



半導体光触媒による可視光 水分解と CO₂ 還元

東北大学 吉野隼矢

持続可能な社会を実現するための手段として光触媒による人工光合成が注目されている。これは、「光触媒・太陽光・水」を用いて水や二酸化炭素を有用な資源へと変換する夢の科学技術である。本稿では、半導体光触媒による可視光水分解と CO₂ 還元について紹介する。

まず、人工光合成系を構築・評価するために重要なことは、光触媒反応では光生成した電子と正孔が対となって進行することである。例えば、トリエタノールアミンや亜硫酸イオンのような犠牲試薬(高いエネルギーをもつ電子供与剤)を酸化しながら、水や CO₂ を還元してもギブズエネルギー変化が負となるため、光エネルギー変換反応とはならず、人工光合成とは呼べない。つまり、水の酸化による酸素生成を伴って(水を電子源に用いて)目的の還元反応を起こすことが重要である。半導体光触媒粉末を用いた人工光合成系には、大きく分けて単一粒子型、Z スキーム型、光電極系の 3 つが存在する(図)。そして、太陽光有効利用の観点から、可視光を吸収する(E_g が狭い)材料を用いてこれらの反応系を構築することが

不可欠である。そのような背景から、筆者は、金属硫化物還元用光触媒と BiVO₄ 酸素生成光触媒を用いることで、可視光下での水分解と二酸化炭素還元を実現できる Z スキーム系と光電極系を開発してきた^{1,2)}。ここでのポイントは、還元生成物だけでなく、水の酸化による酸素も生成することである。また、このような反応系を構築することで、光腐食(自己酸化)してしまうという欠点を有する材料も人工光合成系へ適用することができる。これは、粉末懸濁系で可視光照射下における水を電子源とした CO₂ 還元を達成した初めての例である。しかし、CO₂ 還元に対する効果的な活性点が導入されていないため、CO₂ 還元の選択性に問題があった。これを解決するアプローチとして、上記の Z スキーム系をベースとした金属硫化物と二酸化炭素還元用錯体触媒のハイブリット化も検討されている。結果として、金属錯体-金属硫化物半導体を組み合わせることで、CO₂ 還元が優先的に進行するようになる。錯体触媒を用いた水溶液中の反応にもかかわらず、酸素を生成しながら選択的かつ安定に CO₂ を還元できることは特筆に値する³⁾。

可視光に応答する Z スキーム系および光電極系は多種多様に報告されているが、単一粒子で水分解と二酸化炭素還元活性を示す光触媒の開発はいまだ課題である。これを解決するためには、新規材料の探索、粒子形態と欠陥を制御できる合成法の確立、適切な活性点の導入が重要である。本技術がさらに発展すれば、化学の力でクリーンなエネルギー循環社会を構築することができる。そのような持続可能な社会の実現に貢献できるように尽力していきたい。

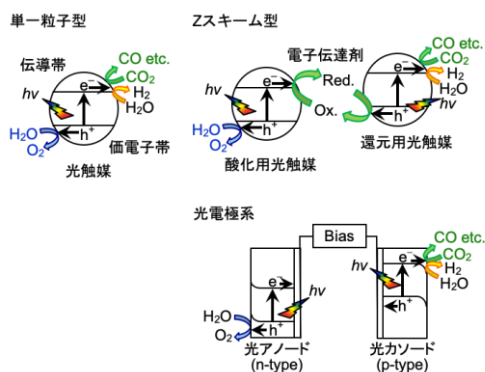


図 半導体光触媒を用いた水分解および水を電子源とした二酸化炭素還元

参考文献

- 1) S. Yoshino, A. Kudo *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2022** *55*, 966.
- 2) S. Yoshino, A. Kudo *et al.*, *JACS* **2022** *144*, 2323.
- 3) T. M. Suzuki, A. Kudo, T. Morikawa *et al.*, *Appl. Catal. B* **2022** *316*, 121600.