



光触媒反応の熱加速

近畿大学 古南 博

光触媒材料の反応活性が十分でない場合が多く、その高活性化が検討される。材料そのものの性能を引き上げるため、熔融塩法やソルボサーマル法を駆使して小欠陥材料やナノ結晶が合成されている。また、助触媒を担持して酸化あるいは還元過程の活性化エネルギーを低減することにより反応速度を大きくする。助触媒の担持は、光触媒反応の律速段階が酸化還元過程にあることを踏まえた対策で、律速過程に対し、活性化エネルギーが小さい別経路の提供することにより反応速度を増加させるという合理的な方法である。しかし、助触媒が副反応や逆反応を加速する場合は手詰まりとなる。ここでは、ごくわずかの加熱により光触媒反応を高速化（熱加速）する方法を紹介する。

アルキンの光触媒的水素化反応において、Cu/TiO₂が選択的に *cis* 型アルケンを生成する^[1]。パラジウム、鉛、キノリンを使用するリンドラー触媒とは異なり、この触媒系は触媒毒や添加物を全く使用しないため非常にグリーンであるが、反応速度が小さく、水素 (H₂) が副生するという課題があった。部分水素化は Cu 助触媒上で進行することは明らかで、その反応速度を大きくするために光触媒反応を室温より若干高めで行うと、期待通り、反応温度 60°C程度で非常に大きな反応速度と H₂生成の完全な抑制を達成した^[2]。当初、この成果を別の論文誌に投稿したがリジェクトされた。「光触媒反応は室温で進行することが魅力であるにも関わらず、なぜ、わざわざ温度を上げて実施する必要があるのか」がその理由であった。このコメント以降、光触媒反応の熱加速に精力的に取り組み、いくつかの興味深い結果を得た。

白金を助触媒として担持した TiO₂は 2-プロパノール水溶液を正孔捕捉剤兼溶媒とするフルオロベンゼン (FB) からベンゼン

(BZ) への還元的脱フッ素反応において優れた性能を示す^[3]。FBは Pt 上へ特異的に吸着し、また、他の官能基を有する芳香族や脂肪族など様々な有機フッ素化合物への高い基質拡張性を示す。わずかな温度上昇により、BZ生成量が劇的に増加するとともに、副反応である H₂生成が抑制された。アレニウスプロット解析により求められた脱フッ素反応のみかけの活性化エネルギー (E_a) および頻度因子 (A) の値が、H₂生成反応のそれらよりも大きかった。つまり、高温条件下では、脱フッ素反応の大きな E_a の影響が相対的に弱まり、大きな A の効果が反映された結果、脱フッ素反応が優位になる。

熱加速効果は助触媒を用いる反応系だけではなく、助触媒を使用しない場合も発現する。光触媒作用を活用し、O₂の 2 電子還元 (+0.68 V vs. NHE) による過酸化水素 (H₂O₂) 合成 (O₂ + 2e⁻ + 2H⁺ → H₂O₂) が精力的に研究されている。これまでの光触媒的 H₂O₂ 合成の基本戦略は各種半導体材料と金 (Au) 助触媒の組み合わせであった。これは Au が O₂の 2 電子還元サイトになるとともに、生成した H₂O₂の分解活性が低いという知見に基づいている。確かに室温付近では助触媒フリー光触媒の H₂O₂生成速度は非常に小さい。酸化タングステン (VI) (WO₃) の伝導帯準位 (+0.5 V vs NHE) は O₂の 1 電子還元電位より貴な位置にあるため、O₂の 2 電子還元が選択的に進行するため有望である。室温の H₂O₂生成速度は非常に小さいが反応温度を 60°Cに上昇させると生成速度は著しく大きくなり、2 時間後の濃度は約 28 mM に達する^[4]。本触媒系における H₂O₂生成の E_a は 64 kJ mol⁻¹と見積もられ、熱加速の効果が大きいことがわかる。最近、研究室で結果が芳しくないときは「反応温度を上げる」が常套手段となっている。

[1] *ChemCatChem*, **2016**, *8*, 2019.

[2] *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 19321.

[3] *ChemCatChem*, **2020**, *12*, 3298.

[4] *Chem. Commun.*, **2024**, *60*, 7017.