



## マイクロ波分光と光触媒

京都大学 鈴木肇

粉末光触媒のキャリアダイナミクス測定法として、可視-赤外過渡吸収分光(TAS)法や時間分解マイクロ波伝導度(TRMC)法(図1a)といった非接触型の方法が非常に有効である。TASではホールやトラップ・フリー電子に帰属される吸収を追跡することでそれらキャリアの減衰挙動が観測できる。一方、TRMCでは、マイクロ波をプローブ光として、パルス光照射前後のマイクロ波の強度変化から、電荷キャリアの生成効率 $\phi$ と移動度 $\mu$ の積に関する物理量の過渡変化が得られ、キャリアの局所的な伝導度や寿命に関する評価が可能である。

筆者は、卒研生から現在に至るまでもっぱら光触媒水分解一筋の「水分解の人」ではあると思うが、TASと比較して研究例が少ないTRMCの底知れぬポテンシャルに魅力を感じ、「TRMCの人」にもなるべく、学位取得後は大阪大学佐伯昭紀教授のもとでポスドクとしてTRMCの研究をスタートした。その後、出身の京都大学阿部研究室に助教として戻ってからも、数カ月に一度は佐伯研究室にお邪魔し、一日中TRMC装置を占拠して無心で測定し続ける(多い時は50サンプル以上)というのが恒例となっている。TRMCの魅力の1つは、測定の迅速さである。通常、粉末光触媒を用いた水分解反応の活性を評価する際には、準備から生成気体の分析・定量に半日程度の時間を要する。一方、TRMC測定の場合は石英基板に粉末試料を塗布すれば準備完了で、測定に関しては慣れてれば数分程度で行える。この手法により光触媒材料のポテンシャル・性能を高速に予測・診断できるかもしれない、そんな事を期待しながら、これまで様々な光触媒材料のTRMC測定を行い、物性・活性との相関を考えてきた。

材料で言うと、筆者は最近「オキシハイドの人」になりつつある。オキシハイドは近年水分解用光触媒として有望である

ことが見出され、筆者もいくつかの新規オキシハイド光触媒の開発に携わっている<sup>1)</sup>。TRMCでもこの材料群を扱うことが多く、本稿でもその結果を少し紹介させて頂きたい。Z-スキーム型水分解の酸素生成光触媒として注目されているBi<sub>4</sub>TaO<sub>8</sub>Clを様々な温度(固相法)で合成し、TRMC測定を行うと、合成温度の上昇につれて、シグナル最大値 $\phi\Sigma\mu_{\max}$ は単調に増加するのに対し、その寿命 $\tau_{1/2}$ は単調に減少した。各種物性評価やTRMC減衰挙動の解析等から、合成温度の上昇に伴う結晶性の向上とCl欠陥の増加がそれぞれ $\phi\Sigma\mu_{\max}$ と $\tau_{1/2}$ の挙動に強く示唆された。さらにこれらの積 $\phi\Sigma\mu_{\max}\times\tau_{1/2}$ と光触媒活性を比較すると両者が良く対応し(図1b)、結晶性の向上とハロゲン欠陥の増加のトレードオフにより最適合成温度が存在すること、 $\phi\Sigma\mu_{\max}\times\tau_{1/2}$ が光触媒活性の重要な指標の一つであることが強く示唆された<sup>2)</sup>。紙面では紹介しきれないが、他にも、温度・雰囲気制御下での測定や、異方伝導特性評価、複素伝導度信号の解析によるトラップの評価なども行っており、光触媒の重要なキャリア物性に関する知見が得られている<sup>3, 4)</sup>。今後、TRMCが光触媒の材料探索法やキャリア物性評価法としてさらに発展し、革新的な材料の開発の一助になることを期待しながら、末永く「TRMCの人」でもありたいと思っている。

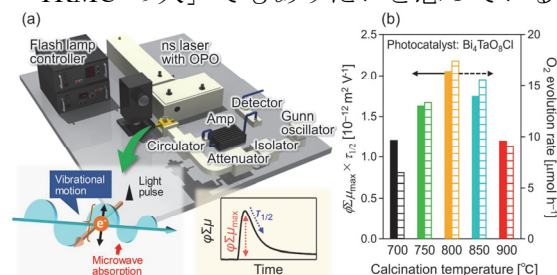


図 1. (a) TRMC 測定の概要 (b) Bi<sub>4</sub>TaO<sub>8</sub>Cl の TRMC 測定結果と光触媒活性

- 1) H. Suzuki, H. Kunioku, M. Higashi, O. Tomita, D. Kato, H. Kageyama, R. Abe, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 5862.
- 2) H. Suzuki, M. Higashi, H. Kunioku, R. Abe, A. Saeki, *ACS Energy Lett.*, **2019**, *4*, 1572.
- 3) K. Yamada, H. Suzuki, R. Abe, A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 1986.
- 4) H. Suzuki, S. Kanno, M. Hada, R. Abe, A. Saeki, *Chem. Mater.*, **2020**, *32*, 4166.