

「常識はずれ」な光触媒を開発、太陽光と水と酸素で H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を合成

大阪大学の研究グループは、太陽光照射下、水と酸素 (O<sub>2</sub>) を原料とする非常に高い H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成活性を示す新規光触媒として、レゾルシノールーホルムアルデヒド (RF) 光触媒樹脂を開発しました。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は漂白剤や消毒剤として重要な化学物質であるほか、酸化剤や還元剤として燃料電池発電の燃料にも利用できるため、近年は再生可能エネルギーの貯蔵・輸送を担うエネルギーキャリアとしても注目されています。従来の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成は、H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> を多段階で反応させるエネルギー多消費型のプロセスにより行われています。これに対して光触媒反応では、太陽光エネルギーにより水と酸素ガス (O<sub>2</sub>) から H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を製造する (H<sub>2</sub>O + 1/2 O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ことが原理的には可能であり、省エネルギープロセスとして期待されています。しかし、通常的光触媒では、水の四電子酸化 (2H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup>) と、O<sub>2</sub> の選択的な二電子還元 (O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) を進めることは難しく、新しい光触媒の開発が求められていました。

研究グループでは、塗料や接着剤として用いられる汎用の合成高分子、レゾルシノールーホルムアルデヒド (RF) 樹脂に着目しました。RF 樹脂は、本来、絶縁体であるため、これまで半導体光触媒の候補として考えられたことはありませんでした。研究グループは、高温水熱法で合成する独自の方法により調製した RF 樹脂粉末が半導体光触媒として働くことを初めて見いだしました。この「常識はずれ」な発見により合成した RF 光触媒樹脂 (図 1) は、これまでに報告された粉末光触媒による太陽エネルギー変換反応としては最大の効率で H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を合成することができます。

