

「研究テーマ名」 微領域の反応制御による過酸化水素生成用光触媒の活性化
 兵庫県立大学工学研究科化学分野 潘 振華

1 研究の背景と目的

液体である過酸化水素は、水素と近いエネルギー密度を持つため、次世代のグリーンエネルギーキャリアとしての利用が期待されている。粉末系光触媒による人工光合成反応は、過酸化水素を低コストかつ低環境負荷で生産する有望なプロセスとして注目されている。申請者はこれまでに、 C_3N_4 や $BiVO_4$ などの光触媒材料を用いて、太陽光による過酸化水素生成を実現してきた。特に、 $BiVO_4$ 粒子の結晶面を精密に制御し、各結晶面に選択的に助触媒を担持することで、太陽光エネルギー変換効率 0.7% を達成した (*Nat. Commun.*, 2022, 13, 1034; 13, 7783)。さらに、本光触媒は過酸化水素生成に伴う活性酸素種に対して高い耐久性を示し、安定な反応系の構築が可能である。

一方、過酸化水素生成は酸素還元反応 ($2H^+ + O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O_2$) を介して進行するが、水溶液中の酸素溶解度は低く (約 8 mg/L)、溶存酸素の拡散が律速要因となる。このため、光触媒表面への酸素供給が制限され、反応効率の向上が阻害されている。本研究では、この物質移動制約に着目し、酸素供給を制御する反応場設計を導入することで、過酸化水素生成の高効率化を目的とした。

2 研究方法・研究内容

前文で述べた通り、水溶液における酸素の溶解度が低いこと、生成効率および生成濃度を制限している。そこで、申請者は酸素吸着剤を反応溶液に加えることで、酸素の物質移動を促進し、過酸化水素生成活性を 2 倍以上向上させた (図 1a)。しかし、この結果は期待には十分応えておらず、さらなる高効率化が求められている。

問題の原因は、高濃度の酸素が還元界面における酸素の還元反応 ($2H_2O + O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$) を促進する一方で、酸化界面における水の酸化 ($H_2O + 2h^+ \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+$) を抑制すると考えられる (図 1b)。これを解決するため、酸素吸着剤を選択的に $BiVO_4$ の還元界面に担持し、局所的に高濃度な酸素を供給する酸素微領域を構築することを構想している (図 1c)。このアプローチの前期研究により、過酸化水素生成効率のさらなる向上が見られた (図 1a)。今後、合成および反応のパラメーターを最適化することで、より高い生成効率の達成が見込まれる。

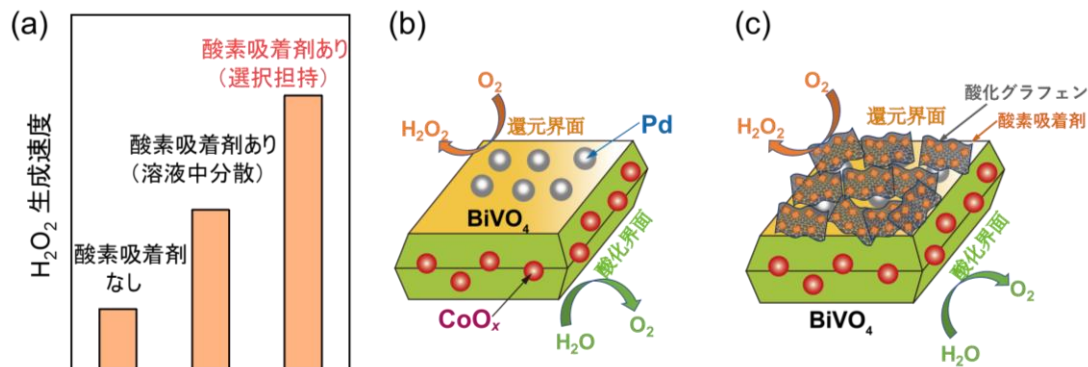


図1 (a) $BiVO_4$ (酸素吸着剤あり/なし)の過酸化水素生成活性；
 (b) $BiVO_4$ における過酸化水素生成反応；
 (c) 酸素吸着剤を還元界面に担持した $BiVO_4$ における過酸化水素生成

