



## 反応速度、活性、効率

信州大学 久富隆史

最近、水分解用粉末光触媒の活性評価法の標準化や、効率の計測・認定機関設立の必要性を説く展望記事を執筆する機会があった[1]。光触媒に好都合な前処理・反応条件での活性評価が世界中で行われていることを考えると、気の遠くなるような話である。とはいえ、光触媒技術の普及には必要な過程であるし、化学システム工学を専攻して化学工学を教える身としては興味深い。40年以上に渡る水分解用光触媒開発の歴史の中で同様の議論は当然あっただろう。しかし、実効的な枠組みは現時点では存在しないようである。そこで、この機会に光触媒活性についての個人的な疑問を記すこととした。

一般に水分解用光触媒の活性は反応速度をもとに評価されている。水分解速度は光触媒や助触媒等の材料の種類、調製法、量や、温度、雰囲気、溶液、攪拌速度、光源等の反応条件に依存する。ある光触媒材料の調製法を変更して水分解速度が向上したとする。それ以外の材料・反応の条件は同じである。この場合、光触媒の活性は上がったと表現される。次に、助触媒の担持法を変更して水分解速度が向上したとする。助触媒との原子相互拡散が無視できれば光触媒は同じである。しかし、光触媒と助触媒の材料全体を光触媒とみなし、光触媒活性が向上したと表現されることが多いように思われる。では、光強度を強くしたのに比例して水分解速度が速くなった場合はどうだろうか。この場合、見かけの量子効率是一定だから活性は変わっていないと考える研究者が多いだろう。実際のところ、近年は見かけの量子効率をもとに光触媒活性を比較すべきという合意が成立しているように思われる。では、光触媒の重量を増やして水分解速度が向上した場合はどうだろうか。見かけの量子効率は高くなるのだが、光触媒と助触媒の材料は同じであり、

これを光触媒活性の向上と表現するのには抵抗がある。そもそも、光透過ロスが顕著な条件では、見かけの量子効率に光触媒の活性指標としての意味はないと思われる。この場合、真の量子効率はほとんど変化していないと予想されるのだが、それを実測するのは難しい。一方、光触媒と助触媒が同じでも、反応系の減圧や加熱によって水分解速度が向上することもある。この場合、真の量子効率は向上するので、光触媒活性の向上と表現すべきことのように思われる。しかし、材料だけではなく反応条件を含めた系全体を光触媒とみなすことになり、違和感がないわけではない。

筆者の不勉強のせいかもしれないが、適切に定義しなければ、活性という用語はエネルギー変換型光触媒の性能の指標とするには曖昧すぎる。多くの文脈で、より直接的に反応速度という言葉を用いても意味が通じるであろう。光触媒のエネルギー変換能力の指標として議論しなければならないのは活性ではなく効率である。見かけの量子効率は普遍的な活性指標と認識されている。しかし、光透過ロスがない条件で測定されなければ意味がない。これは水分解速度を光触媒重量で規格化すべきではないことにも通じることである。また、現状では太陽光照射条件とはかけ離れた単色光照射下で測定されていることにも注意する必要がある。実用上より重要な効率は太陽光・水素エネルギー変換効率 (STH) である。STH は太陽光強度、受光面積、水分解 (水素生成) 速度、反応ギブズエネルギーの 4 つの変数から求められる。これらを正確に計測するのは案外難しく、標準的な測定法や反応条件も確立されていない。筆者は大気圧下での水上置換法が簡便・正確で標準化に最も適すると主張した。しかし、現実問題として水上置換法で精度よく検出可能な水分解速度を発揮する光触媒はほとんどなく、光触媒開発の問題に帰着してしまっただけである。STH の計測や標準化にかかわる課題・疑問については機会を改めて述べたい。

[1] Wang et al. *Joule* 2021, 5, 344.