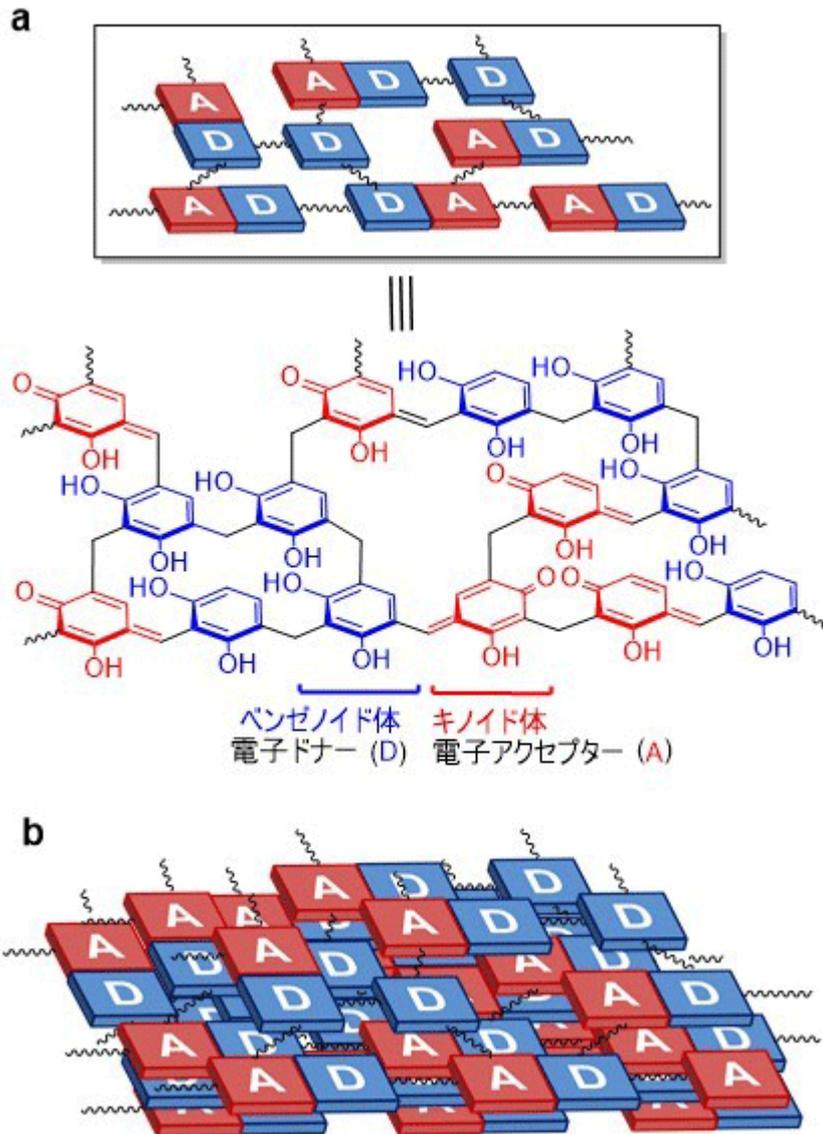


図1 RF光触媒樹脂の（a）基本骨格構造および（b）積層構造の概略

開発した光触媒樹脂は1  $\mu\text{m}$ 程度の球状粒子であり、取り扱いも容易なため、さまざまな加工により社会実装が期待できます。また、今回の光触媒設計を応用することで、さらに高活性な  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成触媒が創製できると期待できます。

本研究成果は、英国科学誌「Nature Materials」のオンライン版にて2019年7月1日に公開された。

研究グループでは、これまでに有機半導体に注目した光触媒開発を進めてきました。RF樹脂は、レゾルシノールとホルムアルデヒドが縮合した汎用の合成高分子であり、塗料、接着剤、鋳型として幅広く利用されています。この樹脂を一般的な合成温度（ $\sim 100^\circ\text{C}$ ）よりも高い温度（ $> 200^\circ\text{C}$ ）で水熱合成することによってRF光触媒樹脂を開発しました。開発した触媒は、600 nmを超える長波長の光を吸収し（図2）、太陽エネルギー変換効率注5）で0.5%以上という、一般植物による天然光合成（ $\sim 0.1\%$ ）を大幅に上回る非常に高い効率で  $\text{H}_2\text{O}_2$  を合成することができます（図3）。光触媒による太陽エネルギー変換で

は、水分解による水素製造 ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$ ) などが古くから研究されていますが、この 0.5% という変換効率は、これまでに報告された粉末光触媒による太陽エネルギー変換反応としては最大の効率です。

