



水を電子源とする二酸化炭素の光還元とは？

京都大学 寺村 謙太郎

最近、水を電子源として二酸化炭素から有用な化学品（例えば、メタノールやメタン）などに変換することが可能となったと報告する論文が増えている。そこで、再現性を確かめてみると、まったく反応が進行しないか、もしくは多量の水素と酸素が発生する。これは約 30 年前の水の光分解と同じような状況で、まさに玉石混交の状態である。まったく反応が進行しないのは、おそらく検出限界に近い量の生成物を報告しているのであろう（さすがに、検出自体をしていないとは思いたくない）。非常に少ない量の触媒を用いて、生成物を検出しやすいように反応管を小さな体積にして、反応しているのであろう。触媒重量当たりの生成量 ($\mu\text{mol g}^{-1}$) にすれば分母が小さい分、見かけの生成量は多く見える。すなわち、実際は 0.2 g の触媒を使って 20 μmol の生成量を検出すれば、100 $\mu\text{mol g}^{-1}$ と表記することになる。それでは、実際に生成量が触媒量に対して直線的に増加するかということとそんなことはなく、徐々に生成量が飽和するのが一般的である。多量の水素と酸素が発生するのは、報告されている触媒が水の光分解触媒として機能しているためである。すなわち、主な還元反応は二酸化炭素の還元ではなく、プロトンの還元による水素生成の方である。二酸化炭素の還元と書いている以上、水素の生成量が二酸化炭素の還元生成物の量よりも多いわけにはいかなないのであろう。このような論文がインパクトファクターの高い雑誌にごろごろと掲載されているのが現状である。確かに、研究者の不作為は認められてもよいのかもしれない。しかし、TCD デテクターを備えたガスクロマトグラフで一酸化炭素を同定したなどを書いてあると（水素も同時に同定できる）、疑いを持ってしまう。

世の中にある様々な研究テーマを黎明期、揺籃期、確立期と分けるのであれば、この反応は今まさに黎明期から揺籃期へと移行しているところであろうと筆者は予想している。1978 年に Helmann が、1979 年に Honda らが相次いでいわゆる固体光触媒を用いた結果を Nature に発表した後、1982 年 Lehn らが PNAS に錯体を用いた可視光照射下での結果を発表している。これが黎明期の始まりであろう。その後、エネルギー問題・環境問題がクローズアップされるたびに流行ったり廃ったりを繰り返してきた。我々の記憶に新しいところでは 2011 年に Kudo らが、二酸化炭素の還元生成物である一酸化炭素が水の還元生成物である水素に比べて多く生成し、さらに水の酸化生成物である酸素が量論量生成することを明らかにした。これは筆者が知る限りでは確実に水が電子源として働いている最初の例であり、揺籃期へと移行する契機になった報告になるであろうと筆者は予想している。すなわち、今後水を電子源とする二酸化炭素の光還元を報告するのであれば

1. 生成物の炭素起源
2. 電子の選択性
3. 電子と正孔のバランス

をそれぞれ確認することが必須になるであろう。同位体でラベリングした二酸化炭素を用いて反応を行えば、導入した二酸化炭素が確実に還元生成物になっているかどうかの確認が可能である。水を電子源とする二酸化炭素の光還元は水の光分解と競争しており、電荷分離によって生成した電子はプロトン還元するか、二酸化炭素還元するかを選択になる。すなわち、二酸化炭素の還元生成物のみではなく水素の生成も確認する必要がある。電荷分離によって生成する電子と正孔は同数であり、正孔は水を酸化して酸素を生成する。つまり、量論量の酸素の生成を確認しなければならない。一見当たり前のことではあるが、黎明期にはほぼ無視されてきた内容である。揺籃期を迎えるにあたって、しっかりと注視していきたい。