

# 研究報告書

## 「太陽光により水と酸素から過酸化水素を合成する革新的光触媒の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研究者: 白石 康浩

### 1. 研究のねらい

過酸化水素は、常温・常圧下で液体であるため貯蔵・輸送が比較的容易である。また、水素型燃料電池と同等の出力電圧を示すため、直接発電が可能な新たなエネルギーキャリアとして注目を集め始めている。過酸化水素は、工業的にはアントラキノン法により製造されるが、水素を大量に消費する。そのため、過酸化水素をエネルギーキャリアとして用いるには、地球上に豊富に存在する入手容易な原料から持続可能エネルギーにより合成する必要がある。本研究では、太陽光エネルギーにより水と  $O_2$  から過酸化水素を製造する革新的光触媒の開発を目的とした。有機半導体を基盤とするメタルフリー粉末光触媒を開発し、光励起により生成した正孔による水の酸化 ( $H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$ ) と励起電子による  $O_2$  の二電子還元 ( $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ ) を進めて過酸化水素を製造する ( $H_2O + 1/2O_2 \rightarrow H_2O_2$ ) 新技術の開発に挑戦した。本方法が実現できれば、水と  $O_2$  を原料として持続可能エネルギーにより、燃料電池発電が可能なエネルギーキャリアを直接合成することが可能であり、工業体系を革新するゲームチェンジングテクノロジーとなる。さらに本反応 ( $H_2O + 1/2O_2 \rightarrow H_2O_2$ ) は、エネルギー獲得型のアップヒル反応 ( $\Delta G^\circ = 117\text{kJ mol}^{-1}$ ) であり、太陽光エネルギーを化学エネルギー(過酸化水素)として蓄積する人工光合成反応である。人工光合成は、太陽光発電、太陽熱発電、バイオマスに次ぐ第四の非化石燃料依存型のエネルギー製造技術として注目され、40 年以上前から水の完全分解 ( $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2; \Delta G^\circ = 117\text{kJ mol}^{-1}$ ) を中心に研究が進められている。しかし、効率の指標となる太陽エネルギー変換効率[(%) = 照射光エネルギーのうち化学エネルギーに変換された割合]は、現状では 0.2%以下であり、最大で 2%の効率を示すバイオマスと比較して著しく低い。それゆえ、人工光合成の実現には活性向上が最大の課題である。本研究では、バイオマスの太陽エネルギー変換効率(2%)を超える高効率過酸化水素製造を進めるメタルフリー有機半導体光触媒の設計・開発に挑戦した。これらの研究を通して、水と  $O_2$  から過酸化水素を製造する光触媒技術を新たな過酸化水素合成法として位置付けるほか、人工光合成反応のエネルギー製造技術としての実現可能性を引き上げることを目的とした。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

光触媒反応により水と  $O_2$  から過酸化水素を製造するには、正孔による水の酸化 ( $H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$ ) と励起電子による  $O_2$  の二電子還元 ( $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ ) を進める必要がある。本研究では、独自に見出した、グラファイト状窒化炭素 ( $g-C_3N_4$ ) が  $O_2$  を選択的に二電子還元する特性を利用する触媒設計を進めた。 $g-C_3N_4$  は水の酸化に対して低活性であるため、電子受容性の芳香族イミドをドーピングして価電子帯レベルをポジティブシフトさせる方法に取り組んだ。ピロメリト酸ジイミド、ビフェニルジイミド、またはメリト酸トリイミドのドーピングにより、

天然植物の光合成における平均太陽エネルギー変換効率(0.1%)を上回る効率で過酸化水素が生成することを示した。また、還元型酸化グラフェン(rGO)と窒化ホウ素(BN)の複合により、励起電子および正孔を、それぞれ rGO および BN へ移動させて電荷分離を向上させ、粉末光触媒による人工光合成反応における最高効率(0.27%)を達成できることを示した。

