



班員から

進化する半導体光触媒

A02 班 前田 和彦

筆者はこれまで、卒業研究以来 13 年間、半導体、特に微粒子ベースの光触媒を用いた水の完全分解に関する研究に一貫して取り組んできた。それこそ

前田和彦 - 半導体光触媒 = 0

という式が成立するくらい、どっぷり浸かっていると思っている。ここでは、そんな筆者が研究活動を通じて感じた半導体光触媒の進化を綴ってみたい。ちなみに、水分解を指向した光触媒の研究約半世紀の歴史については、工藤先生のニュースレター¹⁾に簡潔に記されており、拙著²⁾にも詳細な記述がある。

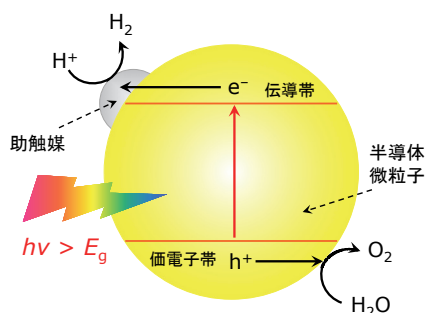


図 1. 半導体光触媒を用いた水の完全分解

図 1 には、半導体光触媒を用いた水の分解の模式図を示した。この反応は、バンドギャップ (E_g) 以上の光エネルギーを吸収して励起状態となった半導体において、伝導帯の電子によって水が還元されて水素が生成し、価電子帯の正孔が水を酸化して酸素を与えることで完結する。ここでは詳細を割愛するが、太陽光照射下で高効率な水分解を達成するには、光吸収とキャリア移動を担う半導体の開発が最重要課題であり、同時に表面反応を担う活性サイト(半導体光触媒に関わる者は、これを助触媒と呼ぶ)の構築も必須となる。これら、半導体と助触媒の開発が大きく進展したのが 2000~2010 年にかけてで、Holy Grail of Chemistry とさえ言われた³⁾水の可視光分解も、実験室レベルであれば我々専門家以外の一般人でも容易に再現でき、0.1~0.2%程度の太陽エネルギー変換効率を得るまでに開発が進んだ。これが第一の進化である。現在では、600 nm 程度までの長波長の光を吸収し、かつ迅速なキャリア移動(すなわち電子と正孔の再結合抑制)を実現できる高品質半導体材料の開発が精力的に行われており、更なる研究の進展が期待される。

もうひとつの進化は、半導体と他の材料系を組み合わせた融合系の創出である。特に、金属錯体との複合系の発展には目を見張るものがあると感じている。半導体と錯体の融合系で古くから知られているものは、ワイドギャップの金属酸化物半導体に金属錯体を吸着させ、色素増感型太陽電池と同様の原理で水から水素を生成する系であろう。この系は 30 年以上も前から研究されてきたが、水素生成を実現するには一電子状態の金属錯体を再生する強い電子ドナーが必要となる問題があった。2009 年、当時北海道大学の触媒化学研究センターに在籍されていた阿部先生(現京都大学教授)らは、オリゴチオフェン部位を含むクマリン系色素を光増感剤とした 2 段階励起型水分解を達成した⁴⁾。色素増感を基本動作原理とする系で水の水素と酸素への完全分解を実証したのは、これが初めての例である。2010 年に豊田中央研究所の森川先生らは、独自に開発した半導体材料に CO_2 還元の触媒として知られる Ru 錯体を組み合わせたものを光触媒として、 CO_2 をギ酸へと可視光変換することに成功した⁵⁾。金属錯体をいわゆる助触媒として適用したのは、これが最初と考えられる。さらに最近では、半導体だけでなく金属錯体の光励起も含めた 2 光子過程で CO_2 を還元(しかも非犠牲的に!)するという(些か手前味噌ながら)驚くべき系も登場した⁶⁾。これらの重要かつインパクトの高い系が日本の研究者らによって最初に見出されたことは、我々日本の研究力の高さを雄弁に物語っている。

前出の阿部先生のニュースレター⁷⁾にもあるように、半導体と錯体など異分野同士の交流・融合は人工光合成実現へのブレークスルーに必須であり、今後はこれまで以上にその重要性を増していくと筆者は考えている。将来、半導体光触媒とその周辺分野がどのように発展していくのか、楽しみは尽きることがなく、またその変化の中に身を置きプレーヤーとして関わること、この上無い幸せを感じる今日この頃である。

- 1) 工藤昭彦、新学術領域「人工光合成」ニュースレター第 1 巻・第 3 号
- 2) K. Maeda, *J. Photochem. Photobiol. C* **2011**, *12*, 235.
- 3) A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141.
- 4) R. Abe et al., *Chem. Commun.* **2009**, 3577.
- 5) S. Sato et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5101.
- 6) K. Sekizawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4596.
- 7) 阿部竜、新学術領域「人工光合成」ニュースレター第 1 巻・第 10 号

新学術領域「人工光合成」ニュースレター
 第 3 巻・第 1 号(通算第 25 号)平成 27 年 4 月 1 日発行
 発行責任者: 井上晴夫(首都大学東京 都市環境科学研究科)
 編集責任者: 八木政行(新潟大学 自然科学系)
<http://artificial-photosynthesis.net/>