

速度論的アプローチに基づいた流通型光触媒反応系による水素製造

茨城大学大学院理工学研究科

長川 遥輝

1. はじめに

日本における廃棄物処理のうち、約 8 割が焼却に依存しており、リサイクルや再資源化の割合は 2 割未満にとどまっている。廃棄物の埋め立てや焼却による処理は、持続的なエネルギー・資源利用の観点で課題がある。

これに対して近年注目されている技術が、光触媒を用いた「光改質反応」である(図 1)。光触媒に太陽光を照射すると、酸化還元反応が進行する。光改質反応では、水を還元して水素を生成し、可燃性の廃棄物を酸化分解して有機酸やアルコール等の低分子に改質する。つまり太陽光のエネルギーによって、水素の製造と廃棄物の処理・資源化を同時に達成できる。焼却や外部電源を必要としないという特性から、家庭や農場、インフラの整っていない地域でも将来的に導入可能な潜在的利点を有する。

このような光改質反応の研究は、1980 年に川合らが報告したセルロースの光触媒分解に端を発する。川合らは、助触媒を担持した酸化チタン(TiO_2)光触媒を用い、セルロースを水中で分解しつつ水素を生成することに成功し、光触媒による有機資源の資源化という新たな研究分野を切り拓いた¹⁾。しかし TiO_2 はバンドギャップが大きく、太陽光のわずか約 5% を占める紫外光にしか応答しないため、より広い波長域に対応可能な可視光応答型光触媒の開発が強く求められてきた。さらに、バイオマスの中でも、リグニンを含むリグノセルロースや、ポリオレフィン等の非極性ポリマーといった難分解性有機物は、生物学的・熱化学的改質が困難であり、光触媒を用いた改質も長年の課題とされていた。これに対し近年では、触媒材料および反応システムの高度化により、可視光応答性光触媒を用いたリグノセルロースの分解^{2,3)}および非極性ポリマーの分解⁴⁾も報告されはじめており、光改質技術はさらなる実用化に向けて進展を見せている。

2. 光改質反応の課題と研究目的

しかしながら、光改質反応に関する先行研究では、種々の基質に対する反応機構や、有用な中間生成物を選択的に得るための反応条件についての知見は乏しく、体系的な理解も未だ十分ではない。特に、廃棄物の過剰な酸化により目的生成物が過分解され、反応選択性が低

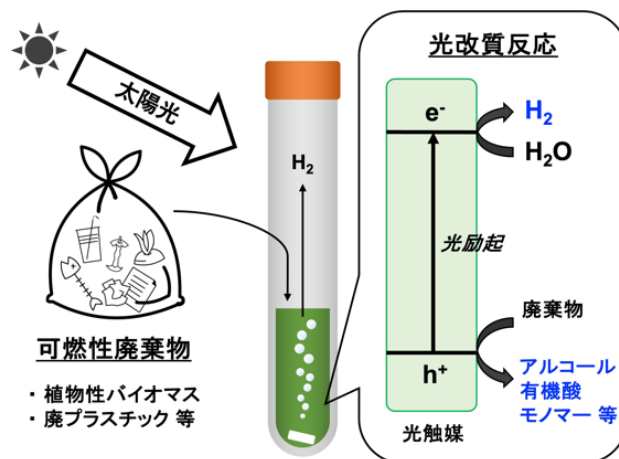


図 1. 光改質反応の概略図

下することは、依然として克服すべき重要な課題である。こうした過分解が進行すると、最終的には熱力学的に最も安定な生成物である二酸化炭素へと分解されてしまう。

本研究では、生分解性プラスチックであるポリ乳酸（PLA）を基質に用いた光改質反応において、反応の選択性と分解効率の両立を目指し、速度論的アプローチに基づいた光触媒材料および反応システムの設計を行った。さらに、環境負荷の低い可視光応答性材料の開発にも取り組み、廃棄物資源化技術の高効率化と実用化に向けた基礎的知見の蓄積を目指した。

3. 生分解性プラスチックの光改質反応の検討

市販の粒状ポリ乳酸（PLA）を粉砕、分散し、モデル廃棄物として用いた。光触媒としては、白金（Pt）助触媒を担持した TiO_2 および硫化カドミウム（CdS）を使用した。 TiO_2 には市販の P25（Degussa 製）を、CdS には熔融塩中で加熱処理を行い高結晶化させたもの⁵⁾を用いた。反応は、試験管に PLA 粉末、光触媒粉