さらに、目標とする 2%の変換効率の達成に向け、水の酸化と O<sub>2</sub> 還元を劇的に進める有機半導体を開拓した。汎用のレゾルシノールホルムアルデヒド(RF)樹脂を、塩基触媒(アンモニア)存在下で高温水熱処理(~250 °C)する独自の方法により合成すると、半導体特性が発現することを見出した。レゾルシノールと自発的に生成したキノイド間のドナー-アクセプター相互作用により半導体バンド構造が形成されること、ならびに変換効率 0.69%で過酸化水素を生成することを明らかにした。また、酸触媒(シュウ酸)存在下で合成した RF 触媒ではリジッドな骨格構造が形成され、バンドギャップの低下(長波長吸収)と高導電性の発現により、0.83%の変換効率で過酸化水素を生成させた。さらに、RF 触媒へのフェノール誘導体の導入やポリチオフェンのドーピングにより導電性を向上させ、1.1%を超える効率で過酸化水素を生成させることが可能であった。また、炭素粒子と RF 樹脂の複合により O<sub>2</sub> の二電子還元選択性を向上させ、1.20%の変換効率で過酸化水素を生成できることを明らかにした。

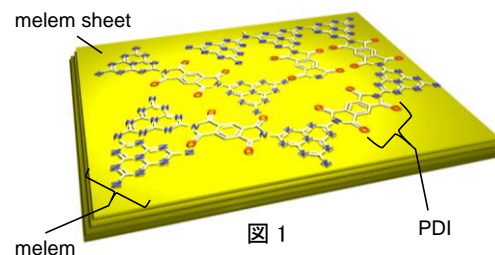
上述の研究では目標とする変換効率 2%は達成できていないが、1%を超える変換効率で過酸化水素を合成するメタルフリー光触媒の開発が可能であることを明らかにした。それゆえ本研究成果は、過酸化水素製造が有力な人工光合成反応となることを実証した成果と言える。

## (2) 詳細

### (A) グラファイト状窒化炭素(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)光触媒

光触媒反応により水と O<sub>2</sub> から過酸化水素を製造するには、正孔による水の酸化(H<sub>2</sub>O → 1/2O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>; 1.23 V vs NHE)と励起電子による O<sub>2</sub> の二電子還元(O<sub>2</sub> + 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0.68 V)を進める必要がある。通常の光触媒は、一電子還元や四電子還元を優先的に進めてしまうため、過酸化水素を生成させることは困難である。本研究では、独自に見出した、グラファイト状窒化炭素(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)が O<sub>2</sub> を選択的に二電子還元する特性(*ACS Catal.* **3**, 2222 (2013))を利用する触媒設計を進めた。

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は水の酸化に対して低活性である。そのため、電子受容性の芳香族イミドをドーピングし、価電子帯レベルをポジティブシフトさせる方法に取り組んだ。メレムとピロメリト酸無水物の加熱焼成によりピロメリト酸ジイミドを導入した g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PDI 触媒では、O<sub>2</sub> の高い二電子還元選択性(90%)を保ったまま水の酸化を進めることが可能であり、太陽エネルギー変換効率 0.1%と、天然植物の光合成における平均変換効率と同等の効率で過酸化水素が生成することを見出した[5. 論文 1.参照]。



活性はドーピングするイミドの種類により変化し、ビフェニルジイミドをドーピングした g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BDI 触媒では 0.13%[5. 論文 3.参照]、メリト酸トリイミドをドーピングした g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MTI 触媒では 0.18%[5. 論文 4.参照]まで効率が向上した。また、助触媒として還元型酸化グラフェン(rGO)を複合化し

た  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PDI-rGO}$  触媒では、半導体部位 ( $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PDI}$ ) の励起電子が rGO へ移動することによる効率のよい電荷分離と、rGO 上での  $\text{O}_2$  の選択的な二電子還元により、変換効率 0.20% を達成した[5. 論文 2.参照]。この値は、粉末光触媒による人工光合成反応(水分解)における最高効率(Maeda, K., Domen, K. et al. *Nature* **440**, 295 (2006))と同等である。さらに、窒化ホウ素(BN)とrGOを複合化した  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PDI-rGO-BN}$  触媒では、正孔の捕捉により電荷分離がさらに向上し、変換効率は 0.27%まで向上した[5. 論文 6.参照]。

