



まだまだ進化する半導体光触媒

東京工業大学理学院 前田和彦

本稿を執筆するにあたり何かネタは...と考えを巡らせるうち、科研費新学術領域研究「人工光合成」(平成 24~28 年度)のニュースレターで「進化する半導体光触媒」と題する拙文を寄稿したことを思い出した。半導体光触媒研究の目覚ましい発展をハイライトしたもので、同科研費の Web から閲覧できる[1]。本稿では“まだまだ”進化する半導体光触媒と題し、筆を執ることにする。

人工光合成を指向した水分解半導体光触媒の研究では、1) 太陽光に含まれる可視光を吸収できる半導体の開発、2) 光励起キャリアの効率的移動を可能にする半導体構造・物性の実現、3) 水の酸化還元を効率良く進行する触媒活性サイト(半導体光触媒の業界では助触媒とよぶ)の開発が中核的課題となる。これらの 3 方針に基づき行われた研究を通じて、豊富な知見が多様な光触媒系において蓄積されてきた。それゆえなのか、「材料の候補も絞られ、開発の指針も十分確立されている。」という声もたまに聞くようになった。しかし果たして本当にそうなのか。上記 1)に対応する可視光応答型光触媒の開発を例に、最近の“進化”を紹介したい。

多くの金属酸化物は、バンドギャップが大きく可視光を吸収することができない。ここで金属酸化物の酸素を電気陰性度のより小さいアニオン種で置換すると、価電子帯を構成する酸素 2p 軌道がより高いエネルギーのアニオン p 軌道に置き換わり、バンドギャップを小さくして可視光を吸収できるようになる[2]。2000 年以降、東京大学の堂免先生らを中心に精力的に研究されてきた酸窒化物光触媒の可視光応答原理の根幹もここにある。

京都大学の阿部先生らは、酸塩化物 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ が水の可視光酸化に安定な光触

媒となることを報告した[3]。この系では塩素 3p 軌道が酸素 2p 軌道よりも低エネルギー側に潜り込むため、非酸化物系光触媒で長年懸案となっていた酸化的光腐食を回避できるとされている。

最近我々のグループは、ある種の酸フッ化物が可視光領域に明瞭なバンドギャップ吸収をもつことを見出した[4]。アニオン置換に基づく可視光応答化の原理に従えば、電気陰性度の大きなフッ素を使って酸化物の可視光応答化ができるはずはないが、事実としてこの材料は可視光に反応し、水素生成や CO_2 還元活性を示す安定な光触媒となる。

さらに全く別の系として我々は、ルチル型 TiO_2 上に $\text{Co}(\text{OH})_2$ あるいは Co_3O_4 のナノ粒子を担持すると、800 nm までの広域可視光に反応して水を酸化できる光触媒となることを見出した[5]。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ などのコバルト系化合物は酸素生成(助)触媒として研究が進められているが、コバルト種に水の酸化活性サイトとしての機能だけでなく光吸収機能をも担わせる本系は、従来報告されてきたどの水の酸化光触媒系の範疇にもおさまらない完全に新規な光触媒系である。

このように、従来広く認知されていた開発指針からは明らかに外れた新たな光触媒系が見出されつつある。半導体光触媒の進化は“まだまだ”止まりそうにない。

- [1] 前田和彦、新学術領域「人工光合成」ニュースレター第 3 巻・第 1 号
- [2] H. Kageyama, K. Hayashi, K. Maeda, J. P. Attfield, Z. Hiroi, J. Rondinelli, K. R. Poeppelmeier, *Nature Commun.*, **2018**, *9*, 772.
- [3] H. Fujito, H. Kunioku, D. Kato, H. Suzuki, M. Higashi, H. Kageyama, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 2082.
- [4] R. Kuriki, T. Ichibha, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, H. Kageyama, O. Ishitani, K. Oka, K. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 6648.
- [5] K. Maeda, K. Ishimaki, Y. Tokunaga, D. Lu, M. Eguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, *55*, 8309.