最初のステップでは、酸素吸着剤として「silicalite-1 zeolitic nanocrystals」を合成し、その酸素吸着性能を TG-DTA で評価する。次に、酸化グラフェンを酸素吸着剤の基材として使用し、静電気力を利用して「酸素吸着剤と酸化グラフェンの複合体」を BiVO_4 粒子の還元界面に選択的に付着させる。このプロセスは光励起電子による酸化グラフェンの還元反応を活用する。

その後、光触媒反応系の構造を SEM や TEM で観察し、光電子特性は過渡吸収分光法および電気化学的手法により解析する。最後に、懸濁液での過酸化水素生成反応を実施し、反応条件の最適化を行う。具体的には、酸素吸着剤と酸化グラフェンの最適比率や、光電気還元条件を調整し、過酸化水素生成効率を最大化するためのパラメーターを決定する。

3 研究成果

本研究では、過酸化水素光合成における本質的な律速要因である「酸素供給」と「電荷利用効率」の両立に着目し、還元サイト選択的な酸素微領域制御という新たな反応場設計を提案し、その有効性を実証した。従来の粉末系光触媒では、酸素還元反応 (ORR) と水の酸化反応 (OER) が同一粒子上で進行するため、酸素濃度を一様に高めると ORR は促進される一方で OER が抑制され、結果として全体反応の効率が制限されるという根本的な課題があった。本研究では、このトレードオフを解消するため、「反応サイトごとの酸素濃度の非対称制御」という概念を導入した。

まず、Mo ドープ BiVO_4 粒子を用い、結晶面依存的な電荷分離特性に基づいて、還元サイト (主に $\{010\}$ 面) と酸化サイト ($\{110\}$ 面) の空間分離を実現した。この構造に対し、酸素吸着能を有する silicalite-1 ゼオライトナノ結晶を「酸素ナノベッセル」として設計し、還元サイト近傍に選択的に配置することで、局所的に酸素濃度を高める「酸素微領域」を構築した。溶存酸素測定の結果、ゼオライト導入により水中の酸素濃度は通常条件 (約 $422 \mu\text{M}$) から最大 $774 \mu\text{M}$ まで増加し、さらに酸素の吸収速度も顕著に向上した。これにより、従来律速であった酸素供給過程が大きく改善されることが示された。

さらに、酸化グラフェン (GO) を用いた界面設計を導入し、ゼオライトナノベッセルとの複合体 (ZN@rGO) を形成した。この複合体は、光励起電子による GO の還元を利用することで、 BiVO_4 の還元サイトに選択的に固定化されることを見出した。還元されたグラフェン (rGO) は高い電気伝導性を有し、光生成電子を Pd 助触媒へ効率的に輸送する役割を担うとともに、ゼオライトによる酸素供給との相乗効果を発揮した (図 2)。XPS および UPS 解析の結果、rGO の導入により Pd の電子状態が調整され、過酸化水素生成に有利な Pd^0 種の割合が増加することが確認された。一方、ゼオライトは電子構造にはほとんど影響を与えず、主に酸素供給機能を担うことが明らかとなり、各構成要素の機能分担が明確化された。

