

経済性のある人工光合成のための水素および選択的有用化学品製造

(産総研・ゼロエミッション国際共同研究) ○佐山和弘

Hydrogen and selective production of valuable chemicals for economical artificial photosynthesis (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))
Kazuhiro Sayama

This presentation reviews the recent progresses on the oxidative production of various high-value-added chemicals using simple and inexpensive oxide semiconductor photoanodes for the technology associated with solar-to-chemical conversion processes. The photoelectrochemical production of oxidizing reagents can be highly economical and contribute to global warming by replacing the conventional processes. Various oxidizing reagents and useful chemicals, such as H_2O_2 , HClO , persulfates and organic compounds, can be produced photoelectrochemically with excellent faradaic efficiencies. These photoelectrochemical processes are key technologies enabling the expansion of solar energy utilization toward a sustainable and low-carbon society.

Keywords : Artificial photosynthesis; H_2 ; solar-to-chemical; photoelectrochemical production

経済合理性のある人工光合成技術として、湿式の空気焼成で調製でき、単位面積当たりのコストが低い酸化物系光電極による有用化学品製造の研究は近年盛んに検討されている。酸素発生以外のアップヒルの酸化反応は単発的に論文が報告されていたが、その報告例は非常に少なく、その意義は単に学術的な立場であった。我々は、太陽エネルギーで水素と同時に様々な酸化剤などの有用化学品を製造できる新規光電気化学システムの可能性を検討してきた。その研究の中での注目すべき成果 (HClO や H_2O_2 生成等) をいくつか報告する。

例えば、 HClO は漂白剤や消毒薬、上水道殺菌剤として広く使われている。最近では抗ウイルス作用も注目されている。世界中で膨大な量が利用され、電子当たりの価格や CO_2 排出係数が酸素に比べて格段に大きく、経済性や環境性のインパクトは非常に大きい。我々は $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ 光電極を用いて、 NaClO 生成の電流効率が約 80% になること、および反応初期においては 97% と非常に高いことを報告した。小さな分散システムでは、 O_2 還元と組み合わせれば非常にシンプルな自立システムが構築できる。このような光電極や光触媒技術を用いれば、将来的には外部電力無しで、 NaCl から NaClO を効率良く製造できる。また最近我々は海水電解の選択性が表面に担持する助触媒で制御できることを見いだした¹⁾。 NaCl 水溶液中の $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ 光電極上での助触媒修飾の検討を行ったところ、マンガン酸化物 (MnO_x) を担持すると特異的に幅広い条件下で HClO を生成せずに酸素のみ生成することが分かった。マンガン以外の金属元素を修飾した光電極を用いた場合には、 HClO と酸素が生成した。マンガンを修飾した光電極において HClO 生成が著しく抑制される挙動は、用いた NaCl 水溶液の pH や Cl^- 濃度、マンガン前駆体やマンガン酸化物の結晶構造の違い、異種元

素との複合 ($\text{Mn}/\text{Ca}=4$ のカルシウム複合など) によってもほとんど変化せず、マンガンは非常に広範な条件下で選択的に HClO 生成を抑制しながら酸素を発生できる非常に特異な元素であることを明らかにした。この挙動は多種多様な共存イオンを含む人工海水でも再現されることを確認した。今回の成果は海水や塩水を用いた太陽光水素製造技術の実用化に貢献するだけでなく、天然光合成の理解の深化にも貢献する可能性がある。天然光合成の酸素発生中心は、マンガンの酸化物集合体で構成されているが、マンガンという元素が使われる理由は不明であった。これまで、天然で Mn 以外の O_2 発生中心は見つかっておらず、 O_2 発生過電圧の低く賦存量の大きい他の元素 ($\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$ 等) が使われなかった理由は不明確であった。今回の光電極を用いた実験結果から、「生物にとって有害な HClO 生成を幅広い条件下で抑制できるというマンガンの特異的な性質が酸素発生中心の進化に関与している」という新たな仮説を提唱できた。殺菌性の高い HClO が生成しないという希有な特徴を持った MnOx は天然光合成にとって唯一の選択肢だったと推察できる。天然光合成と人工光合成研究の相互理解と融合が進むことで、革新的なシステム構築に寄与すると考えられ、この成果はまさにその本質的な異分野融合の好例と言える。

また、我々は光電気化学的な選択有機変換の研究にも注力している。KA オイルなどポリマー材料の酸化的な有機変換はシステム全体の経済性を大きく高める可能性がある。人工光合成研究は水素や CO_2 還元の研究にとどまらずに、様々な展開の可能性を秘めている。新しい言葉が生まれながら異分野融合が進んでいくと考えられる。これらの研究の動向についても紹介する。

1) AIST プレス (2020.10.9)。S. Okunaka, Y. Miseki K. Sayama, *iScience*, 23, 101540 (2020).