### (B)レゾルシノール-ホルムアルデヒド(RF)樹脂光触媒

上述の  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  触媒は、粉末光触媒による人工光合成反応としては最大の変換効率で過酸化水素を生成するが、目標値(2%)に向けては大幅な活性向上が必要である。それゆえ、水の酸化と  $\text{O}_2$  還元を劇的に進める新たな有機半導体の開拓を並行して進めた。レゾルシノール-ホルムアルデヒド(RF)樹脂は、プラスチック、鋳型、塗料など様々な用途に用いられる汎用の樹脂である。通常、RF樹脂は、塩基触媒( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )存在下、水溶液中でレゾルシノールとホルムアルデヒドを  $100^\circ\text{C}$  程度で加熱して合成する。本研究では、アンモニアを塩基触媒として高温水熱処理( $\sim 250^\circ\text{C}$ )する独自の方法によりRF樹脂を合成すると、半導体特性が発現することを見出し、極めて高い変換効率で過酸化水素を生成することを明らかにした。

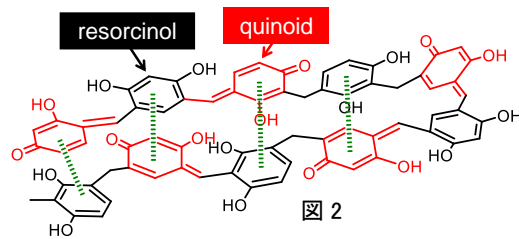


図 2

合成した RF 触媒はメチレンを主リンカーとした架橋構造をとる(図 2)。高温処理により、レゾルシノールと脱水素により生成したキノイド間のドナー-アクセプター相互作用により樹脂全体が電荷移動状態を形成する。この電荷移動吸収帯の縮重により半導体バンド構造が形成される。本方法により合成した RF(base)触媒はn型の半導体特性を示し、水の酸化と  $\text{O}_2$  還元を進める理想的なバンド構造を示す(図 3)。本触媒は高い導電性を示し、変換効率 0.69%で過酸化水素を生成することを見出した。

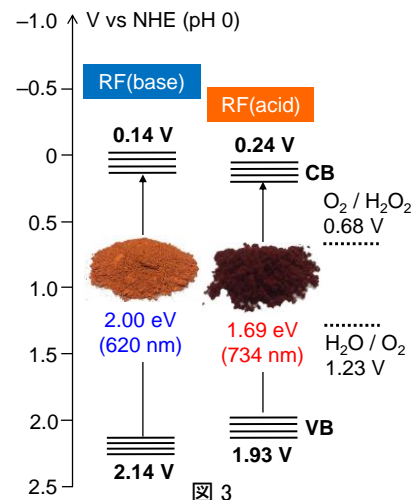


図 3

また、酸触媒(シュウ酸)存在下での水熱処理により合成した RF(acid)触媒は、図 3 のように 700 nm 以上の近赤外光を吸収し、RF(base)触媒を上回る 0.83%の変換効率で過酸化水素を生成することを見出した。この高活性は樹脂の生成過程による。塩基触媒では付加反応により架橋が進むため、一旦ジメチルエーテルがリンカーとなる。続く熱分解によるメチレン生成、脱水素によるキノイド生成により樹脂が生成するが、熱分解により骨格が歪みランダムな構造となる。一方、酸触媒では縮合反応により架橋するため、メチレンが最初からリンカーとなる。そのため、熱分解の過程は入らず、リジッドな構造となる。その結果、強い  $\pi$  スタッキングと  $\pi$  共役伸長により、バンドギャップの低下(長波長吸収)と高導電性が発現する。これが高活性の要因であることを種々の分析により明らかにした。上述の内容について国内および国際特許出願を行った。