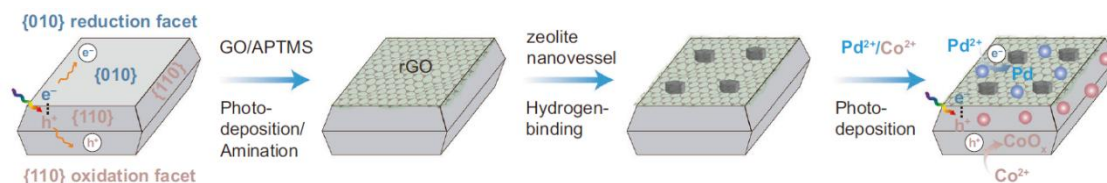


図 2 Pd/ZN@rGO/Mo:BiVO₄ 粒子の制作

光触媒性能評価の結果、最適化された $\text{Pd/ZN@rGO/Mo:BiVO}_4/\text{CoO}_x$ 系は、従来の $\text{Pd/Mo:BiVO}_4/\text{CoO}_x$ 系と比較して過酸化水素生成量が約 3.1 倍に向上した (図 3a)。さらに、太陽光照射条件下において太陽光-化学エネルギー変換効率 (STC) 1.05% を達成し (図 3b)、また 420 nm 単色光照射における見かけ量子収率 (AQY) は 15.9% に達した (図 3c)。これら

の値は、無機光触媒系における過酸化水素生成として最高水準であり、本手法の有効性を強く示している。また、過酸化水素生成の選択性は90%以上を維持しており、副反応である水素生成や過酸化水素分解が効果的に抑制されていることが確認された。

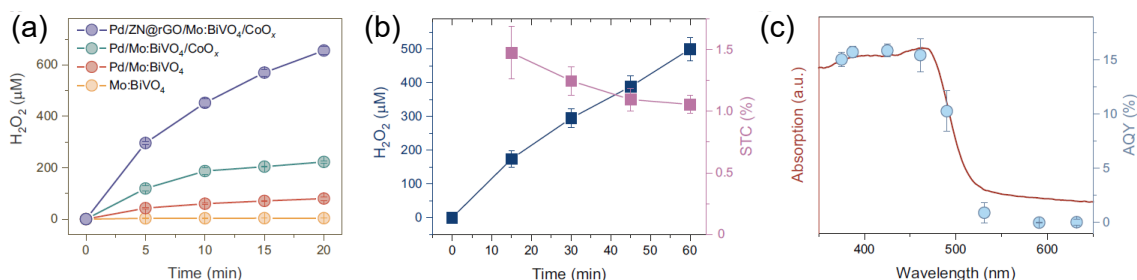


図 3 (a) 各種光触媒における過酸化水素生成活性の比較； (b) 模擬太陽光照射下における Pd/ZN@rGO/Mo:BiVO₄/CoO_x の過酸化水素生成挙動および太陽光エネルギー変換効率 (STC); (c) Pd/ZN@rGO/Mo:BiVO₄/CoO_x の光吸収スペクトルおよび波長依存の見かけ量子収率(AQY)。

反応機構の解明においては、過渡吸収分光測定により、電子の寿命延長および界面移動の高速化が確認され、酸素微領域の形成が電子利用効率を向上させていることが示された(図 4)。また、電気化学測定からは、酸素還元反応の過電圧低減および反応速度の向上が確認された。さらに、その場ラマン分光測定により、過酸化水素生成に関与する O-O 結合中間体の生成が直接観測され、局所酸素濃度の増加が反応経路の促進に寄与していることが明らかとなった。これらの結果は、本研究のアプローチが単なる材料改良ではなく、「反応場の設計」によって反応速度論そのものを制御していることを示している。

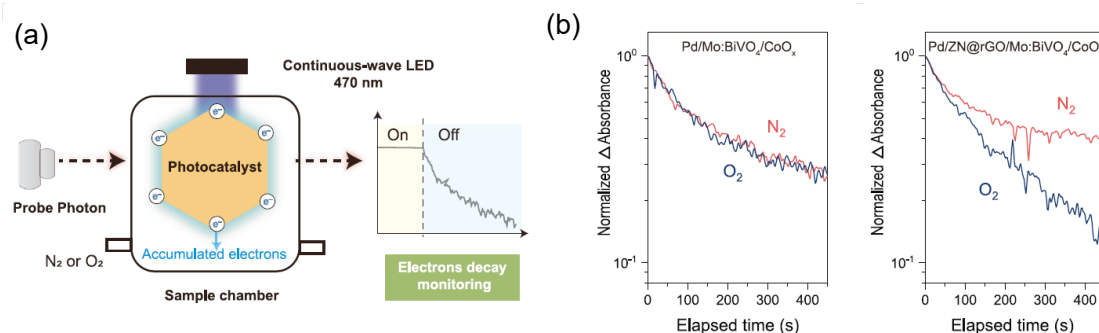


図 4 (a) 定常光照射機能を備えた光誘起吸収分光測定装置の模式図； (b) Pd/Mo:BiVO₄/CoO_x および Pd/ZN@rGO/Mo:BiVO₄/CoO_x における光生成電子の光誘起吸収スペクトル。

