変化させることが可能です。試行錯誤を重ねてきた結果、現段階では、20種類のポリオキシメタレートが、本水分解系の新規電子伝達体として安定に酸化還元を繰り返すことを明らかにしてきました。

半導体光触媒表面における電子授受過程およびその速度に影響を与える支配的な要因は、言うまでもなく複雑であり、容易に理解することはできません。しかし、ポリオキシメタレート材料はこれらの評価を進めるための材料候補の1つになると考えており、この過程をできる限り理解することが、電子伝達体の開発に向けた新たな視点を生み突破口が開かれると確信しています。これまで、各種の半導体光触媒材料に対して最適なレドックス対を適用することで、光キャリアの有効利用を実現できることを強く示唆する結果を得てきたと同時に、電気化学的パラメータとして、水溶液中の拡散係数や電子移動速度、さらに対カチオンが与える効果など、多角的に水分解効率との関係検証を進めています。

半導体光触媒材料の光キャリアの有効利用の実現に向けて、本技術が真に実を結ぶように、本研究分野のさらなる発展に貢献できるよう邁進してまいります。

本研究は、阿部竜教授、旧・現スタッフ皆さまのご指導、研究室学生の日々の協力のもとで進めているものであり、この場を借りて深く感謝申し上げます。

(1) R. Abe, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 344, 339–344.

(2) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 253–278.

(3) O. Tomita, H. Naito, A. Nakada, M. Higashi, R. Abe, *Sustain. Energ. Fuels*, 2022, 6, 664–673.