

粉末光触媒による液体燃料製造 に向けて

公募 C 班 白石康浩

太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄積する人工光合成技術の開発は、現代社会に突き付けられた最重要課題の一つである。この課題に対しては、半世紀以上も前から水の完全分解 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$; $\Delta G^\circ = +237 \text{ kJ mol}^{-1}$) による水素製造を目的とした光触媒研究が進められている。しかし、この反応は貴金属触媒や不活性雰囲気などの特殊な条件を必要とする場合が多いほか、生成した水素は貯蔵・輸送が困難であるなどの問題を抱えている。そのため、我々はここ数年、水の完全分解に代わる新しい人工光合成反応、すなわち地球上に豊富に存在する入手容易な原料から貯蔵・輸送の容易な液体燃料を製造する反応の開拓を進めている。

過酸化水素 (H_2O_2) は、常温・常圧下で液体であるため貯蔵・輸送が容易であるほか、酸化剤・還元剤として働く特徴により、燃料電池発電における燃料としての利用が期待されている。光励起により生成した正孔による水の酸化 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) と励起電子による O_2 の二電子還元 ($\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$) を進めることができれば、水と O_2 から H_2O_2 を製造する人工光合成反応 ($\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; $\Delta G^\circ = 117 \text{ kJ mol}^{-1}$) を実現できる^[1,2]。本反応を効率よく進めるには、水の酸化と選択的な O_2 の二電子還元を進行させ、かつ H_2O_2 の不均化分解 ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$; $\Delta G^\circ = -117 \text{ kJ mol}^{-1}$) に対して低活性な低バンドギャップ半導体光触媒が必要である。

我々は、汎用の絶縁性合成高分子であるレゾルシノールホルムアルデヒド (RF) 樹脂を、密閉容器内において水中で高温処理する『高温水熱法』により合成すると、半導体特性が発現することを見出した。図に示すように、本方法により合成した樹脂は、レゾルシノールのベンゼノイド (電子ドナー: 青) 体と自発的に生成したキノイド (電子アクセプター: 赤) 体がメチンリンカーを介して π 共役した D-A 対を形成し、それらが π スタッキングした三次元構造を有する D-A 型有機半導体となる。本樹脂粉末を純水に懸濁させ、 O_2 存在下で疑似太陽光を照射すると、効率よく H_2O_2 が生成する。樹脂の活性は合成時の溶液の pH に強く依存し、塩基性条件下^[3]および酸性条件下^[4]で合成した樹脂は、それぞれ~0.5%および~0.7%の高い太陽エネルギー変換効率で H_2O_2 を生成した。なお、これらの値は、粉末光触媒を用いる人工光合成反応では最大効率である。さらに、導電性高分子であるポリチオフェン [poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) = P3HT] を樹脂にドープすると、導電性の向上により変換効率を~1.0%

まで向上させることが可能であった^[5]。また、最近では、リン酸とグラファイト状窒化炭素を基盤とするメタルフリー粉末触媒を H_2O_2 水溶液に加えて可視光を照射することにより、 H_2O_2 から H_2 が生成する ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$; $\Delta G^\circ = +131 \text{ kJ mol}^{-1}$) ことを見出し^[6]、 H_2O_2 をエネルギーキャリアとして用いる社会実装のための基盤技術を開発した。

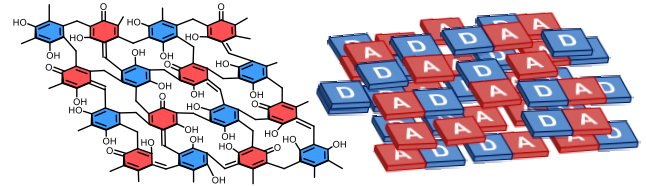


図 RF 樹脂光触媒の構造

また、水を還元剤として N_2 の六電子還元 ($\text{N}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NH}_3$) を進めることができれば、有力なエネルギーキャリアであるアンモニアを合成する ($2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$; $\Delta G^\circ = +339 \text{ kJ mol}^{-1}$) 人工光合成反応を実現できる。我々は、表面酸素欠陥を有する TiO_2 を純水に懸濁させ、 N_2 存在下で紫外線を照射することにより、0.02%の太陽エネルギー変換効率で NH_3 が生成することを見出した^[7]。さらに、混合アニオン化合物であるビスマスオキシクロリドに表面酸素欠陥を形成させた BiOCl-OVs 触媒を塩水 (Cl^- 水溶液) に懸濁させて N_2 存在下で紫外線を照射すると、自己 Cl^- 酸化と Cl^- の補填、ならびに生成した HClO の光分解により、水を電子源として高効率でホールを消費することが可能であった。本触媒では塩水中および海水中でそれぞれ、0.1%および 0.05%の変換効率で NH_3 が生成した^[8]。

上述の成果は、安価な貴金属フリー粉末光触媒を用いた場合でも、適切な反応サイトを導入することにより効率のよい人工光合成反応が可能であることを示している。今後も様々な有機・無機半導体材料の開拓を通して、粉末光触媒による人工光合成反応の実現を目指した研究を進める予定である。

- [1] *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 13454 (2014)
- [2] *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10019 (2016)
- [3] *Nat. Mater.*, **18**, 985 (2019)
- [4] *Commun. Chem.*, **3**, 169 (2020)
- [5] *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 12590 (2021)
- [6] *Nat. Commun.*, **11**, 3386 (2020)
- [7] *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 10929 (2017)
- [8] *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 7574 (2020)