加えて、本光触媒系の実用性を検証するため、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 基板の上に固定化した光触媒シートを作製し、フロー型パネルリアクターに適用した (図 5)。その結果、屋外太陽光下においても安定した過酸化水素生成が可能であり、110 時間以上の連続運転において顕著な活性低下は観測されなかった。さらに、流速の制御により生成濃度を 35~310 μM の範囲で調整可能であり、連続生産プロセスへの適用可能性を実証した。

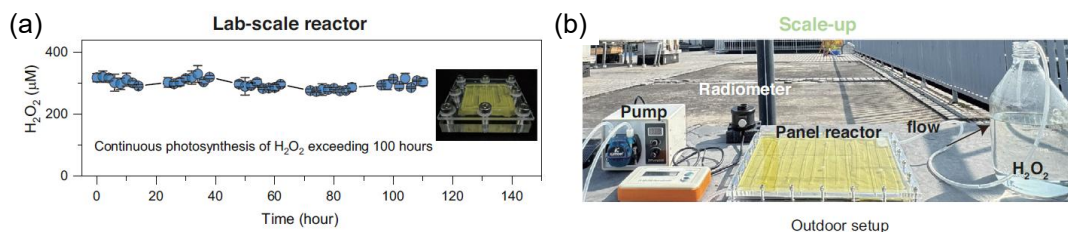


図 5 (a) 実験室スケールのフローリアクターにおける連続運転下での過酸化水素光合成の長時間安定性; (b) 自然太陽光下における屋外過酸化水素生成の様子。

以上の成果から、本研究は「微領域における反応制御」という新たな設計概念を確立し、光触媒反応における物質移動制約と反応選択性のトレードオフを同時に解決することに成功した。本手法は過酸化水素生成にとどまらず、水分解や CO_2 還元など他の人工光合成反応系にも適用可能であり、今後の光触媒研究における重要な指針を提供するものである。さらに、粉末系光触媒のスケールアップおよび実用デバイス化に向けた基盤技術としても大きな意義を有する。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究は、「持続可能な開発目標 (SDGs)」の達成に資する技術基盤を提供するものである。第一に、光触媒による人工光合成は、再生可能かつ豊富なエネルギー源である太陽光を利用するため、化石燃料への依存を低減し、二酸化炭素排出削減に貢献できる。第二に、本反応は常温・常圧付近の穏やかな条件で進行し、反応過程で二酸化炭素を排出せず、有害副生成物もほとんど生じないため、環境調和型のクリーンな化学プロセスとして有望である。

人工光合成の実現に向けたアプローチとしては、「太陽電池－電解法」、「光電極法」、「粉末系光触媒法」の三つが主流である。前二者は高効率を示す一方で、大面積化に伴うシート抵抗の増大や物質移動の制約、さらには高コスト・複雑なデバイス構造といった課題を抱えている。これに対し、粉末系光触媒法は材料合成が比較的簡便であり、低コストかつスケールアップが容易であるという利点を有する。

本研究で確立した「微領域における反応制御」は、粉末系光触媒の性能を飛躍的に向上させる新たな設計指針であり、実用的な過酸化水素製造プロセスの実現に向けた重要なステップとなる。また、本概念は水分解や二酸化炭素還元など他の人工光合成反応にも展開可能であり、広範なエネルギー・環境分野への波及効果が期待される。

本助成金による研究の発表論文

Pan Zhenhua (責任著者, 2/8), Nanoscale reduction-site-selective oxygen regulation for promoting hydrogen peroxide production, *Nature Communications*, 2026, 17, 269.