



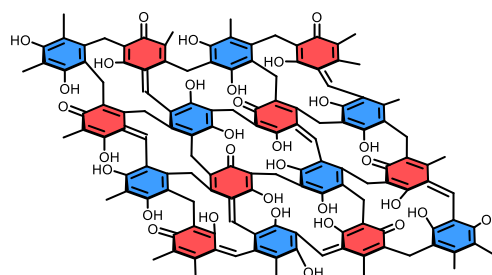
光触媒で液体燃料をつくる

大阪大学 白石康浩

私は、2001年に大阪大学太陽エネルギー化学研究センター・平井隆之教授研究室に助手として着任してから、光触媒による物質変換に関する研究を開始した。畑違いの分野から飛び込んだこともあり、装置のセットアップ、定量方法、正孔と電子のルールの理解、メカニズムの解析など、光触媒研究を行うことがいかに大変かを身をもって理解することになった。とはいえ、光触媒の魅力が色褪せることはなく、『うまく作ってうまく使えば、太陽光エネルギーを化学エネルギーに効率よく変換できる人工光合成技術を開発できるのでは?』と日々考えて現在に至っている。本稿では、地球上に豊富に存在する入手容易な原料から過酸化水素 (H_2O_2) やアンモニア (NH_3) などの液体燃料を製造する光触媒技術について紹介する。

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 ($\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; $\Delta G^\circ = 117 \text{ kJ mol}^{-1}$) できる。我々は、汎用の絶縁性架橋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、半導体となることを見出した^[1]。右図のように、本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、これらが π スタッキングした D-A 型有機半導体である。本樹脂粉末を水に懸濁させ、 O_2 存在下で疑似太陽光を照射すると、~0.7% の高い太陽エネルギー変換効率で H_2O_2 を生成する^[2]。この値は、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 [poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) = P3HT] を樹脂にドープすると、導電性の向

上により変換効率は~1.0%まで向上した^[3]。また最近では、リン酸と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と、 H_2O_2 から H_2 が生成する ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$; $\Delta G^\circ = +131 \text{ kJ mol}^{-1}$) 新反応が進むことを見出した^[4]。



一方、水を電子源として 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、 NH_3 を製造 ($2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$; $\Delta G^\circ = +339 \text{ kJ mol}^{-1}$) できる。例えば、表面酸素欠陥を有する TiO_2 を水に懸濁させ、 N_2 存在下で紫外線を照射すれば、0.02%の変換効率で NH_3 が生成する^[5]。また、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^- 酸化と塩水からの Cl^- の補填、および生成した次亜塩素酸 (HClO) の光分解により、水を電子源として高効率で正孔が消費され、0.1%の変換効率で NH_3 が生成する^[6]。

これらの結果は、安価な貴金属フリー粉末光触媒を用いた場合でも、うまく作ってうまく使えば、比較的効率よく人工光合成反応を進めることができることを示している。今後も、有機・無機半導体材料の機能開拓や制御を通して、粉末光触媒による液体燃料の製造に取り組みたい。最後に平井隆之教授ならびに研究室学生諸氏に深く感謝して本稿を締めくくりたい。

[1] *Nat. Mater.*, **18**, 985 (2019)

[2] *Commun. Chem.*, **3**, 169 (2020)

[3] *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 12590 (2021)

[4] *Nat. Commun.*, **11**, 3386 (2020)

[5] *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 10929 (2017)

[6] *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 7574 (2020)