

光でメタノールから水素とホルムアルデヒドを取り出す

～最高の量子収率を示す分子性光触媒を開発～

学校法人 中央大学

概 要

中央大学理工学部応用化学科の脇坂聖憲 研究補助員（現東京工業大学）と張浩徹 教授、松本剛 助教、大学院博士前期課程の田中亮太らのグループは、室温での光照射による有機物からの電子・プロトン移動能を利用し、最高の量子収率で無水メタノールから水素と無水ホルムアルデヒドを生成する新しい有機光触媒と鉄錯体光触媒を見出しました。

近年、二次エネルギー^(注1)として期待されている水素をメタノール(CH₃OH)として貯蔵し、必要な時に取り出す方法が注目されています。水素吸蔵効率やエネルギー密度の観点からは、無水メタノールからの水素発生が理想的です。しかし、従来法では高温条件(100℃程度)と貴金属触媒が必要であるため、より温和な条件で水素を取り出す方法と、それを駆動する安価な触媒開発が望まれています。

一方、メタノールから水素を取り出すことで生じるホルムアルデヒドは、主要プラスチックの一つであるポリアセタール等の原料として需要が高い物質です。しかし、従来法では水を含むホルムアルデヒドが生成するため、脱水に多くのエネルギーが必要となりました。

そこで本研究グループは、光照射により触媒的に無水メタノールから水素と無水ホルムアルデヒドを発生する反応の設計に取り組みました。本研究では、アミノフェノールという安価な有機物を基本骨格に利用して、メタノールから水素と無水ホルムアルデヒドを室温で取り出せる新しい光触媒を見出しました。

本研究で見出した触媒により、今後有機骨格の構造と金属の種類を多様に変更することで、光触媒の活性や耐久性を制御したより優れたメタノール脱水素化光触媒の開発が期待できます。

【研究者】 張 浩徹 中央大学理工学部 教授(応用化学科)

【発表雑誌】 Nature Publishing Group, *Nature Communications*
DOI: 10.1038/ncomms12333

【研究内容】

【背景】

近年、水素を二次エネルギー^(注1)として用いるための研究開発が加速しています。その鍵は効率的な水素の貯蔵と取り出し方法の開発です。これまでに様々な方法が開発されてきましたが、水素をメタノール(CH₃OH)の状態での貯蔵し、必要な時に取り出す方法が注目されています。多くの有機化合物の中でもメタノールからは比較的低い温度で熱と触媒により水素を取り出すことができます(図1)。特に水素吸蔵効率の観点からは、水を含まない無水メタノールからの水素発生が理想的です。しかしながら従来の均一系触媒^(注2)を用いた無水メタノールからの水素発生では100℃程の高温と貴金属を触媒として利用するため、より温和な条件で水素を取り出す方法と、それを駆動する安価な触媒開発が望まれています。

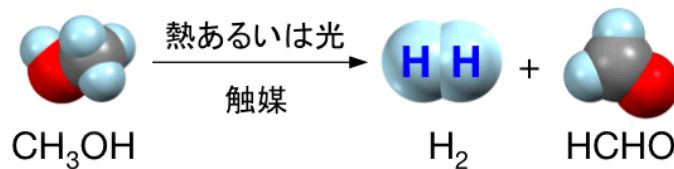


図1. メタノールから水素とホルムアルデヒドを生成する反応式

他方、メタノールから水素を取り出すことで生じるホルムアルデヒド (HCHO、図1) は、主要プラスチックの一つであるポリアセタール (POM, 世界市場 98 万トン (2014 年)) 等の原料です。熱安定性の高い POM を得るためには無水ホルムアルデヒドを製造する必要があります。しかし従来法では、水を含むホルムアルデヒドが生成するため脱水に多くのエネルギーが必要となっていました。従って、無水メタノールから水素と無水ホルムアルデヒドを温和な条件で生成出来れば、上述の二つの課題を同時に解決する糸口となります。

そこで本研究グループが注目したのが、「光」により触媒的に無水メタノールから水素と無水ホルムアルデヒドを発生する反応の設計です。光によるメタノールの脱水素は 1980 年代に斎藤泰和先生らにより貴金属光触媒を用いて研究されていましたが^[1]、その後三十年の間、触媒の活性を向上させる報告無く今日に至ります。本研究では、アミノフェノール (図2、3) という安価な有機物を基本骨格に利用して、メタノールから水素と無水ホルムアルデヒドを室温において高い効率で取り出せる新しい光触媒を見出しました。

