



光触媒のメディエーター

東京工業大学 宮内雅浩

数年前から気相光触媒反応の研究を始めていて、最近興味を持っていることについて書きたいと思います。それは、メディエーター（媒介物質）についてです。

電気化学反応では電子移動と物質移動が伴います。例えば、水の電気分解では電子移動とプロトンの移動が起こっています。すなわち、水の酸化によって生成した電子は回路経路でカソードに移動し、プロトンは電解液を経由してカソード側で還元されて水素を生成します。水を電子源とした二酸化炭素の還元反応も然りです。光触媒反応は微小電気化学セルにも例えられ、人工光合成反応のメディエーターは基本的には「プロトン」です。一方、水の無い気相系ではどのようなメディエーターが使えるのでしょうか？

私の研究室では近年、光触媒によるメタンの二酸化炭素改質（ドライリフォーミング：DRM 反応）に取り組んで参りました。この反応式は、 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ で示され、大きな吸熱・アップヒル反応です。この反応は二大温室効果ガスから工業的に価値の高い合成ガスを製造できる反応で古くから興味を持たれていましたが、固体状の炭素析出（コーキング）により触媒が劣化するため、非常に難しい反応とされてい

ました。当初は光触媒的に DRM 反応が起こせるか否か、半信半疑で研究をスタートしました。

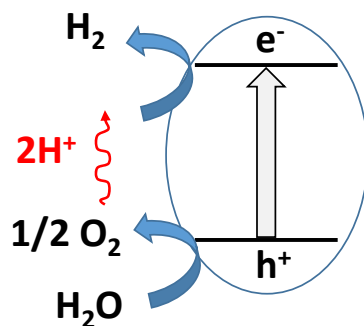
様々な触媒材料や実験条件で検討を進めた結果、金属ナノ粒子を担持した酸化物半導体において、光照射のみで DRM 反応を起こすことができました。^[1] その活性も極めて高く、光照射のみで 50% 以上のメタン転換率、かつ、化学量論通り（コーキングせずに）合成ガスを生成できることがわかりました。電子スピン共鳴や同位体酸素を用いた追跡実験から、酸化物半導体光触媒の「格子酸素イオン」が媒体として機能することもわかりつつあります。いわば、「固体酸化物型燃料電池（SOFC）」と同様に酸素イオンが重要な役割を果たしているようです。今は、この酸素イオンがどのように反応に関与しているか（表面 and/or バルク？）の解析を進め、^[2] 更なる高活性化^[3] 可視光化^[4] を進めています。これまでの光触媒開発では固体物理学に基づくバンド理論、ならびに、表面の不均一触媒反応化学の学理を基に設計されてきましたが、気相系反応では新しい視点の「イオニクス」が重要になりそうです。本検討が、気相系アップヒル反応開拓の一助になればと思って研究を進めています。

[1] *Nature Catalysis* 3, 148, 2020.

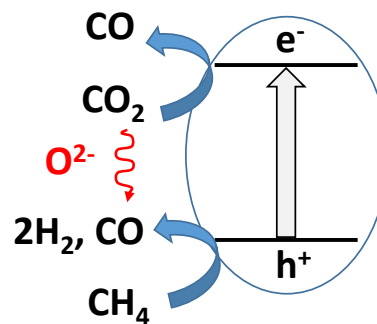
[2] *ChemPhotoChem* 5, 275, 2022.

[3] *Chem Catal.* 2, 1, 2022.

[4] *Chem. Commun.* 56, 4611, 2020.



水分解：プロトンが
メディエーター



DRM：酸素イオンが
メディエーター