また、レゾルシノールにドナー性・アクセプター性の異なるフェノール誘導体(5~10%)を混合してRF(acid)触媒を合成すると、活性が向上することを見出した。特に、フェノールを5%混合した場合には、1.12%の変換効率で過酸化水素を生成した。この効率は、人工光合成(水分解)反応としては最大効率(1.1%)を示す、堂免らの開発したRuO<sub>x</sub>/BiVO<sub>4</sub>:Mo-Au-SrTiO<sub>3</sub>:La,Rh/Ru-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>光触媒パネル(Wang, Q., Domen, K. et al. *Nat. Mater.* **15**, 611 (2016))に匹敵する効率である。フェノール由来のキノイドはレゾルシノール由来のキノイドに比べ強いアクセプター性をもつ。そのため、より強い電荷移動状態が形成され高導電性を示すと考えられる。

RF光触媒はn型半導体であるため、電子がメインキャリアとなる。それゆえ、電子ドナーとなるドーパントを添加(n型ドーピング)してキャリア濃度を増加させ、導電性を向上させる方法を導入した。レゾルシノール、ホルムアルデヒド、酸触媒、ならびにドーパントを含む水を水熱

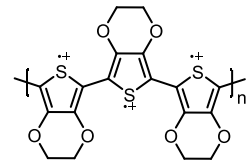


図4 PEDOT

処理してRF(acid)触媒を合成した。導電性有機高分子であるポリチオフェンがn型ドーパントとして機能することを見出し、大幅に導電性を向上させることを明らかにした。中でも、太陽電池におけるホール輸送層として近年注目を集めているPEDOT [= poly(3,4-ethylenedioxythiophene)] (図4)を加えて合成した樹脂は、1.17%の変換効率で過酸化水素を生成させた。

RF光触媒によるO<sub>2</sub>の二電子還元選択性は30%であり、活性向上には選択性を向上させる必要がある。そのため、炭素粒子をRF樹脂と複合する方法を導入した。市販の活性炭粉末(100μm)、レゾルシノール、ホルムアルデヒド、酸触媒を含む水を水熱処理する方法により複合化した。活性炭0.5%を含むRF(acid)触媒では、O<sub>2</sub>の二電子還元選択性は42%まで向上し、1.20%の変換効率で過酸化水素を生成することを見出した。樹脂上で生成した励起電子が炭素粒子上へ移動することによる電荷分離と、炭素粒子上でのO<sub>2</sub>の選択的な二電子還元により高い変換効率を実現されることを明らかにした。

目標とする変換効率2%の達成はできていないが、1%を超える変換効率で過酸化水素を合成するメタルフリー光触媒の開発が可能であることを示した。本研究成果は、過酸化水素製造が有力な人工光合成反応となることを実証した成果と言える。

### 3. 今後の展開

本研究では、RF樹脂光触媒が太陽エネルギー変換効率0.8%で過酸化水素を生成させることを明らかにした。さらに、①フェノール誘導体の導入、②ポリチオフェンのドーピング、あるいは③炭素担持により、非光電極系では最高効率となる1.2%の変換効率を達成できることを見出した。今後は①②③の各項目に対してさらなる検討を重ね、バイオマスの変換効率(2%)に比肩する効率の達成を目指す。

①に関しては、加えるフェノール誘導体の官能基の種類や位置、ならびに導入量と触媒活性の関係をまとめる。導入された誘導体の存在状態を固体NMR測定に図り明らかにするほか、導電性の変化、バンド位置の変化を電気化学測定によりクリアにする。これらの検討に基づき、フェノール誘導体の導入効果を明らかにするとともに高導電性RF光触媒を開発する。

②に関しては、種々のポリチオフェンのドーピングを試みることにより、活性変化と導電性の変化を明らかにする。この際、ポリチオフェンの分子量やドーピング量、樹脂内部での存在状態が重



要なファクターとなる。これらのファクターをクリアにするとともに、上述①のフェノール誘導体の導入、②n型ドーピングを同時に行うことにより、高導電性 RF 樹脂光触媒を完成させる。