【研究結果】

メタノールの酸化には電子(e⁻)とプロトン(H⁺)の移動が必須です。従来はこれを実行するために、銀等の貴金属触媒が用いられてきました。一方、我々が着目したのは、図2aに示すアミノフェノール (apH₂) という有機物です。この物質はその骨格を維持しながら電子とプロトンの授受が可能です (図3)。

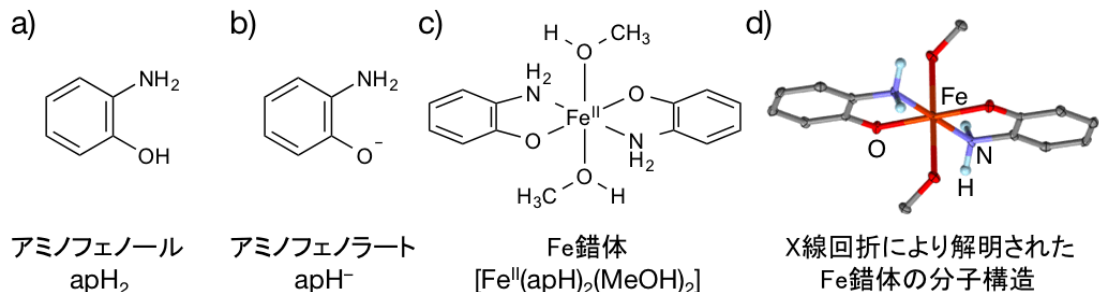


図2. 今回初めてメタノール脱水素活性が発見された分子性光触媒

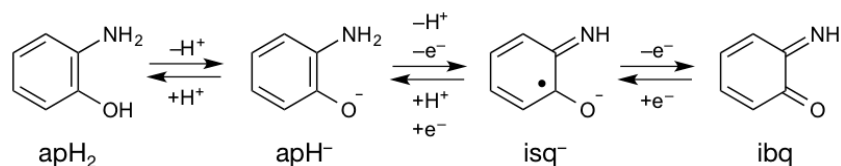


図3. 電子とプロトンの授受が可能なアミノフェノール

我々は、apH₂を脱水メタノールに溶かし、室温で 289 nm の紫外光を照射すると、無水メタノール溶液から水素が発生することを初めて発見しました (図4)。更に、apH₂のプロトンの一つ除いたアミノフェノラート (apH⁻, 図2b) が類似した水素発生を示す事も見出しました。興味深いことに、この水素発生と同時にメタノールの酸化生成物であるホルムアルデヒドが当量生成します。生成した水素とホルムアルデヒドの量から、apH₂やapH⁻が「有機光触媒」として働いていることが示されます。さらに、apH₂を塩基存在下で、Fe(II)イオンと結合させることで生じる Fe 錯体([Fe^{II}(apH)₂(CH₃OH)₂], 図2c, d) が、同様の反応を示す

「非貴金属錯体光触媒」であることも見出すことができました (図4)。これらの結果は光水素発生に必要なのが apH 骨格であることを示唆します。ここで重要なのはメタノールから水素とホルムアルデヒドを取り出す効率です。その効率は、入力した光子 (光子) (注3) の数と生成した水素の量から算出される「量子収率」(注4) で表されます。その値は apH₂、apH と [Fe^{II}(apH)₂(CH₃OH)₂] を用いた場合、それぞれ 2.9%、3.7% 及び 4.8% であり、従来の均一系脱水素化触媒の中で最高の量子収率を示すことを明らかにしました。

続いて我々は、メタノールから水素が発生していることを確認するために「同位体ラベリング実験」を行いました。水素原子(H, = 水素ラジカル(H[•]))の原子核は陽子一つから構成されますが、同位体ラベリング実験では陽子一つと中性子一つの原子核から構成される重水素原子(D)を用います。H と D をそれぞれ区別して分析することにより水素源を特定することが出来ます。重水素化されたメタノール (CD₃OH) を用いて同様の光照射実験を行ったところ、水素分子の一方に重水素を含む HD が選択的に発生することが判明しました。D 原子は CD₃OH にしか含まれないため、メタノールから水素が発生していることを証明出来ました。

