



## 植物の光合成に匹敵する量子収率を人工的に実現

信州大学先鋭材料研究所 高田 剛

植物の光合成をできるだけ簡易な仕組みで代替しようというのが人工光合成であるが、半導体光触媒を用いた水の光分解はその一つの手段である。水の水素と酸素への分解反応の困難さの要因は、可逆的な多電子移動を伴うことにある。このような反応系では順方向の電子移動と逆電子移動が競争し、必然的に量子収率の低下を引き起こす。このような光化学反応において理論上限値である 100%に近い量子収率で反応を進行できるかどうかは一つの一般的な疑問である。また、可能な場合はどのような構造と機能が作用しているかも興味を持たれるところである。我々の近年の研究ではこのような問いかけに対して前向きな回答を得ることができた。[1]

フラックス法で合成した Al ドープ SrTiO<sub>3</sub> に光電着法で水素生成助触光子のほぼ全てを水分解反応に利用していることになる。水素生成助触媒(Rh/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と酸素生成助触媒(CoOOH)を担持すると、最高では 96%の外部量子収率で水分解が進行した。この場合、吸収した光子のほぼ全てを水分解反応に利用していることになる。また、このような高効率を可能としたのは、触媒の構造と機能にそれなりのものが備わっていることがわかった。

合成した SrTiO<sub>3</sub> 粒子は結晶性の微粒で、異なる結晶面が表面に露出している。この異なる結晶表面間で電位差があるため、光励起電子と正孔が一つの粒子内で異なる方向に移動することがわかった。光電着法で助触媒を導入すると励起電子が到達する結晶表面に水素生成助触媒、正孔が到達する結晶表面に酸素生成助触

媒が選択的に析出する。これによって光励起電荷を空間的に分離し、後続の酸化・還元反応で速やかに消費される。このような機構で、順方向の電子移動のみが連続的に進むため、ほぼ 100%の量子収率に達する結果となった。この異種結晶面間での電位差の要因は考察段階であるが、表面でのカチオンとアニオンのアンバランスの度合いの差によって生じると考えている。

植物の光合成明反応でも吸収した光子のほぼ全てを化学反応に利用できる。これは複雑な蛋白質の構造を巧妙に使うことにより可能となる。この複雑な構造と機能は筆者が十分に理解できる範囲ではないが、今回開発した光触媒との間に類似性が見られる。要点だけ抽出すると、光合成明反応の電子伝達系で電荷の流れを一方通行にする。それによって光化学系 I、II で生成した電荷を空間的に分離し、還元酵素と酸素発生複合体を介して後続の還元・酸化反応で速やかに消費することで、電荷の再結合をほぼ完全に防いでいる。大事なことは、いずれの場合も電荷を空間的に分離するために励起状態のエネルギーの一部を流用している点にある。この点は、太陽電池でも同じことが当てはまり、開放電圧は常にバンドギャップ未満になるのは励起のエネルギーの一部を電荷分離に流用するためである。これは、取り出せる電圧を低下させ、一見不利にも思えるが、必要不可欠な過程である。

これらの例から高い量子収率を捻出するための基本的な動作原理は明らかになったと思われる。今回は紫外光応答性の SrTiO<sub>3</sub> を用いたが、今後は可視光を十分に利用できるバンドギャップの小さな化合物にシフトする必要がある。その際も基本動作原理は変わらず、各所の最適が課題となるが、より絶妙な調整が必要となり、決して簡単ではない道のりであろう。

### 参考文献

[1] T. Takata *et al*, *Nature*, 2020, **581**, 411-414