③に関しては、微小な炭素粒子を樹脂上へ強く接着させる新たな方法を導入する。炭素の加熱真空蒸着により、 $\sim 0.5\mu\text{m}$  程度の炭素粒子を樹脂 ( $3\sim 5\mu\text{m}$ ) 上へ均一にかつ強く接着させる。炭素粒子のサイズはフェルミレベルに大きく影響する。そのため、RF 樹脂光触媒の伝導帯下端 ( $0.24\text{V}$  vs NHE) からの電子移動と  $\text{O}_2$  還元 ( $0.68\text{V}$ ) を速やかに進める中間位置にフェルミレベルを調節する必要がある。これらのファクターに留意し、 $\text{O}_2$  の二電子還元選択性を向上させるための炭素担持法と、サイズならびに担持量の効果を明らかにする。

最終的には、上述①②③の方法を複合し、高導電性と高い  $\text{O}_2$  二電子還元選択性を有する RF 触媒を開発する。これらの研究を通して、変換効率 2% を達成する過酸化水素合成触媒の設計方法とその活性向上のための方法論をまとめるとともに、新たな人工光合成光触媒としての機能と可能性を総括する。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

(研究者)

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> および RF 樹脂を基盤とする光触媒開発を進め、太陽エネルギー変換効率 1.2% で過酸化水素を製造できることを明らかにした。研究期間の中では目的とする変換効率 2% は達成できていないが、この効率は粉末光触媒による人工光合成反応の中では最高効率である。本 RF 触媒はメタルフリーであるほか、触媒調製のための原料製造ライン(レゾルシノール、ホルムアルデヒド)はすでに確立しているため、極めて安価な触媒合成が可能である。それゆえ本研究の成果は、安価な触媒を用いる人工光合成反応が有力な過酸化水素製造法となることを実証した成果と言え、社会的に大きなインパクトを与えるはずである。また、RF 樹脂が光触媒として機能することを見出した成果は、可視光応答型有機半導体光触媒の開発と高活性化に向けた新たな方法論を導くと考えられ、材料化学分野へ幅広く波及するはずである。さらに、酸触媒を用いる高活性 RF 樹脂光触媒の開発、フェノール誘導体の導入やポリチオフェンの導入による導電性の向上、炭素粒子の担持による過酸化水素生成の選択率の向上など、本研究で示した新たな触媒設計指針は、メタルフリー光触媒の設計と機能発現に向けた新しい戦略を生み出すと考えられるはずであり、学術的にも大きなインパクトを与えるはずである。上述のように、2% を超える変換効率で過酸化水素を製造できるようになれば、バイオマスを超える変換効率を達成することが可能となる。そうなれば、人工光合成を有力なエネルギー製造技術として考える新たなステージが開かれるほか、過酸化水素のエネルギーキャリアとしての実現可能性も引き上げることが可能と考えられる。そのため、今後も引き続き精力的な研究を進める予定である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

過酸化水素を光触媒反応により水と  $\text{O}_2$  から製造する方法として、励起電子による  $\text{O}_2$  の二電子還元 ( $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ) を検討した。本研究では当初、グラファイト状窒化炭素

