

2021年5月25日

水と酸素から過酸化水素を生成する高性能光触媒の開発に成功

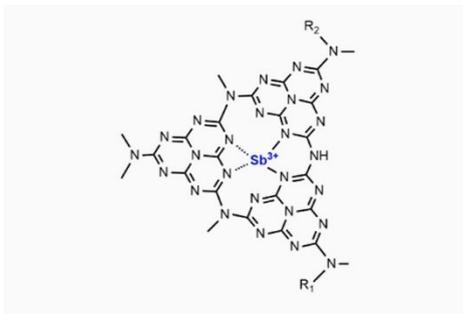
— 次世代燃料の製造プロセス開発に向けて —

九州工業大学大学院工学研究院の横野照尚教授（研究代表者）、豊田工業大学大学院工学研究科の山方啓准教授、三菱ケミカル株式会社及び海外の研究機関の研究者からなる国際共同研究グループは、太陽光を利用して、水と酸素から過酸化水素を生成することができる高性能光触媒（Sb-SAPC 光触媒）の開発に成功しました。過酸化水素は次世代燃料電池の燃料や水素に変わるエネルギーキャリア*1として注目されており、本研究成果は、将来的に再生可能エネルギーを利用した新エネルギー社会の実現への貢献が期待されます。

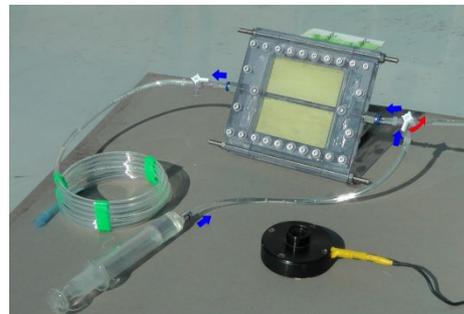
ポイント

- ☑ 太陽光を利用して、水と空気中の酸素から常温常圧で過酸化水素を選択的に高収率で生成可能な光触媒の開発に成功した。
- ☑ 過酸化水素の工業的製法であるアントラキノン法と異なり、高価な触媒や高温高压などの厳しい反応条件は必要としない。
- ☑ 反応に必要な条件は、光源として地球上から枯渇することのないエネルギー（再生可能エネルギー）である太陽光のみ。

現在の過酸化水素の主たる工業的製法であるアントラキノン法は、高純度な過酸化水溶液を得ることができる反面、高温高压などの膨大なエネルギーコストに加え、高価な原材料や触媒が必要であるといった課題があります。この課題を解決するため、再生可能エネルギーである太陽光を利用した過酸化水素の生成システムが注目を集めていますが、今回、本研究グループは窒化炭素の分子設計戦略に焦点を当てることで、太陽光を利用して、従来報告されている触媒では不可能であった水と空気中の酸素から常温常圧で過酸化水素を高収率で生成する高性能光触媒を開発しました。



アンチモン単一原子配位固定化窒化炭素光触媒
(Sb-SAPC 光触媒)



Sb-SAPC 光触媒を使った過酸化水素製造装置

今後、本研究成果は、高価な試薬や高温高压などの厳しい反応条件を必要としない太陽光のみで過酸化水素を連続的に製造することが可能な、“持続可能性”のある革新的な製造プロセスの構築に寄与するものと考えられます。

なお、本研究成果は、英国科学雑誌「Nature Catalysis (インパクトファクター：30.47)」(2021年5月21日)に掲載されました。

*1 エネルギーキャリア：気体のままでは貯蔵や長距離輸送の効率が低い水素を、過酸化水素やアンモニアなどの液体にして効率的に貯蔵・運搬する方法。過酸化水素は次世代燃料電池の燃料となり、アンモニアは分解すると窒素と水素になる。

論文の詳細情報

タイトル： Atomically Dispersed Antimony on Carbon Nitride for the Artificial Photosynthesis of Hydrogen Peroxide

著者名： Zhenyuan Teng, Qitao Zhang, Hongbin Yang, Kosaku Kato, Wenjuan Yang, Ying-Rui Lu, Sixiao Liu, Chengyin Wang, Akira Yamakata, Chenliang Su, Bin Liu, and Teruhisa Ohno.

