

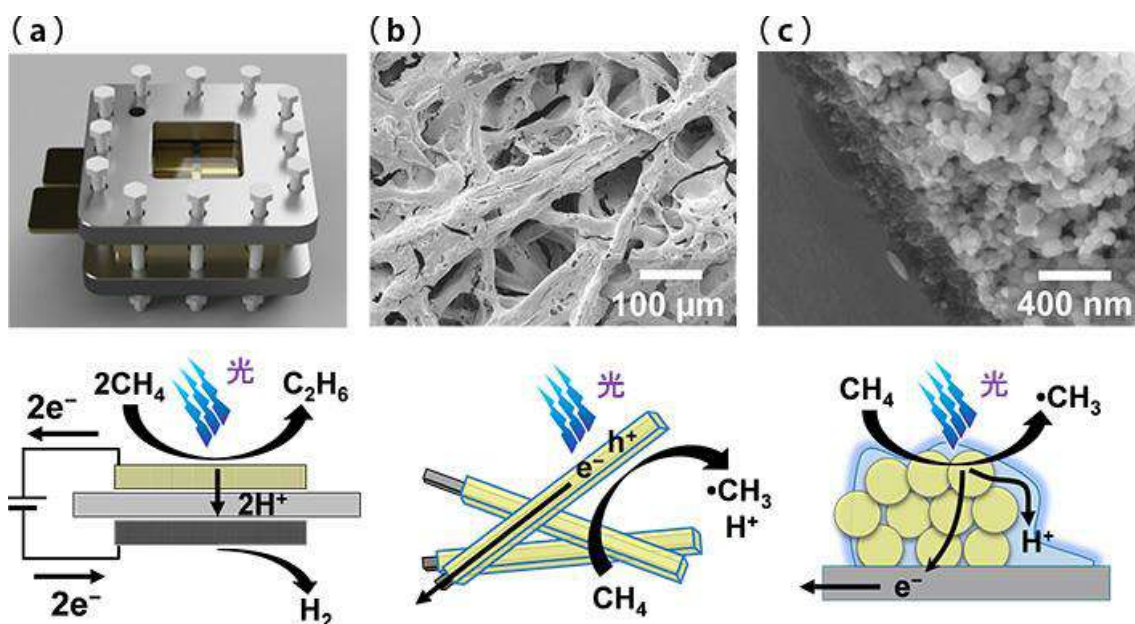
メタンをエタンと水素に変換する可視光反応プロセスを開発

JST 戦略的創造研究推進事業において、北九州市立大学 国際環境工学部の天野 史章 准教授らの研究グループは、室温においてエネルギーの低い可視光を利用してメタン (CH₄) を一段階でエタン (C₂H₆) と水素 (H₂) に変換できる新しい光電気化学反応プロセスを開発しました。

本研究成果は、2019 年 1 月 22 日 (米国東部時間) に米国科学誌「ACS Energy Letters」のオンライン版で公開されました。

北九州市立大学の天野准教授は、メタンを直接変換する新しい反応プロセスの開発を目的として、紫外光に比べて投入エネルギーが小さくなる可視光 (波長 400nm 以上) を利用しながら、高い量子効率を達成することを目指しました。バンドギャップが小さな酸化物半導体は可視光を吸収できますが、その多くは光誘起キャリアの再結合が早かったり、光励起電子の還元力が弱かったりするため光触媒作用を示しません。一方、外部から電場を印加する光電気化学反応であれば、バンドギャップが小さな酸化物半導体であっても、光誘起キャリアの再結合を抑制し、還元力を高められるため、可視光を利用した光触媒反応を駆動できます。このような光電気化学反応では、空間的に離れた電極上で酸化反応と還元反応が別々に進行するため、酸化生成物と還元生成物を膜分離することもできます。

これまでにメタンの活性化に光電気化学反応を応用した研究はほとんどありませんでした。また、光電気化学反応は一般的には電解質水溶液中で行われます。しかしながら、疎水性のメタン分子は水への溶解度が低いため、水溶液中では高い反応速度を期待できません。そこで、気相のメタン分子を直接活性化できる全固体型の光電気化学セル (図 a) の開発に取り組みました。電解質には室温付近で良好なイオン伝導性を示すプロトン交換膜を使用しました。さらに、膜方向へのイオン伝導性や反応物であるメタンの拡散性を妨げないよう多孔質化された構造の WO₃ ナノ粒子電極 (図 b) を開発しました。この多孔質構造のナノ粒子電極をプロトン伝導性の高分子薄膜で被覆したところ、反応ガス雰囲気下における光電気化学反応の量子効率が大幅に増加することを見いだしました。気相の光電気化学反応で律速段階となりうるプロトン共役電子移動が、気体と電解質と半導体が隣接する三相界面において促進されたためと考えられます (図 c)。



全固体型光電気化学セル ガス拡散性WO₃電極 光電気化学的な三相界面

(a) 可視光照射下でメタンをエタンと水素に変換するために全固体型光電気化学セルを開発した。

(b) 気体分子およびプロトンの拡散を促進するために金属繊維を担体とした多孔質のWO₃ ナノ粒子電極を調製し、プロトン伝導性の高分子薄膜でWO₃ ナノ粒子を被覆することによって、気相分子の活性化が可能となる。

(c) 気体と電解質と固体の三相の接触界面積が増大した結果、メタンからのプロトン共役電子移動が促進されたと考えられる。

WO₃ ナノ粒子電極にメタンを供給し青色の可視光（波長 450nm）を照射したところ、電圧 1.2V において量子効率 11%で光電流が発生しました。また、生成物の分析の結果、炭素基準の選択率 50%でエタンを生成しました。このことから、エネルギーの低い可視光を使ってもメタンのホモカップリング反応を誘起できることが実証されました。これは、可視光によって生成した正孔がメタンを一電子酸化し、生成したメチルラジカルのカップリングによってエタンを生成する反応機構を示唆しています。

また、対極では 100%の電流効率で水素が発生しました。メタン由来のプロトンがプロトン交換膜を経由して対極へと移動し、外部回路を経由した励起電子によって還元されていると考えられます。光電気化学反応を用いてメタンから水素を製造した世界初の報告例であるとともに、投入するエネルギーを小さくできる可視光でこれを達成していることから革新的な研究成果といえます（特許出願済み：特願 2018-011496）。

文 JST 客观日本编辑部

日文发布全文 <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20190123-3/index.html>