( $g-C_3N_4$ )が  $O_2$  を選択的に二電子還元する特性を見出し、触媒設計による光触媒活性の向上を進めた。 $g-C_3N_4$  自体は水の酸化に対して低活性であったため、電子受容性のピロメリト酸ジイミド(PDI)などの芳香族イミド種のドーピングにより、高い効率で過酸化水素が生成することを示した。また、還元型酸化グラフェン(rGO)と窒化ホウ素(BN)の複合により、励起電子および正孔を、それぞれrGO およびBNへ移動させて電荷分離を向上させ  $g-C_3N_4$ /PDI-rGO-BN触媒とすることによって、粉末光触媒反応における最高効率(0.27%)を達成した。このように、触媒の改良によって次々に光触媒反応による過酸化水素合成の活性並びに効率を向上させた成果は注目される。さらに、目標とする 2%の変換効率の達成に向け、レゾルシノールーホルムアルデヒド(RF)樹脂を、酸触媒(シュウ酸)存在下で合成した触媒では、バンドギャップの低下(長波長吸収)と高導電性の発現により、0.83%の変換効率で過酸化水素を生成させた。この樹脂触媒はこれまでに用いられたことのない新規な材料であり、光触媒活性の発見は注目される。さらに、炭素粒子とRF樹脂の複合により $O_2$ の二電子還元選択性を向上させ、1.20%の極めて高い変換効率で過酸化水素を生成できることを明らかにした。上述のように目標とする変換効率 2%に向かって着実に光触媒性能は向上しており、1%を超える変換効率で過酸化水素を合成するメタルフリー光触媒の開発が可能であることを明らかにした。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Yasuhiro Shiraishi, Shunsuke Kanazawa, Yusuke Kofuji, Hirokatsu Sakamoto, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, and Takayuki Hirai, Sunlight-Driven Hydrogen Peroxide Production from Water and Molecular Oxygen by Metal-Free Photocatalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53(49)*, 13454–13459.
2. Yusuke Kofuji, Yuki Isobe, Yasuhiro Shiraishi, Hirokatsu Sakamoto, Shunsuke Tanaka, Satoshi Ichikawa, and Takayuki Hirai, Carbon Nitride-Aromatic Diimide-Graphene Nanohybrids: Metal-Free Photocatalysts for Solar-to-Hydrogen Peroxide Energy Conversion with 0.2% Efficiency, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138(31)*, 10019–10025.
3. Yusuke Kofuji, Satoshi Ohkita, Yasuhiro Shiraishi, Hirokatsu Sakamoto, Shunsuke Tanaka, Satoshi Ichikawa, and Takayuki Hirai, Graphitic Carbon Nitride Doped with Biphenyl Diimide: Efficient Photocatalyst for Hydrogen Peroxide Production from Water and Molecular Oxygen by Sunlight, *ACS Catal.*, **2016**, *6(10)*, 7021–7029.
4. Yusuke Kofuji, Satoshi Ohkita, Yasuhiro Shiraishi, Hirokatsu Sakamoto, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, and Takayuki Hirai, Mellitic Triimide-Doped Carbon Nitride as Sunlight-Driven Photocatalysts for Hydrogen Peroxide Production, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, *5(8)*, 6478–6485.
5. Hiroaki Hirakawa, Masaki Hashimoto, Yasuhiro Shiraishi, and Takayuki Hirai, Photocatalytic Conversion of Nitrogen to Ammonia with Water on Surface Oxygen Vacancies of Titanium Dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *39(31)*, 10929–10936.

6. Yusuke Kofuji, Yuki Isobe, Yasuhiro Shiraishi, Hirokatsu Sakamoto, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, and Takayuki Hirai, Hydrogen Peroxide Production on Carbon Nitride–Boron Nitride–Reduced Graphene Oxide Hybrid Photocatalyst under Visible Light, *ChemCatChem*, in press.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【学会発表】

1. 招待講演

白石康浩、可視光応答型層状光触媒による水と酸素からの過酸化水素合成、日本化学会第 95 春季年会、千葉、2015/4/26

2. 招待講演

Yasuhiro Shiraishi, Sunlight-Driven Hydrogen Peroxide Production from Water and Molecular Oxygen by Carbon Nitride-Based Photocatalysts, The 26th IUPAC Symposium on Photochemistry, Osaka, 2016/4/5

3. 招待講演

白石康浩、太陽光により水と酸素から過酸化水素を製造する光触媒、第 37 回触媒学会若手会「夏の研修会」、静岡、2016/8/3

4. 招待講演

白石康浩、太陽光により水と酸素から過酸化水素を合成する光触媒の開拓、第 118 回触媒討論会、岩手、2016/9/21

【受賞】

1.

平川裕章、白石康浩、平井隆之、二酸化チタン光触媒の酸素欠陥を反応サイトとする水と窒素からのアンモニア合成、第 118 回触媒討論会学生ポスター発表賞、岩手、2016/9/23