

CO₂資源化用の光触媒開発が活発化

◆ 貴金属・希少金属を用いない固体光触媒の開発を加速

2022年9月2日、東京工業大学の前田和彦教授、関西学院大学の田中大輔教授らの研究グループは、鉛-硫黄結合を有する配位高分子からなり、可視光応答型で、貴金属や希少金属を用いない固体光触媒を開発し、従来にない高効率でCO₂からギ酸への変換を行うことに成功したことを発表した。

鉛ベースの配位高分子（CP）
 $[Pb(tdat^*)]_n$ (KGF-9と表記)は可視光を吸収し、光導電性ポリマーとして機能する（図.1）。田中教授らがKGF-9の構造・特性解析を既に実施済みで、水素を発生させる光触媒として駆動する性質を有していたことから、CO₂変換の光触媒の候補とした。

KGF-9は比表面積が0.7m²/gと配位高分子としては珍しく小さな値で、非多孔性だが、500nm程度までの可視光に反応して、CO₂をギ酸に高選択的かつ高効率に変換できる（図.2）。また、金属ナノ粒子や金属錯体などの助触媒を介さずにCO₂還元光触媒として作用する。

最適化した反応条件では、ギ酸の生成選択率99%以上、見かけの量子収率は2.6%（照射波長400nmでの値）に達した。この値は、単一成分で、かつ貴金属・希少金属を含まない光触媒の中で、現時点において世界最高値を記録している。

KGF-9によってCO₂をギ酸へ資源化する反応機構は今後解明の必要があるが、ナノ構造化して表面積を増加させることで光触媒活性が向上する可能性がある。

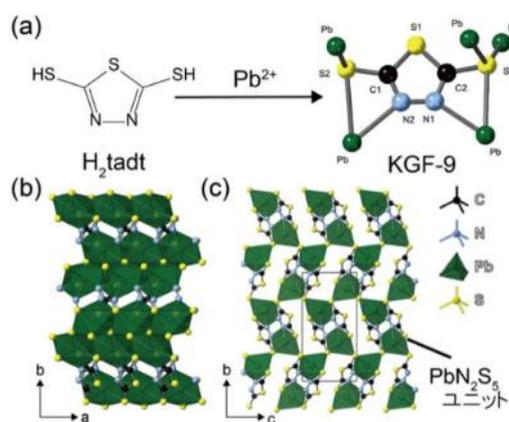


図.1 KGF-9配位高分子の構造図

出典：東京工業大学

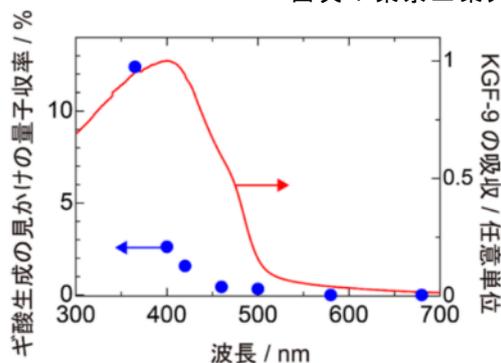


図.2 量子収率とKGF-9の吸収

出典：東京工業大学

* tdat;1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジチオール 分子式:C₂H₂N₂S₃ 分子量:150.25

◆CO₂資源化用光触媒の活性をエタノール処理で3.6倍に向上

22年8月2日、千葉大学大学院の糸井貴臣教授らの研究グループは、ポルフィリン光触媒を用いてCO₂をCOへ資源化する際、エタノール処理により活性が3.6倍に向上することを発表した。ポルフィリンは、葉緑素の成分として植物の光合成に関わるリング状有機分子で、CO₂を燃料や資源に変換する光触媒として、広範に研究が進められてきた。しかし、ポルフィリン触媒は数時間で活性が低下してしまうことが問題となっていた。本研究グループは、コバルトイオンをリング中心に内蔵するポルフィリン分子を酸化チタンと複合してCO₂光還元反応に用いると、COを生成することを見いだした。しかしながら、この光触媒でも反応試験9時間後に活性がそれまでの12%にまで下がった。そこで、1回目の光反応試験後、活性が低下した光触媒を回復するさまざまな処理をテストするなかで、40分の1気圧のエタノールガスに触れながら光照射するケースが、光触媒の活性を回復させ、さらにCOの生成量を3.6倍に向上させることを確認した。

つまり、1回目の反応で、コバルトイオン上に生じたヒドロキシ（OH）基が、この触媒の活性を12%にまで下げていたのだが、エタノールに触れることでOH基が取り去られる。さらにコバルト-ポルフィリン分子間の間隔を広げることでコバルトイオンにCO₂分子が触れやすくなり、ギ酸種を経て、COを生成する仕組みである。こうしたことが、光反応条件での分光追跡により解明された（図.3）。

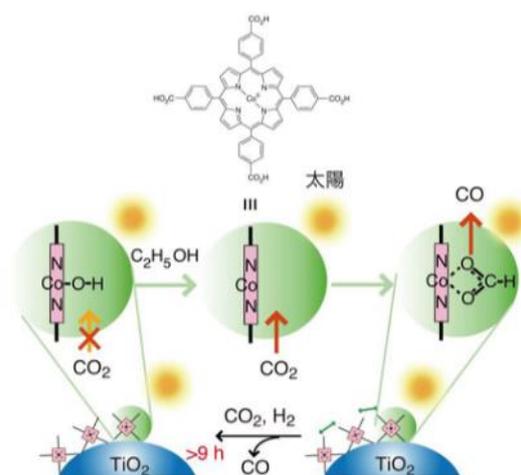


図.3 エタノールガスの活性化模式図

出典：千葉大学

ポルフィリンを用いた光触媒の活性回復、さらに活性向上の処理方法が判明したことはカーボンニュートラルの実現への大きな進歩である。COを直接資源化するためには別の触媒を用いてメタンやエチレンなどに変換することが必要であるが、[本研究グループが別途開発したニッケル-酸化ジルコニウム光触媒](#)と組み合わせるなどで、CO₂を持続可能に資源化することが可能になる。

カーボンニュートラル実現に向け、光触媒を特長とした資源化の社会実装が早期に実現することを期待する。

【成田誠】