最後に、水素発生機構に興味を持たれます。過去の知見から apH₂ が光照射により水素ラジカル(H[•], = 水素原子(H))を放出することが分かっていました [2]。そこで我々は、水素とホルムアルデヒドの発生が、水素ラジカルにより引き起こされていることを証明するために、水素ラジカルと反応する事が知られている 2-メチルプロパン-2-チオール (*t*-BuSH) を利用した水素ラジカルトラップ実験を行いました。その結果、*t*-BuSH と水素ラジカルの反応で生成するジスルフィド(*t*-Bu₂S₂)が検出され、水素ラジカルの生成が証明されました (図5)。

この様に、我々は単純な骨格を有する apH₂ や apH、および金属を複合化した [Fe^{II}(apH)₂(CH₃OH)₂] 錯体が室温でメタノールの光脱水素化触媒として機能することを初めて明らかにしました (図6)。更に興味深いことに、[Fe^{II}(apH)₂(CH₃OH)₂] のメタノール溶液では 350 nm 光照射によっても水素が発生することがわかり、apH を金属イオンと複合化することにより、より長波長の光を活用することが可能な、新しい光触媒プラットフォームになることを見出しました。

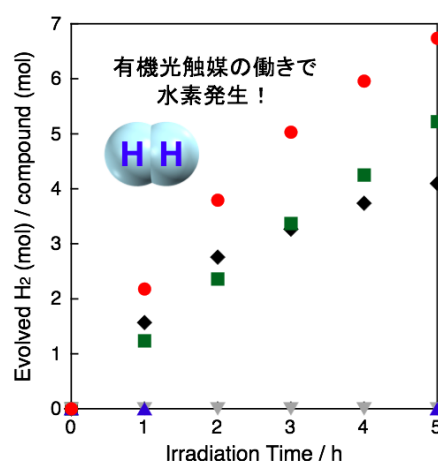


図4. 光触媒 (apH₂ (◆)、apH (■)、[Fe^{II}(apH)₂(CH₃OH)₂] (●) の働きで水素を発生することを発見。触媒なし(過塩素酸 Fe(II) (▲)、純粋なメタノール(▼))では水素を発生しない。