雑誌： Nature Catalysis

DOI： 10.1038/s41929-021-00605-1

※ 本研究は JSPS 科研費 20H02847 などの支援を受けて行われたものです。

【報道に関するお問い合わせ】

国立大学法人九州工業大学総務課広報企画係

電話：093-884-3008 Mail：sou-kouhou@jimu.kyutech.ac.jp

豊田工業大学広報・入試室渉外広報グループ

電話：052-809-1764 Mail：s-koho@toyota-ti.ac.jp

【研究内容に関するお問い合わせ】

国立大学法人九州工業大学大学院工学研究院 教授 横野 照尚

電話：093-884-3318 Mail：tohno@che.kyutech.ac.jp

豊田工業大学大学院工学研究科 准教授 山方 啓

電話：052-809-1828 Mail：yamakata@toyota-ti.ac.jp

過酸化水素 (H_2O_2) の効率的な人工光合成のために酸素 (O_2) 還元と水の酸化を促進するアンチモンを原子的に配位固定化させた窒化炭素光触媒の開発

過酸化水素 (H_2O_2) は次世代燃料電池の燃料として、更には水素に変わるエネルギーキャリアとして注目されており、太陽光を利用して酸素 (O_2) を還元することで H_2O_2 を生成する人工光合成システムは、多くの研究者の注目を集めています。ただし、光触媒プロセスにおける O_2 の 2 電子 ($2e^-$) O_2 還元反応 (ORR) による H_2O_2 生成の低い性能と選択性は、生成効率を大幅に低減させます。今回の論文ではこの課題を解決し、可視光照射下で水と O_2 の混合物中で H_2O_2 を選択的にかつ高い効率で生成する「アンチモン単一原子配位固定化窒化炭素光触媒 (Sb-SAPC、窒化炭素上に分散した単一 Sb 原子)」を開発したことを報告しています。Sb-SAPC は、一定量の NaSbF_6 を 60°C で超音波処理しながらエタノールに溶解し、続いて窒化炭素の原料のメラミンを加えて混合することで前駆体を調製し、この前駆体を N_2 雰囲気中で 560°C で焼成することで得られます。Sb-SAPC は、 H_2O_2 合成において 420nm (可視光) の光照射下で 17.6% という驚異的な量子収率 (光の利用効率) と 0.61% という記録的な太陽光変換効率を達成しました (図 1)。この卓越した光触媒性能は、時間依存密度汎関数理論計算、同位体実験、及び高度なスペクトル特性評価に基づき、励起電子を蓄積した Sb サイトで O_2 が関与した μ -過酸化物中間体を形成することにより高効率で 2 電子還元反応を進行させて H_2O_2 を生成することが大きな要因であることが明らかになりました。さらに、隣接する N 原子で高濃度の正孔を蓄積することで水を酸化して O_2 を発生します。水の酸化によって生成された O_2 は、ORR によりその場で急速に 2 電子還元されて H_2O_2 を生成し、全体的な反応速度が向上します。

