

太陽光により H_2O_2 から H_2 を製造する光触媒技術

基礎工学研究科 物質創成専攻 化学工学領域・附属太陽エネルギー化学研究センター

准教授 白石 康浩

Researchmap <https://researchmap.jp/read0054695>

研究の概要

過酸化水素 (H_2O_2) は、漂白剤や消毒剤として重要な化学物質であるほか、燃料電池発電の燃料として有望視されるエネルギーキャリアである。しかし、水素ガス (H_2) を生成させることは困難であり、水素キャリアとしては利用できないと考えられていた。本研究開発において、リン酸 (H_3PO_4) とメタルフリー粉末光触媒を H_2O_2 水溶液に加えて太陽光を照射する方法により、 H_2O_2 から H_2 を生成させることに成功した。 H_2O_2 を水素・エネルギーキャリアとする新エネルギー社会の実現に向けての社会実装が期待できる。

研究の背景と結果

H_2O_2 は漂白剤や消毒剤として重要な化学物質であるほか、燃料電池発電の燃料として利用できるため、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注目されている。従来、 H_2O_2 は、 H_2 と O_2 を多段階で反応させるエネルギー多消費型の方法により合成されている。一方、最近では、太陽光エネルギーにより水と酸素 (O_2) から H_2O_2 を合成する ($\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$) 省エネルギー性の高い光触媒型 H_2O_2 製造法も開発されており、 H_2O_2 のエネルギーキャリアとしての利用可能性も高まっている。

H_2O_2 をエネルギーキャリアとして社会実装するには、水素キャリアとしても利用できることが不可欠である。すなわち、図1のように H_2O_2 からオンサイトで H_2 を生成させる反応技術 ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$, $\Delta G^\circ = +131 \text{ kJ mol}^{-1}$, 式①) が必要である。ところが、 H_2O_2 の還元 ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, 式④) が H^+ の還元 (式③) に優先して進行してしまう。さらに、光触媒として頻繁に用いられる金属・金属酸化物半導体を用いた場合には、表面で H_2O_2 が分解されてしまう ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$, $\Delta G^\circ = -117 \text{ kJ mol}^{-1}$, 式⑤)。そのため、これまで H_2O_2 水溶液から H_2 を生成させた例はなかった。

我々は、リン酸 (H_3PO_4) と、炭素と窒素からなる有機半導体 (グラファイト状窒化炭素: $\text{g-C}_3\text{N}_4$) に H_2 生成の過電圧を下げる炭素助触媒 (グラフェン量子ドット: GQDs) を担持した GQDs/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ メタルフリー粉末触媒を H_2O_2 水溶液に入れて、太陽光 (可視光) を照射することにより、 H_2 が生成することを見出した (図2)。メタルフリー触媒であるため H_2O_2 の分解 (式⑤) が進行しないほか、 H_2O_2 と H_3PO_4 が水素結合することにより安定化錯体 (図1右) を形成して、 H_2O_2 の還元 (式④) を抑制し、 H^+ の還元 (式③) を促進できるようになる。 H_3PO_4 は、古くから安定化剤として市販の H_2O_2 水溶液に加えられている。そのため、 H_3PO_4 を含む H_2O_2 水溶液を貯蔵・輸送し、安価なメタルフリー光触媒を用いてオンサイトで H_2 を製造する、新たなエネルギー循環に向けての社会実装が期待できる。

研究の意義と将来展望

エネルギーキャリアは化石燃料依存型社会を実現するための鍵物質と考えられている。気体であるため貯蔵・輸送の困難な H_2 に代わり、液体である H_2O_2 は有力な候補であるが、 H_2 を生成させることはできず、水素キャリアとしては利用できないと考えられてきた。我々の開発した方法では、古くから安定化剤として用いられているリン酸 (H_3PO_4)

を H_2O_2 水溶液に入れ、安価なメタルフリー光触媒を加えて太陽光を照射する簡便な操作により H_2 を生成させることが可能である。選択率の向上および H_2 生成活性の向上が不可欠であるものの、これまで不可能と考えられてきた本反応を、 H_3PO_4 とメタルフリー光触媒の添加により進めることができる点は、 H_2O_2 の水素キャリアとしての利用可能性を飛躍的に向上させるはずである。

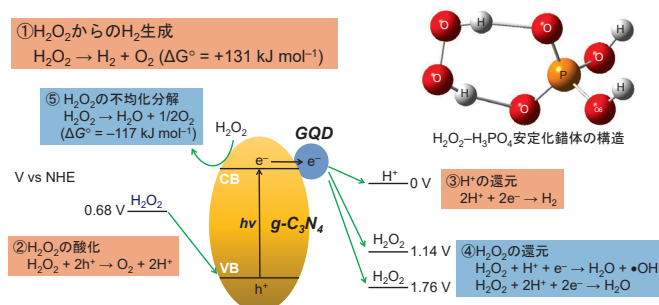


図1 本光触媒技術による H_2O_2 からの H_2 生成メカニズム (リン酸は H_2O_2 と水素結合することにより H_2O_2 を安定化し、励起電子による還元を抑制する)

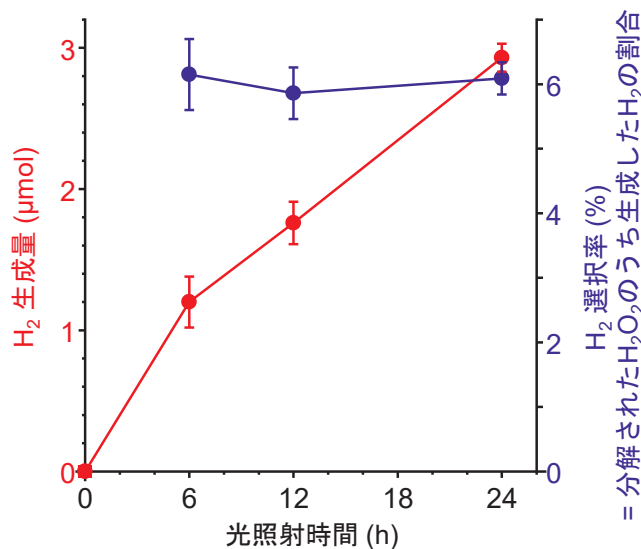


図2 疑似太陽光照射 ($\lambda > 420\text{nm}$) による照射時間と H_2 生成量および H_2 選択率の関係 (H_2 は光照射にともない継続的に生成し、 H_2 選択率もほぼ一定である)

特 許 特許6765132号

論 文 Shiraiishi, Yasuhiro; Takii, Takahiro et al. Resorcinol-Formaldehyde Resins as Metal-Free Semiconductor Photocatalysts for Solar-to-Hydrogen Peroxide Energy Conversion. Nat. Mater. 2019; 18(9): 985-993. doi: 10.1038/s41563-019-0398-0
Shiraiishi, Yasuhiro; Ueda, Yuki et al. Photocatalytic Hydrogen Peroxide Splitting on Metal-Free Powders assisted by Phosphoric Acid as a Stabilizer. Nat. Commun. 2020; 11(1): 3386. doi: 10.1038/s41467-020-17216-2参 考 URL <https://www.nikkan.co.jp/spaces/view/0054028>
https://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2020/20200707_1

キーワード 光触媒、太陽光、過酸化水素