末、水酸化ナトリウム水溶液を加え、アルゴンガスで置換した後、紫外光 LED（385 nm）または疑似太陽光（AM1.5）を照射して行った。

PLA の光改質反応では、加水分解、光分解、光触媒反応を通じてポリマー鎖が開裂し、モノマーである乳酸が生成される。さらに乳酸は酸化的に分解され、ピルビン酸（PA）、酢酸（AA）、ギ酸（FA）などの有機酸やアセトアルデヒドを経て、最終的に炭酸に至る。Pt/ TiO_2 および Pt/CdS を用いた場合の生成物を比較したところ、還元反応により生成する水素、ならびに酸化反応により生成する主要な有機酸のいずれにおいても、Pt/CdS がより高い活性を示した（図 2）。さらに、酸化生成物の選択性に着目すると、Pt/CdS ではピルビン酸に対する選択性が特に高いことが明らかとなった（図 2）。この違いは、光触媒の酸化力および乳酸の吸着様式に起因すると考えられる。 TiO_2 は価電子帯上端の電位が CdS よりも低く、より高い酸化力を有する。また、先行研究では、乳酸の 2 つのヒドロキシル基が Ti 原子と架橋結合を形成することが報告されている⁶⁾。その結果、電子が TiO_2 表面に強く引き寄せられることで炭素-炭素結合の開裂による、脱炭酸反応が促進される。一方、CdS では、乳酸の負に帯電したカルボキシル基が、正に帯電した CdS 表面と静電的に相互作用すると考えられる⁶⁾。この吸着様式によりカルボキシル基が安定化され、炭素-炭素結合の開裂が抑制されることで、脱炭酸反応が抑えられ、ピルビン酸への選択的な酸化が進行すると推察される。

さらに、より実用的な反応系の構築を目指し、流通型のプロセスを想定して、反応液を反応容器から断続的に回収し、PLA の分解率および生成物濃度の経時変化を測定した（図 3）。また、実使用環境を考慮し、疑似太陽光を用いた条件で反応を実施した。その結果、PLA を 99% 以上分解しつつ、有機酸中の約 96% をピルビン酸として選択的に生成することに成功した。これにより、本手法が、持続可能な廃棄物資源化技術として高い実用性を有することが示された⁷⁾。

