



## 水素はどこから発生する？

熊本大学 伊田進太郎

半導体粉末を用いた水分解光触媒の研究が始まって約 35-40 年が経過した。太陽光と光触媒を用いた水からの水素製造は現在でも大きな研究対象である。光触媒の開発において、適切なナノ粒子（助触媒）担持が非常に重要な役割を果たす。助触媒を担持しないと、水素生成速度は非常に遅い。つまり、水素生成反応 ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ) において助触媒は、反応サイトの付与や活性化エネルギーの低減等をもたらしていることが考えられている。しかしながら、実は未だ助触媒上でどのような中間状態を経由して 2 個のプロトンが 1 個の水素分子に変換されているかの原子レベルでの反応中間状態の解明は依然として不明な点もある(図 1,2)。さらには、助触媒サイトから水素が発生していることを確認した研究者はまだ誰もいない。水素生成の中間体に関する研究は、水電解の分野で古くから研究されており、その反応中間体は電極表面へのプロトンの還元的吸着とされている。この考えを光触媒に適用して、助触媒上に還元吸着したプロトンが水素生成の中間体であると考えられてきた。しかしながら、そのプロトンの還元吸着と言う表現は曖昧でラジカル、原子状水素の吸着なのか明確になっていない。さらに、助触媒にはよく貴金属酸化物も用いられるが、酸化物上の酸素原子にプロトンの還元吸着が起こり易いとは考えにくい。反応中間体やその反応機構を探索する上で、計算化学は化学の発展に大きな貢献をしているが、水分解光触媒の場合はその触媒構造が複雑すぎるため、実際の構造を反映した理論計算が難しい。例えば、水素生成は半導体の光吸収で生成した電子の一部が助触媒上に移動し、助触媒上のどこかで起

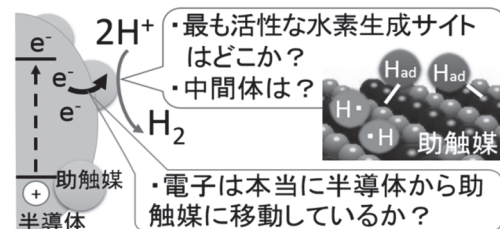


図 1.水素生成は光触媒上のどこから？

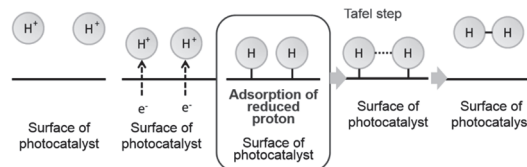


図 2.水素生成の反応機構モデル例

こること考えられている。しかし、反応中間体や電子移動を考えた場合、半導体結晶面と助触媒のどの結晶面が接合しているかの組合せは非常に多くあるため、よく理論計算では直径 1-2nm の程度のナノ粒子の(100)面が半導体の(100)面と接合しているような限定された接合界面を持つモデル構造を用いて、水素が助触媒上で生成する際の中間状態の予測はできるが、実際の触媒構造のごく一部の構造を切り取ったものであるため、実際の触媒構造を正確に反映していない場合が多い。このように、複雑な不均一触媒の遷移状態解析において、理論と実験の溝は依然として深いと筆者は感じている。

私の研究では、このような課題に対して、単原子反応サイトを持つナノシート光触媒を用いて、実験的に原子レベルで反応サイト周辺構造を明らかにしながら、その構造を用いた計算による中間体予測と実験による検証をしながら、反応機構解明を目指している。まだ途中であるが、ヒドリド種が中間体として関係していることが分かりつつある。結果が出次第、ニュースレターで報告したい。