



“固体主導”を超えた光触媒・光電気化学反応のデザイン

液中での過渡的物理化学現象の役割

影島洋介 Yosuke KAGESHIMA

光触媒水分解は、有望な人工光合成の基幹技術として注目されている。これまでの光触媒研究では、おおむね次のような前提に基づいた材料開発が展開されてきた。「光触媒反応は、太陽電池と電解槽をマイクロで合体させたようなものであり、太陽電池物理と電気化学で個別に説明できる。そのため、光のエネルギーを効率良く化学反応に利用するためには、固体材料（半導体光触媒粉末および/または助触媒微粒子）の開発こそが命である」。果たして本当にそうだろうか？ 本稿では、これまで見落とされがちであった、液中での物理化学現象が光触媒・光電気化学反応駆動中に果たす重要な役割について、筆者らの最近の報告を交えて紹介する。

はじめに

光触媒材料を用いたソーラー水素製造は、太陽光エネルギーを貯蔵・輸送に有利な化学エネルギーの形態に変換する、有望な人工光合成技術として注目されている。一部の酸化物光触媒はすでに紫外域でほぼ100%の量子効率で水分解可能であり¹⁾、大規模な屋外実証試験も進んでいる²⁾。しかし、紫外光応答材料に比べ、可視光応答光触媒の活性には改善の余地が残る。

光触媒水分解と一口に言っても、光吸収や光励起キャリアの移動等が「半導体内での物理過程」であるのに対し、触媒表面で進行する水分解反応は「化学過程」であり、また、反応物の拡散・生成物の脱離などの「溶液内での物理化学過程」も全体での反応速度に影響し得る。すなわち、タイムスケールの大きく異なる複数プロセスが関与する、相当に複雑な反応系であるといえる³⁾。可視光の小さい光起電力で高い反応速度を得るならば、こうした各プロセスの理解・制御が欠かせないはずだ。しかし、これまで光触媒・光電極材料の活性の良し悪しは、固体材料の個性に基づいて議論されることがほとんどであった⁴⁾。例えば、「n型半導体電極/電解液界面では、バンド端が一定の電位に固定されたまま上向きバンドベンディングが生じており、こうした内蔵電界が光照射下での電荷分離に

寄与する。ただし、固液界面に何らかの欠陥準位が存在すると光励起キャリアが再結合してしまう」といった具合である。太陽電池の物理に基づいて、半導体/溶液界面での現象が記述されてきたといえる。

光触媒水分解における緩衝性官能基修飾の効果

電気化学の分野では、緩衝溶液を電解液として用いることで、中性付近のpHでも高効率に水電解を駆動可能であることが知られている。これは、緩衝性アニオンが、水素・酸素生成反応駆動時のプロトンの関与する物質移動を促進するためと理解されている⁵⁾(図1a)。また、反応駆動中の局所的なpH勾配の抑制（つまり、液中での濃度過電圧の低減）も、緩衝液の重要な役割の1つである⁶⁾。最近では、光触媒や光電気化学水分解においても、適切に設計した緩衝液を用いるこ

かげしま・ようすけ

信州大学学術研究院工学系 准教授

〔経歴〕2018年東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻博士課程修了、博士(工学)。信州大学学術研究院工学系助教を経て、23年より現職。〔専門〕光電気化学、材料化学、触媒化学。〔趣味〕お酒、漫画、音楽、甥の子守り。

E-mail: kage_ysk@shinshu-u.ac.jp

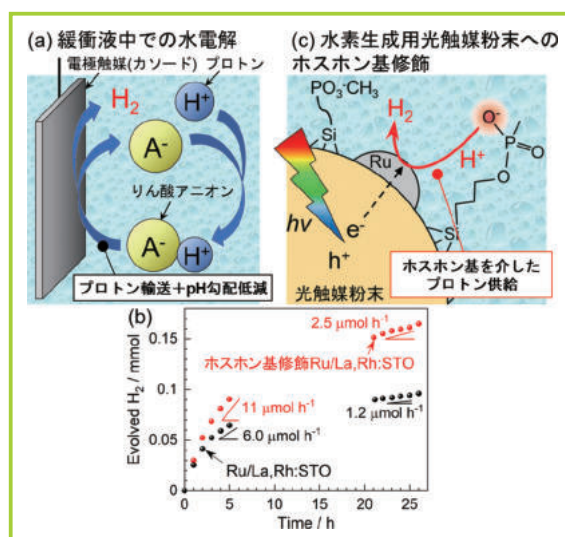


図1 (a) 水電解におけるりん酸緩衝液の効果, (b) 可視光照射下での光触媒的水素生成半反応の経時変化および (c) 光触媒粉末へのホスホン基修飾の効果の模式図