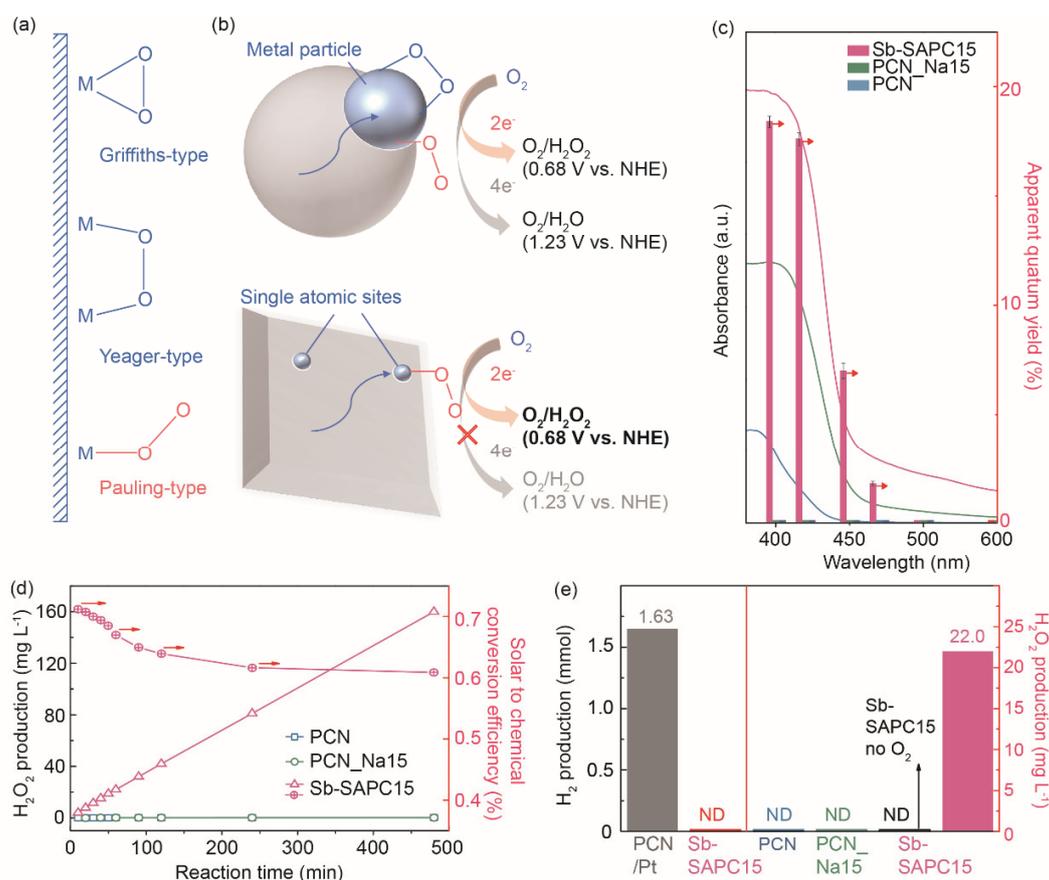


図 1. H_2O_2 生成に向けた Sb-SAPC の光触媒性能

(a) 金属表面への O_2 吸着の概略構造。(b) 金属粒子 (上) と孤立した原子サイト (Sb-SAPC) (下) の ORR。(c) リン酸緩衝液 (pH=7.4) での H_2O_2 生成に対する窒化炭素 (PCN)、窒化炭素に Na イオンを添加したもの (PCN_Na15)、及び窒化炭素に Sb イオンを配位固定化したもの (Sb-SAPC15) の作用スペクトル。エラーバーは 3 回の測定の標準偏差を表す。(d) リン酸緩衝液中の AML 5 照明下での PCN、PCN_Na15、及び Sb-SAPC15 の太陽光の変換効率。(e) 様々な光還元反応に対する Sb-SAPC15 と元の PCN の選択性の比較。左：10% (v/v) 2-プロパノール水溶液に 1wt% の Pt を表面修飾した Sb-SAPC15 と PCN の水素発生活性の比較。右： O_2 を含む又は含まないリン酸緩衝液中の未処理の PCN、PCN_Na15、及び Sb-SAPC15 での光触媒 H_2O_2 生成の光触媒活性の比較。照射条件： $\lambda > 420\text{nm}$ (Xe ランプ、420-500nm での光強度： 30.3Wm^{-2})。図 1(e) の ND は、 H_2O_2 が光触媒システムで検出できないことを意味する。