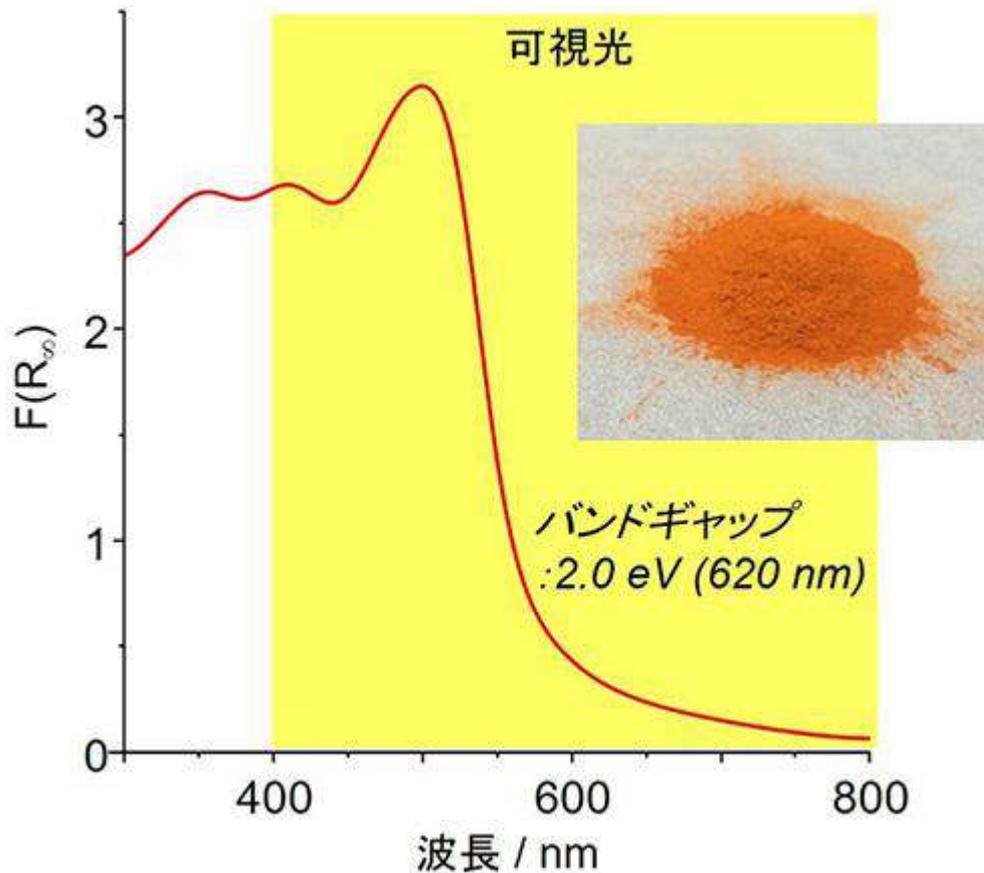


図2 RF 光触媒樹脂の吸収スペクトル

さらに、RF 樹脂の光触媒活性が高温水熱合成により飛躍的に向上する原因を明らかにしました。高温水熱法では、レゾルシノールのベンゼノイド体（電子ドナー）とキノイド体（電子アクセプター）が連結したドナーアクセプター（DA）対が形成され、これらが積み重なることにより半導体バンド構造注6）を形成します。光触媒樹脂の価電子帯および伝導帯バンド準位は、それぞれ、水の酸化 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) と、 $\text{O}_2$  の還元 ( $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ) に適切な準位であるほか、有機高分子であるため、生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解には低活性です。これらの特徴により、非常に高い  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成活性が実現されることが明らかになりました。

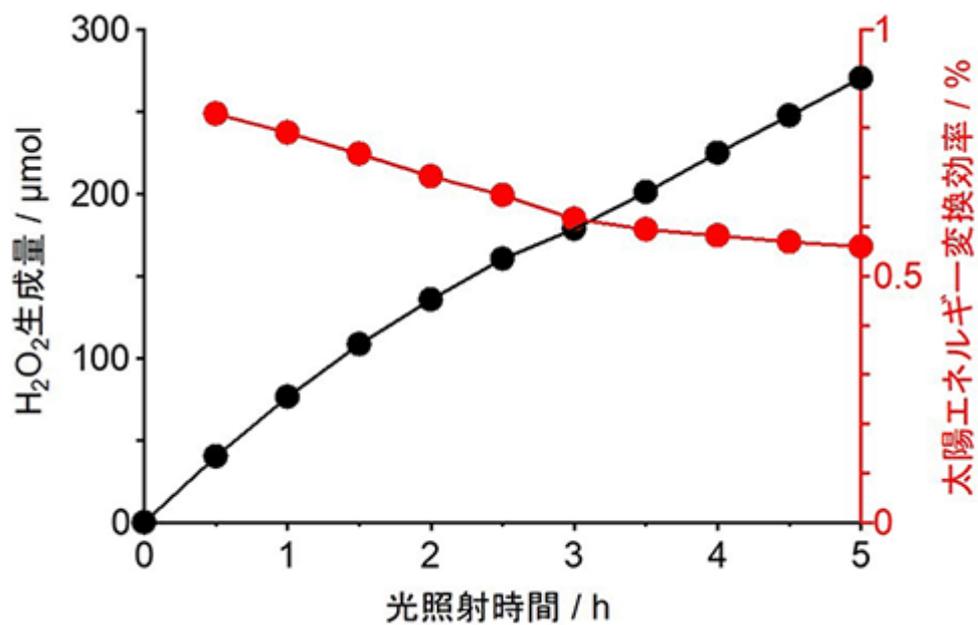


図3 疑似太陽光照射による照射時間と過酸化水素生成量および太陽エネルギー変換効率の関係

(日文新闻发布全文: <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20190702/index.html> )

文: JST 客观日本编辑部翻译整理