



＜ 杉本 G の研究テーマ ＞
水分解光触媒の表面界面エンジニアリング
Photocatalytic water splitting

2018/06/11

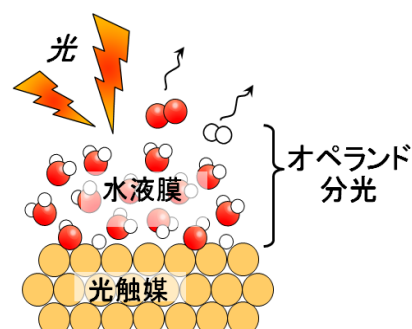
[日本語版 / Japanese version]

水分解光触媒は水の酸化還元反応により水素や酸素を取り出す次世代の「光→化学エネルギー変換技術」として活発に研究されている。光触媒の動作原理としては、以下のような大きく4つの過程から成ると考えられています。①光誘起電荷(正孔と電子)の生成, ②正孔・電子の分離と表面への拡散, ③表面における正孔と電子の補足, ④正孔による水分子の酸化反応, 電子による還元反応。これらの反応過程に加えて, 正孔と電子の再結合過程が存在します。再結合によって正孔と電子が消滅すると, 酸化・還元反応を誘起する担い手が失われて光触媒反応活性が低下してしまいます。高い量子収率(吸収された光子が化学反応に使われる割合)をもつ光触媒を実現させるには, 光誘起生成した電子と正孔の電荷分離をいかに促進して再結合を抑制し, 表面反応に至らせるかがキーポイントとなります。しかし, 反応活性の創出に直接関する触媒の表面構造や表面反応の素過程に関する分子レベルでの物理化学・表面科学的知見はほとんど得られていません。この問題には2つの根本的なギャップが立ちはだかっている。

- ①「マテリアルギャップ」: 粉末微粒子等の実用光触媒は局所構造が極めて不均一な反応場であるため, 理想的な単結晶表面を主たる対象とする従来の表面科学的アプローチでは, どのような表面サイトが実用触媒微粒子の活性点であるのかを微視的に解明できない。
- ②「環境ギャップ」: 超高真空下で行われる従来の表面科学的手法では, 低温表面に対して吸着(凍結)した分子を研究対象とするため, 室温・水中環境という実際の光触媒反応条件とは実験環境が大きく異なってしまう。

これらのギャップを克服しようとする際に, 水溶液中の触媒に対する実験では, 反応に無関係な圧倒的多数の溶媒水に阻まれ, 反応場(触媒表面近傍)に存在し反応活性に直接的に関わる水分子の分光情報が埋没して得られないという問題に直面します。したがって, 反応条件下にある実用光触媒表面の反応種(表面の水)を観測して反応活性増大に資する原子・分子レベルの表面科学的知見を得ることは, その重要性にも関わらず, 世界的に見てほとんど手つかずの状態でした。この問題を克服する革新的なアプローチを開拓する必要があります。

当グループでは, 室温の水蒸気雰囲気下で光触媒表面のみを水液膜で覆い, その膜厚を一分子層レベルで単一吸着層か



ら多層膜にわたって自在に制御する基礎理論と技術を確立してきました。これにより「反応に無関係な溶媒水」を除去しつつ実用光触媒微粒子の表面近傍にだけ水液膜を形成する事ができ、反応場に隣接する触媒表面近傍の水分子を反応条件下で研究することに成功しました [Nano Lett. **16**,1323 (2016); J. Am. Chem. Soc. **140**, 1415 (2018)]. 具体的には、この手法を用いて粒子形状の異なる種々のアナターゼ型 TiO₂ ナノ粒子光触媒に対する赤外振動分光、及び光誘起電荷の過渡吸収測定を行いました。その結果、「球状の粒子には、OH 伸縮振動が大きく低波数シフトした表面第一層吸着水が特異的に存在し、その吸着水による効率的な光誘起電荷捕捉効果により平坦な粒子よりも反応活性が高くなる」ことが明らかになりました。すなわち、いずれの試料もアナターゼ TiO₂ であるが、その微粒子の形状によって表面局所構造や吸着水の状態が大きく異なり、反応活性が大きく左右されることが分かりました。現在の材料開発は、触媒の固体物性に重きを置いた元素戦略が主流ですが、反応活性を増大させるためには“表面エンジニアリング”が極めて重要(有効)であることを世界に先駆けて提唱する事ができました。

しかしながら、現段階での表面エンジニアリングの理解はまだ極めて定性的・限定的な状況です。したがって当グループでは、これまでの知見と実験ノウハウを最大限に生かして、より強力かつ緻密にオペランド時間分解表面分光計測を展開していきます。具体的には、反応ガス雰囲気下や水溶液下の種々の光触媒試料に対してオペランド時間分解赤外吸収分光や共鳴ラマン振動分光、和周波発生振動分光などに挑戦し、触媒表面に捕捉された光誘起キャリア(電子・正孔)と強く結合した酸化・還元反応活性種や反応中間体、及びそれらの反応ダイナミクスを解明します。近年では、水分解反応において完全酸化による酸素発生よりも部分酸化による過酸化水素発生が主として起こる部分酸化光触媒が報告されています。これらの部分酸化光触媒系についても反応中間体検出を行い、部分酸化の反応素過程やダイナミクスを解明し、酸化反応を部分酸化に止めて完全酸化を抑制させるためのキーファクターを解明することにも挑戦します。既存の限界を超えた量子効率や反応選択性を誇る革新的な光触媒を創製することを可能とする“表面・界面エンジニアリング”の指針を提示・実証していきます。

[English version]

Under construction...