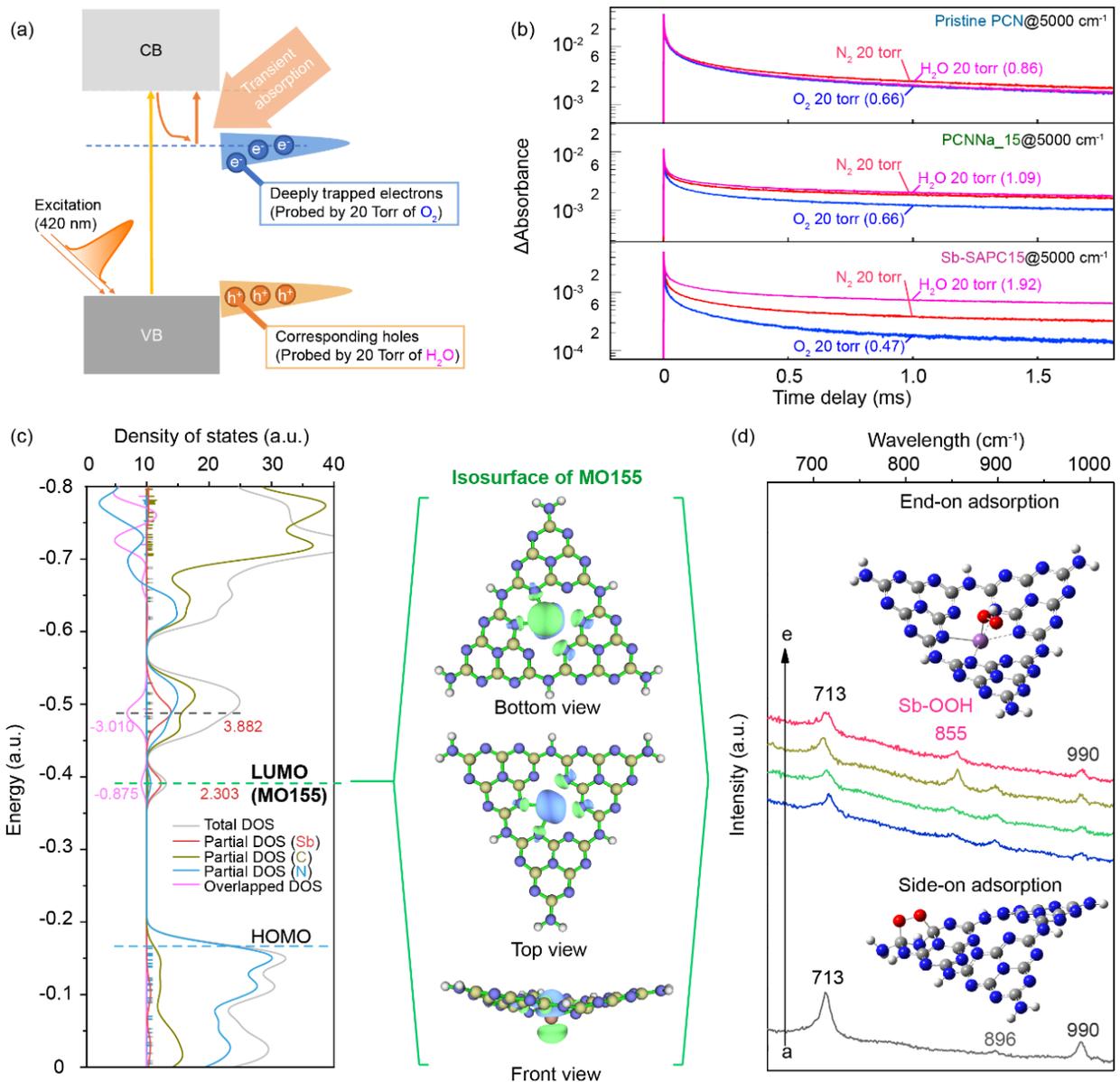


図 2. Melem_3Sb3+の励起特性と OER / ORR 反応性

(a) H_2O の酸化反応 (WOR) / O_2 の還元反応 (ORR) のプローブとしての励起後の遷移吸収の系統図 (パルス光の詳細: 420nm, 6ns, 5mJ, 0.2Hz)。 (b) N_2 、 O_2 、及び H_2O 雰囲気 (20 Torr) 下での 5000cm^{-1} での PCN、PCN_Na15、及び Sb-SAPC15 間の過渡吸収減衰の比較。1ms の時点で吸収強度は、トラップされた電子/正孔が O_2 / H_2O とどの程度相互作用するかを調査するためのベンチマークとして使用された。 (c) PCN の Sb サイトを簡素化したモデル ($\text{Melem}_3\text{Sb}^{3+}$) の分子軌道の全状態密度 (TDOS)、部分状態密度 (PDOS)、及び重複状態密度 (ODOS) と LUMO を示す。 (d) 飽和 O_2 を含むエタノール水溶液中での光反応中に解析された実験的ラマンスペクトル。スペクトル a、b、c、及び d: 10% (v / v) 2-プロパノール水溶液中での PCN、Sb-SAPC1、Sb-SAPC5、及び Sb-SAPC15。スペクトル e: 純水中の Sb-SAPC15。

この論文は、水と O_2 を用いた高効率な H_2O_2 生成を達成するための窒化炭素の分子設計戦略に焦点を当てています。これにより、可視光照射下で水と O_2 の混合物中で光触媒反応を利用した H_2O_2 合成のためのアンチモン単一原子配位固定化窒化炭素光触媒 (Sb-SAPC) の開発に世界に先駆けて成功しています。特に、開発された Sb-SAPC 光触媒では、420nm で 17.6% という記録的な量子効率と 0.61% の太陽エネルギーから化学エネルギーへの変換 (SCC) 効率が達成されています。実験的研究結果と理論的解析結果を組み合わせると、孤立した Sb 原子サイトへの励起電子の蓄積とエンドオン型の O_2 の吸着構造により Sb- μ -ペルオキシド (Sb-OOH) の形成を促進し、 H_2O_2 の効率的な 2e-ORR 経路に繋がることがわかります。さらに重要なことに、Sb サイトは隣接するメレムユニットに高濃度のホールを蓄積させ、水の 4 電子酸化反応による O_2 発生 (4e-WOR) を促進し、 H_2O_2 生成の性能向上に寄与します。単一原子サイトと窒化炭素ユニットの間の協調効果の発見は、エネルギー変換および環境浄化における光触媒反応のための様々な単一原子触媒を設計する際の新しい設計指針を確立するものと確信しています。