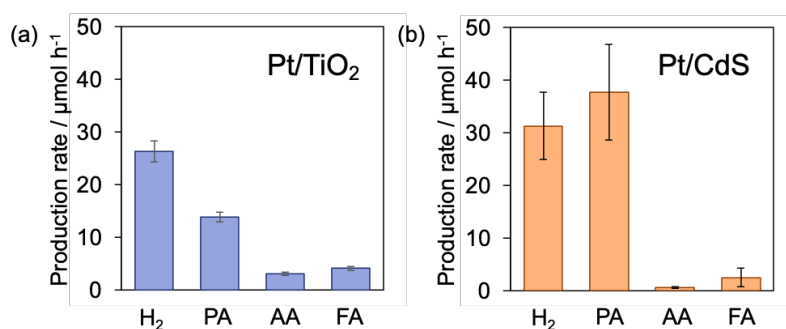


図 2. (a) Pt/ TiO_2 , (b) Pt/CdS を用いた PLA の光改質による生成物

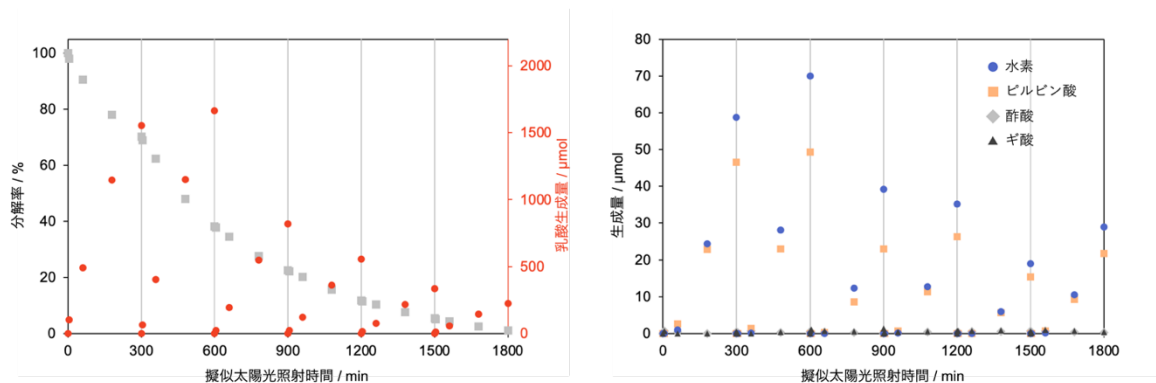


図 3. 擬似太陽光下における PLA の分解率および分解生成物の継時変化

4. 環境負荷を低減した可視光応答性光触媒の開発

前述のように、CdS は可視光応答性や選択的な光触媒反応に優れる一方で、カドミウムの毒性による環境負荷が大きな課題である。そこで本研究では、CdS に代わる材料として、広いバンドギャップを有する硫化亜鉛 (ZnS) をベースとし、銅 (Cu) およびインジウム (In) などの異種元素をドーピングすることで、可視光応答性を付与した新規光触媒材料の開発を試みた⁸⁾。

本研究では、大気中での溶融塩処理法⁵⁾を適用し、ドーピング型 ZnS ナノ粒子の高結晶化と構造転移の誘起を行った。熱処理温度を 600 °C に設定し、保持時間を制御することで、ZnS は zincblende 相から準安定な wurtzite 相へと転移することが確認された。さらに、保持時間を延長すると再び zincblende 相へと戻る傾向が見られ、これはナノスケールにおける結晶成長ダイナミクスに起因する新たな知見である。また、得られた試料において、Cu および In のドーピングによって形成された準位が ZnS のバンドギャップを縮小させ、可視光応答性を発現することを確認した。

さらに、合成した wurtzite 構造の Cu-In ドーピング ZnS 光触媒について、助触媒を担持しない単体粒子のまま、可視光照射下での水素生成活性を CdS 光触媒と比較した。その結果、ドーピング型 ZnS は従来の CdS を上回る外部量子収率を示した。この向上は、In ドーピングにより導入された準位が励起電子の捕捉サイトとして機能し、助触媒なしでも高効率な電荷分離を実現したことに関与すると考えられる。今後は、本材料を CdS に代わる可視光応答型光触媒として、光改質反応への応用を進める予定である。

9. まとめ

本研究では、生分解性プラスチックである PLA を基質とした光改質反応に対し、速度論的アプローチに基づいて、反応選択性と分解効率の両立を検討した。TiO₂ と CdS を用いた比較により、光触媒の酸化力および基質吸着様式の違いが生成物の選択性に影響することを示した。また、CdS の毒性を考慮し、Cu および In をドーピングした ZnS 光触媒を開発し、可視光応答性と水素生成活性を確認した。今後は、CdS の代替光触媒として、本材料の光改質反応への応用が期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。また、茨城大学研究設備共用センターならびに学生諸氏の協力のもと、本稿に示した研究課題を遂行することができました。本研究に関わった全ての方々に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) T. Kawai, T. Sakata, Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process, *Nature*, **1980**, 286, 474–476.
- 2) D. W. Wakerley, M. F. Kuehnel, K. L. Orchard, K. H. Ly, T. E. Rosser, E. Reisner, Solar-driven reforming of lignocellulose to H₂ with a CdS/CdO_x photocatalyst, *Nat. Energy*, **2017**, 2, 17021.
- 3) H. Nagakawa, M. Nagata, Photoreforming of lignocellulosic biomass into hydrogen under sunlight in the presence of thermally radiative CdS/SiC composite photocatalyst, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, 4, 1059–1062.
- 4) H. Nagakawa, M. Nagata, Photoreforming of organic waste into hydrogen using a thermally radiative CdO_x/CdS/SiC photocatalyst, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13, 47511–47519.
- 5) H. Nagakawa, T. Tatsuma, Highly crystalline wurtzite CdS prepared by a flux method and application to photocatalysis, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, 5, 14652–14657.
- 6) T. Awatani, K. D. Dobson, A. J. McQuillan, B. Ohtani, K. Uosaki, In situ infrared spectroscopic studies of adsorption of lactic acid and related compounds on the TiO₂ and CdS semiconductor photocatalyst surfaces from aqueous solutions, *Chem. Lett.*, **1998**, 27, 849–850.

発表論文

- 7) H. Aida, M. Morita, H. Fukumoto, Y. Kobayashi, H. Nagakawa, Enhanced degradation and selective photoreforming of polylactic acid via solar-driven photocatalytic reactions, *Submitted*.
- 8) T. Kawase, Y. Kobayashi, H. Nagakawa, Synthesis of metastable wurtzite Cu–In-doped ZnS photocatalysts via molten salt treatment, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2025**, *in press*, e202500252.