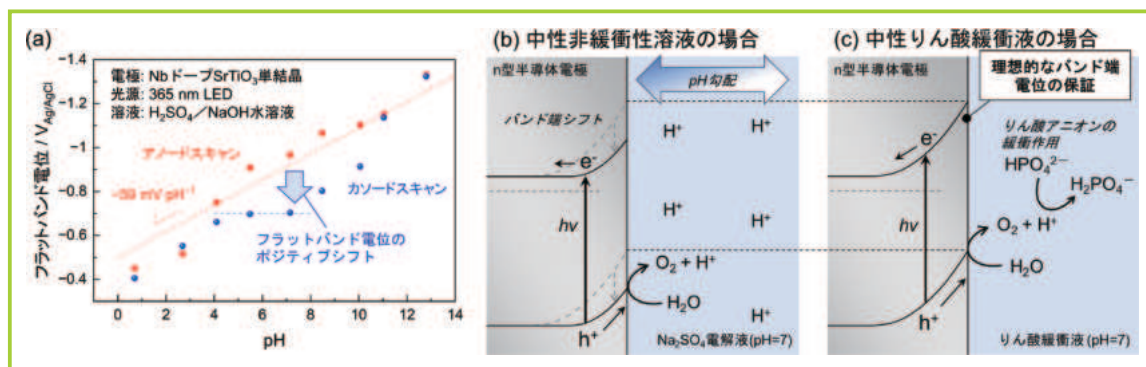


図2 (a) 光照射下の非緩衝性電解液中における単結晶 n 型半導体電極のフラットバンド電位の pH 依存性および (b, c) 電解液の緩衝性が固/液界面でのバンド端電位に及ぼす影響の模式図

とで高い反応速度を得られる場合があることが実験的・理論的に示されてきた⁷⁾。

筆者らはこれまでに、上記の緩衝液の効果に着想を得て、可視光応答光触媒粉末表面にホスホン基を有するシランカップリング剤を修飾することで、光触媒的な水素生成活性を向上可能であることを報告した⁸⁾(図 1b)。このとき、光触媒粉末表面はほぼ単分子層のホスホン基含有シランカップリング剤で被覆され、光触媒反応後にも有意な修飾層の脱離・劣化は見られなかった。緩衝作用を有するホスホン基が、触媒活性点までのプロトン輸送を促進していることを明らかにした(図 1c)。これは、固体材料そのもの、もしくはバルクの電解液の設計ではなく、高濃度の緩衝性官能基を活性点周辺のみ常に纏っている状態と形容できる。これまで見落とされてきた、「光触媒反応における液中での物理化学現象」の能動的な制御を可能にする、新しいコンセプトといえる。

液中での過渡的物理化学現象が半導体の電子構造に及ぼす影響

ここまでの議論では、液相中での現象のキネティクスは電解液の個性が支配しており、電極触媒が半導体光触媒かとは無関係であると考えられてきた⁶⁾。つまり、これまで光触媒屋が太陽電池の相似で材料設計を考えてきたのに対し、液中での現象は水電解の物理化学の延長線として記述されてきた。とはいえ、半導体/電解液界面で起こる現象のすべてをミクロな太陽電池+電解槽として説明できるものだろうか？

筆者らは最近、単結晶 n 型半導体電極を用いたインピーダンスおよび対流ボルタメトリーの精密解析によって、液中での過渡的な物理化学現象が半導体内の電子構造に影響を及ぼす場合があることを見いだした⁹⁾。非緩衝性電解液中、光照射下でアノード方向へ電位走査しながら測定したフラットバンド電位は、ほぼネルンスト式に従う理想的な pH 依存性を示す。一方、カソードスキャン時には、中性付近の pH 領域においてのみ、フラットバンド電位が理想的な位置からポジティ

ブシフトしてしまう(図 2a)。これは、中性非緩衝性電解液中で光照射した場合、電極近傍の pH 勾配につられてバンド端電位がシフトしてしまうことを意味する(図 2b)。一方、中性りん酸緩衝液を用いた場合、pH 勾配が発生しにくいいため、光照射下でも理想的なバンド端位置が維持される(図 2c)。これは既往の研究では考慮されてこなかった、「半導体内の物理」と「溶液内物理化学」の相互作用の存在を示唆している。

おわりに

これまでの光触媒研究では、固体材料(半導体光触媒粉末および/または助触媒微粒子)の開発こそが至上命題であった。最近、光触媒反応においても、水電解と同じように酸化・還元サイト間の濃度過電圧が反応を阻害し得るということが考慮されるようになってきた⁷⁾。しかし、こうした半導体内物理と液中物理化学は、独立に作用するものと考えられてきた。つまり、いずれの場合も、半導体/溶液界面でバンド端は常に理想的な電位に保持され続けていることを前提としてきた。筆者らの最近の報告は、これらはあくまで「理想的」な状態であり、電解液内での過渡的な物理化学現象次第では必ずしも保証されないことを示している。今後、人工光合成の実用展開を目指すには、そもそも高品質な固体触媒材料を開発することが前提になるのはもちろんのこと、溶液中での物理化学現象のより精緻な理解・制御も重要になってくるだろう。

- 1) T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen, *Nature* **2020**, 581, 411.
- 2) H. Nishiyama, K. Domen et al., *Nature* **2021**, 598, 304.
- 3) K. Takanabe, *ACS Catal.* **2017**, 7, 8006.
- 4) Z. Chen, H. N. Dinh, E. Miller, in *Photoelectrochemical Water Splitting*, Springer, New York, **2013**.
- 5) T. Shinagawa, K. Takanabe, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 20453.
- 6) F. F. Abdii, R. R. G. Perez, S. Haussener, *Sustainable Energy Fuels* **2020**, 4, 2734.
- 7) M. Qureshi, A. T. Garcia-Esparza, T. Shinagawa, P. Sautet, T. L. Bahers, K. Takanabe, *Sustainable Energy Fuels* **2018**, 2, 2044.
- 8) Y. Kageshima, T. Kawanishi, D. Saeki, K. Teshima, K. Domen, H. Nishikiori, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 3654.
- 9) Y. Kageshima, H. Kumagai, K. Teshima, K. Domen, H. Nishikiori, *Chem. Sci.* **2025**, 16, 14088.