



News letter

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究
 領域略称「人工光合成」 領域番号 2406
 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：
 実用化に向けての異分野融合

班員から

助触媒上で水素生成はどのように進行している？

A03 班 伊田進太郎

私は今年度から A03 班の公募メンバーとして採択され、鉄系酸化物半導体電極を用いた人工光合成システムの開発に取り組んでいる。具体的な材料の一つはカルシウム鉄酸化物 (CaFe_2O_4) であり、約 8 年前からこの材料に注目して研究を実施している。 CaFe_2O_4 は p 型半導体であり、水の光還元用の電極として機能する。また、光還元電流のオンセット電位が約 1.2-1.3 V vs. NHE と貴側に高い特徴を持つため、n 型半導体電極と組み合わせることで無バイアスで光電気化学的に光の分解が進行する。さらに、原料となる鉄やカルシウムは地球上に鉄鉱石や石灰石として豊富に存在し、かつ取引価格も安いと、電極材料としての可能性は高いと考えている。しかしながら、他の p 型半導体電極と比較すると、光電流密度が低いことが課題である。

一般的に、電極活性を向上させるためには、粉末系の光触媒と同様に、助触媒の担持が必要である。水やプロトンの還元はその助触媒上で起こっていると考えられており、図 1a に示すように、半導体上の助触媒で 2 個の H^+ が電子をもらって 1 個の H_2 分子が生成するモデルがよく用いられている。しかしながら、助触媒上で実際に水の還元がどのように進行しているのかの詳細 (プロトンの還元吸着を経由しているのか、ヒドリドを経由しているのかなど) は、明らかになっていない。無機半導体光触媒を利用した太陽光水素生成が注目されている今だからこそ、水素生成効率の向上だけでなく、詳細な反応機構の解明についても力をいれて研究したいと思っている。以下、筆者が検討している、助触媒上での光触媒的水素生成の反応機構解明に向けたアプローチを紹介したい。

筆者は実験側の研究者であるが、今後は反応過程やその遷移状態を考察する際には、実験と計算化学的なアプローチの両方を用いる必要があると感じている。実際、分子系の光触媒では実験と計算の両方を利用して水素生成などの反応機構の提案を行っている発表や報告をよく目にする。一方、無機半導体光触媒では、あまり計算化学を利用した水素生成の反応機構の考察は行われていない。もちろん、 TiO_2 表面を対象とした計算報告はあるが、助触媒が担持された水分解光触媒の構造を考慮した研究報告は殆どないと思われる。その理由を考えるに、無機半導体光触媒では、計算で考慮すべき構造や反応過程が複雑すぎるためであろう。例えば、半導体から助触媒に電子が移動し、

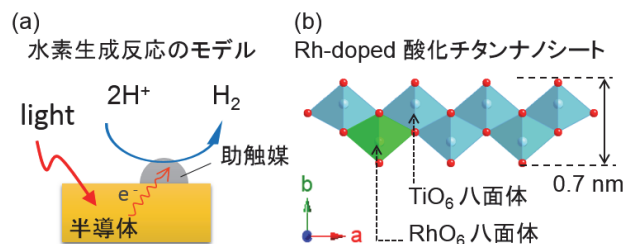


図 1 (a)光触媒の水素生成の反応モデル図、(b)Rh ドープ酸化チタンナノシートのモデル構造。

助触媒表面で水の二電子還元により水素が生成と仮定した場合、半導体-助触媒界面の接合状態、助触媒上でのどの結晶面で反応が起こるかなどを考慮する必要があり、計算すべき構造が無数に存在する。水やプロトンの光還元反応に対して、最適な接合状態や反応面が実験で特定できれば良いのだが、これも難しい。

さて、このような課題を解決できるかもしれない光触媒としてナノシート光触媒に注目している。最近、我々は酸化チタンナノシートに Rh をドープすると光触媒的水素生成の活性が向上することを報告した[1]。図 1b にその結晶構造モデルを示す。このナノシートの厚さは約 0.7nm であり、Rh は TiO_6 八面体の Ti サイトにドープされている。この Rh-ドープ酸化チタンナノシートの光触媒活性は良くも悪くもない程度であるが、この系ではドープされた Rh が助触媒として機能していると考えている。担持型の光触媒では助触媒と半導体の接合を考慮する必要があるが、結晶中にドープした金属イオンが助触媒として機能する場合は、ドープされたナノシートの構造のみ構造を最適化すれば良い。また、ナノシートは二次元構造を持つため、反応面はほぼ(001)面であると考えられることができる。つまり、このナノシート光触媒では計算で考慮すべき構造をかなり限定することができる。

現在、図 1b の構造を用いて水から水素が生成する反応経路や遷移状態を計算し、実験から得られた水素生成の活性化エネルギー等と比較しながら、Rh 助触媒上でどのような反応経路で水素が生成するか調査している。本テーマは採択された研究テーマと異なるが、もし機会があれば、領域会議等で発表できればと思っている。また、今年の 1 月のシンポジウムでは、多くの先生方と様々系で水素生成の反応経路についてディスカッションをすることができた。この場を借りて御礼申し上げます。

[1] S. Ida et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 137(1), 239 (2015).