

次世代材料 黒リンの安全で高収率な溶液合成法を開発 ～夢の技術 人工光合成を加速～

大阪市立大学人工光合成研究センターの吉田 朋子副所長、小澤 晃代らのグループと堺化学工業株式会社は、共同で太陽光エネルギーを利用し、水から水素を生成する際の触媒として機能する黒リンを溶液法で高収率かつ簡便に合成する手法を開発しました。黒リンはリンの同素体の1つで、太陽光の可視光領域の大部分を吸収できる材料として注目を集めていますが、産業上必要となる大量合成が困難であるという課題を抱えていました。今回、安全で無害な赤リンを出発原料として、溶液法にて高収率で黒リンの合成に成功し、大量合成への途が拓かれました。

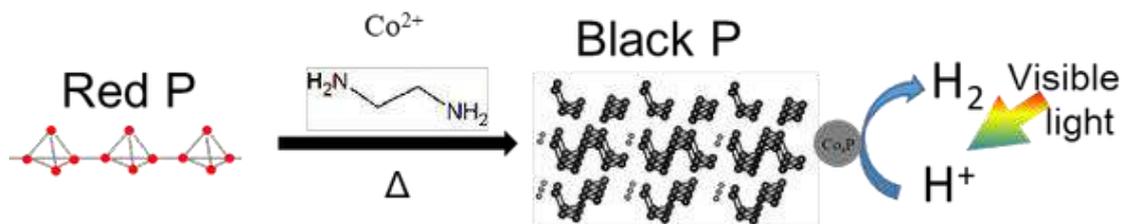
研究の背景

地球温暖化が深刻な社会問題となっており、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素を発生する石油や石炭などの化石燃料に代わる新たなエネルギー源として、水素が注目を集めています。これまで、太陽光エネルギーと水という身近なものを利用して光触媒上で水素を生成させる研究が活発に行われてきました。黒リンは、太陽光エネルギーの紫外光から近赤外光領域まで利用できる非常に有望な光触媒材料ですが、その合成方法は高温高压法や化学蒸着法などの合成手法が一般的で、安価に大量に合成することが難しい手法でした。

黒リンをより安価で大量に合成するために溶液法での合成が期待されており、最近になって高温または高压の溶媒を用いて固体を合成するソルボサーマル法という特殊な方法で白リンから黒リンが合成できると報告されています。しかし、白リンは猛毒であるため、安全で無害な赤リンから高収率で黒リンを得る方法の開発が必要でした。

研究の内容

当研究では、エチレンジアミンを溶媒に用いて、ソルボサーマル法で赤リンから黒リンを高収率で合成する手法を見出し、その反応メカニズムをさまざまな分光法を駆使して明らかにしました。赤リンはエチレンジアミン中に3価のリンとして溶解し、その後リンがある程度集まった0価のポリリンとなり、溶液中で積層して黒リンが形成されるという反応機構を明らかにしました。得られた試料では黒リンの含有率が非常に高く、従来の10%程度から約90%と収率を大きく改善することに成功しています。また得られた試料は助触媒を担持すると、メタノール水溶液から、可視光照射下で高い水素生成活性を示し、水分解の光触媒としても有望であることを実証しました。



赤リンからの黒リン合成と黒リン上での水素生成反応模式図

期待される効果

黒リンは黒鉛（グラファイト）のような層状化合物で、層の厚みによって吸収できる光の波長を変えることができるため、可視光から近赤外光まで利用できる二次元材料として期待が高まっています。しかし、合成方法が確立されていないため、産業分野での利用例はほとんど報告がありませんでした。本研究により、安全な赤リンから黒リンを高収率で得られ、黒リンを利用した光触媒研究がさらに加速することが期待されます。

また黒リンの単層膜（フォスフォレン）は、2010年のノーベル物理学賞で話題となった黒鉛の単層膜（グラフェン）の関連物質であり、優れた導電性を示し、グラフェンにはないバンドギャップを持つ半導体材料です。そのため、二次元トランジスターやセンサーなどの材料分野でも数多くの研究論文が報告されています。本研究の成果が、光触媒化学分野だけでなく電子材料分野でも応用展開されることが期待されます。

論文情報

論文タイトル Black phosphorus synthesized by solvothermal reaction from red phosphorus and its catalytic activity for water splitting.

雑誌 Journal of Materials Chemistry A

URL : <https://doi.org/10.1039/C9TA13441G>

日本語原文 <https://www.osaka-cu.ac.jp/ja/news/2019/200317>

文 JST 客観日本編集部