



## 二酸化炭素を炭素源として 活用する科学技術を開発する

CO<sub>2</sub> 班研究代表者 工藤 昭彦

二酸化炭素削減は、社会的に重要な課題であるばかりでなく、その利用は学術的にも大変興味深いテーマです。二酸化炭素削減技術として、地中深くに投棄する Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS) が検討されていますが、化学屋としては興味がそそられない技術です。やはり、化学反応により二酸化炭素を炭素資源として活用し、いろいろな物質を作り出すことが興味の焦点になります。

C 班が研究対象とする人工光合成の代表的なアップヒル反応として、光触媒および半導体光電極などを用いた下記の3つの反応があります。

1. 水分解による水素製造
  2. 水を還元剤（電子源、水素源）とした CO<sub>2</sub> 還元
  3. 水を還元剤（電子源、水素源）とした N<sub>2</sub> 還元
- CO<sub>2</sub> 班 (CO (ゼロ) 2 班ですが、CO<sub>2</sub> 班と覚えていただいた方がわかりやすいです) では、まさに 2 番目の人工光合成反応に取り組むべく研究を進めています。ソーラー水素を用いて CO<sub>2</sub> を熱触媒反応的に還元する方法 (接触水素化) があります。これに加えて、二酸化炭素を光触媒的、光電気化学的に直接活性化して、反応を起こさせる方法があります。後者の人工光合成反応は学術的にも意義があり、本 CO<sub>2</sub> 班の目標でもあります。計画班員に公募班員も加わり、不均一系光触媒 (半導体光触媒)、均一系光触媒 (錯体光触媒)、半導体光電極系、デバイス系、超分子系光機能材料、生体触媒や細菌、およびそれらの複合系を用いた多方面からの研究がスタートしています。それぞれの詳しい研究課題は HP をご覧ください。一見寄せ集めのような研究課題が並べてあるように見えますが、今まで思いつかなかった連携や共同研究が展開できるポテンシャルを持っています。是非、合同班会議や全体会議で上がった共同研究ネタを実行に移そうではありませんか。

筆者の専門分野である半導体光触媒や光電極を用いた CO<sub>2</sub> 還元反応は、水分解と同様に 40—50 年の長い歴史があります。当初の光触媒研究では酸素生成が見られていないものや、光電気化学的還元においては電流—電位曲線のみで効率などを議論しているものがほとんどでした。一方で、1980 年代は、元千葉大学の堀先生の研究に代表される金属電極の CO<sub>2</sub> 還元電極触媒作用の研究が活発に行われ、大きな進展を迎えた時期でもありました。たとえば、メタンやエチレンなどの炭化水素を生成する Cu 電極もこの時期に見いだされた成果です。そして、最近、これらの系を用い

た CO<sub>2</sub> 還元反応の研究が、水分解の次世代の人工光合成反応として、世界中で再活発化しています。それに伴い論文数も増えています。その一方で少なくとも光触媒や光電極を用いた CO<sub>2</sub> 還元の研究分野においては、Questionable な論文が多く見受けられます。自分が研究する場合、論文を読むときに、下記に示した点に留意すべきです。

(1) 還元生成物量に対する水の酸化生成物である酸素または過酸化水素生成量の比: 光触媒反応である限り、反応電子数と正孔数の比が 1 であるべきです。そうでない場合に、本当に光触媒反応なのか、不純物や欠陥が関わる量論反応なのかわかりません。

(2) 触媒量に対する生成物の量 (ターンオーバー数): 生成量が触媒量に比べて極端に少ない場合には、やはり光触媒的かどうか疑問が残ります。

(3) 経時変化: 生成物が定常的に生成するかチェックすることが必須です。短時間で失活する系には疑問が残ります。

(4) コントロール実験, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> による炭素源チェック: Ar ガスを使ったコントロール実験が必要です。一方で、CO<sub>2</sub> ガスボンベに含まれている不純物のメタンにも留意する必要があります。

(5) 光電気化学系における生成物の定量: 生成物を定量し、Faraday 効率を求めることが必要です。電流だけで議論することは危険です。この場合も、経時変化をチェックすることが必須です。また、どのぐらい外部電圧 (バイアス) を印加しているか認識する必要があります。理論電解電圧以上かけていると光エネルギー変換反応にはなりません。

(6) アクションスペクトル (活性の波長依存性): 特に可視光応答性光触媒や光電極の場合には、これが必須です。吸収スペクトルに対応する光応答性が発現するとは限りません。

以上述べた留意点は、水分解のようなアップヒル反応に共通したことです。

いずれにしても、この研究分野が活性化されることは大変喜ばしいことであります。また、数十年前に比べると材料科学、計算科学、先端計測などの研究分野における目覚ましい進展があります。したがって、当時成し得なかった新たな展開が期待されます。正しいサイエンスに基づいた「真の人工光合成」を合言葉に、本学術領域から未来に残るすばらしい成果が発信されることを期待します。

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター

第 1 巻・第 8 号 (通算第 8 号) 平成 30 年 8 月 8 日発行

発行責任者: 沈 建仁 (岡山大学 異分野基礎科学研究所)

編集責任者: 八木政行 (新潟大学 自然科学系)

<http://photoenergy-conv.net/>