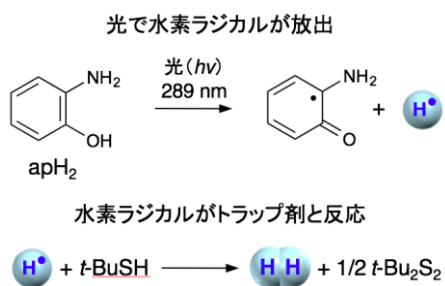


図5. 水素ラジカルトラップ実験により光で水素ラジカルを放出することを証明。

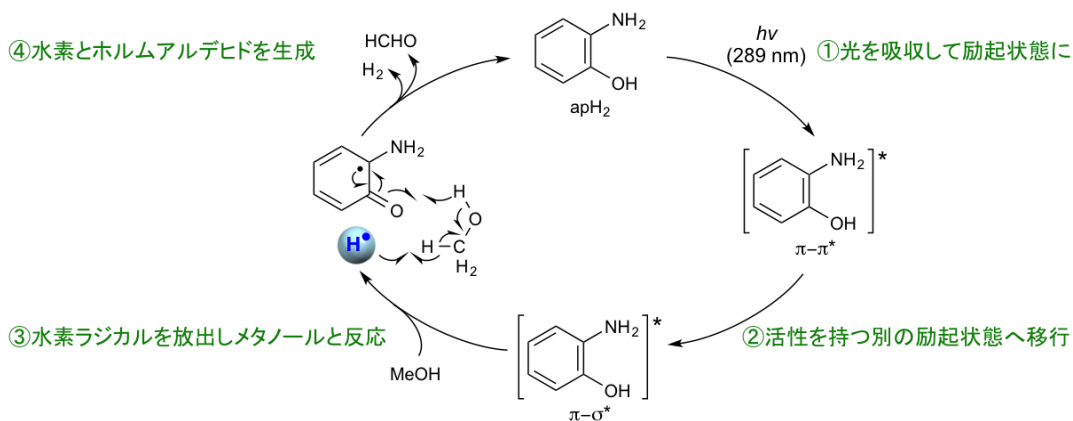


図6. apH₂ によるメタノールからの水素発生反応の推定メカニズム。①まず有機光触媒が光を吸収し励起状態 ($\pi-\pi^*$ 励起状態) になる。続いて、②別の励起状態 ($\pi-\sigma^*$ 励起状態) へ移行し水素ラジカルを放出する。③放出された水素ラジカルとメタノールが反応することにより、④水素とホルムアルデヒドを生成しながら始状態の apH₂ が再生し、触媒的に反応が進行すると考えられる。

【波及効果と今後の課題】

本研究グループにて開発された有機物および鉄錯体から成る光触媒を用いることにより、無水メタノールから室温で光化学的に水素と無水ホルムアルデヒドを取り出せることが分かりました。本研究で見出した触媒は、有機骨格の構造と金属の種類を多様に変更することで、光触媒の活性や耐久性を制御できると考えられ、より優れたメタノール脱水素化光触媒が開発されることが期待されます。

【謝辞】

この研究成果は、科学研究費補助金 (26620050, 15K17834)、日本学術振興会 (26-2494)、北海道大学創成研究機構、公益信託 ENEOS 水素基金、公益財団法人泉科学技術振興財団からの助成を受け行われました。この場を借りて感謝します。

【参考文献】

- [1] (a) Itagaki, H.; Saito, Y.; Shinoda, S. *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 209-220. (b) Shinoda, S.; Itagaki, H.; Saito, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 860-861. (c) Itagaki, H.; Shinoda, S.; Saito, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2291-2294. (d) Fujii, T.; Saito, Y. *J. Mol. Catal.* **1991**, *67*, 185-190. (e) Takahashi, T.; Shinoda, S.; Saito, Y. *J. Mol. Catal.* **1985**, *31*, 301-309. (f) Yamamoto, H.; Shinoda, S.; Saito, Y. *J. Mol. Catal.* **1985**, *30*, 259-266. (g) Nomura, K.; Saito, Y.; Shinda, S. *J. Mol. Catal.* **1989**, *50*, 303-313. (h) Makita, K.; Nomura, K.; Saito, Y. *J. Mol. Catal.* **1994**, *89*, 143-149.
- [2] (a) Capello, M. C.; Broquier, M.; Ishiuchi, S.-I.; Sohn, W. Y.; Fujii, M.; Dedonder-Lardeux, C.; Jovet, C.; Pino, G. A. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 2056-2062. (b) Roberts, G. M.; Williams, C. A.; Young, J. D.; Ullrich, S.; Paterson, M. J.; Stavros, V. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12578-12589.

【お問い合わせ先】

<研究に関すること>

張 浩徹 (チャン ホチョル)
中央大学理工学部 教授 (応用化学科)
TEL/FAX : 03-3817-1897/03-3817-1895
E-mail: chang@kc.chuo-u.ac.jp

<広報に関すること>

加藤 裕幹 (カトウ ユウキ)
中央大学 研究支援室
TEL/FAX : 03-3817-1603/03-3817-1677
E-mail: k-shien@tamajs.chuo-u.ac.jp

【用語解説】

(注1) 二次エネルギー：天然ガスや石油、石炭等の化石燃料や、原子力、水力等の自然から直接的に得られる一次エネルギーに対し、ガス、ガソリン、電気等、使用・運搬・貯蔵に適した形態に一次エネルギーを変換したエネルギーを二次エネルギーと呼ぶ。

(注2) 均一系触媒：分子性触媒 (有機触媒あるいは錯体触媒) とも呼ばれ、触媒が反応溶液に均一に溶けた状態で作用する触媒のことを示す。

(注3) フォトン (光子) : 光 (電磁波) は波としての性質と粒子としての性質を示す。フォトン は、光を一粒、二粒と数えられる粒子として捉えた場合の最小単位 (素粒子) である。

(注4) 量子収率：光触媒が吸収したフォトンのうち、光化学反応を進行させるのに寄与した割合を示す。量子収率の値が高い程、光を効率的に活用するため、優れた光触媒であると言える。