

太陽光を漏れなく活用して CO₂を燃料化する高性能光触媒開発

研究代表者 三重大学大学院工学研究科 准教授 西村 顕

1. 緒言

地球温暖化の主因である CO₂は産業革命以降増加の一途をたどり、世界平均濃度は2019年時点で 408 ppmV と、およそ 300 年で 120 ppmV 増加し、世界の平均気温も 2 °C程度上昇している。特に鉄鋼業界からの CO₂ 排出量が多く、国内の産業界では最多の約 15 % を占める。化石燃料の使用が CO₂ 増加の主因より、今後 CO₂ 排出量の低減でなく、CO₂ を化石燃料の代わりにエネルギー資源として利用する有効活用技術の開発が必須である。

現存 CO₂ の有効活用技術の一つとして、TiO₂ 光触媒による CO₂ の改質・エネルギー資源（燃料）化が挙げられる。CO₂, H₂O 共存下で TiO₂ に 387 nm 以下の波長の紫外光を照射すると、CO₂ が実験条件によって CO, CH₄, CH₃OH 等の燃料に改質される。TiO₂ による CO₂ の改質に関する研究は、レビュー論文によると、主に各種金属を担持した TiO₂ 粉末を CO₂ 溶存溶液もしくは CO₂ と水蒸気の混合気体中に導入し、紫外光照射系において国内外で多数行われているが、生成燃料濃度は 0.001~0.1 vol%程度である。生成物を燃料として利用するためには、濃度が可燃範囲の下限値（例；CO：12.5 vol%，CH₄：5.3 vol%）に達する必要がある、10~100 倍の性能向上が求められる。

このような TiO₂ 光触媒の CO₂ 改質性能向上のためのエッセンスとしては、図 1 に示す CO₂/H₂O 系の反応スキームより、(i) 光触媒反応で生成され、以降の酸化・還元反応のト

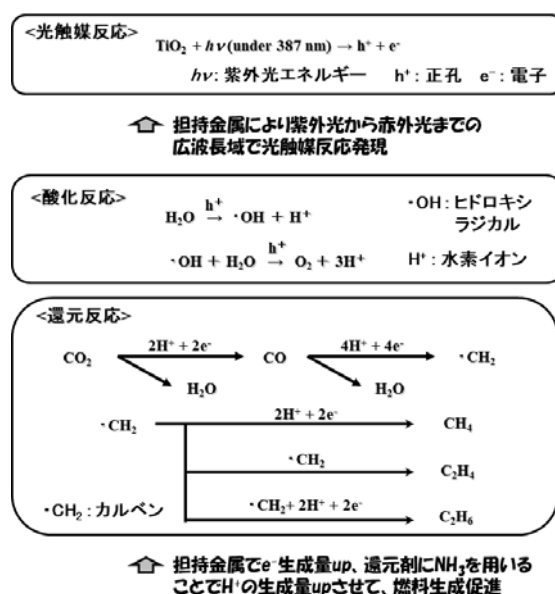


図 1 TiO₂ 光触媒による CO₂ 改質反応スキームと CO₂ 改質性能向上のためのアイデア

リガーになる正孔と電子の生成量を増やすこと, (ii) 光触媒反応で生成した正孔と電子はすぐに再結合して反応活性を失うため, それを防止すること, (iii) CO_2 から CO や CH_4 といった燃料種を生成する還元反応に必要な H^+ の供給量を増やすこと, が考えられる.

(i) の対策については, 入射光エネルギーの吸収量増加が挙げられる. 本研究では, 入射光エネルギーの吸収量を飛躍的に増加させる工夫として, 可視光および赤外光を吸収する材料としてリンに着目する. リンの中でも黒リンについては, 赤外光の吸収波長特性を有することが報告されているものの, CO_2 改質に用いた検討例はこれまでに国内外で報告されていない. (iii) については, 1 モル当たりの H^+ 供給量が H_2O より多い NH_3 を採用して, 解決を図る. 従来の CO_2 改質反応では 1 モル当たりの H^+ 供給量が 2 個の H_2O や H_2 を用いており, NH_3 を用いた検討例はこれまでに報告されていない.

本研究では, 赤リンから黒リンを製造する手法 (特許:「黒リンおよび黒リン炭素複合体の製造方法, 製造された黒リンおよび黒リン炭素複合体およびそれを含むリチウム二次電池とその使用方法」, 公開番号:特開 2009-184861) を参考にして黒リン作製を試みた. そして, ゴルゲル・ディップコーティング法で TiO_2 光触媒を基材 (網目状ガラス繊維) にコーティングする際に, TiO_2 ゴル溶液に黒リン粉末を混入させた. 作製した光触媒は SEM, EPMA ならびに XPS にて分析を行った. また, 石英ガラス窓を有する密閉反応容器内に作製光触媒を設置し, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系および CO_2/NH_3 系で CO_2 改質実験を行った. その際に, 光源としてキセノンランプを使用し, 紫外光を含む広波長域光 (200 nm~2000 nm) 照射条件, 可視光以上の波長域光 (400 nm~2000 nm) 照射条件, ならびに赤外光以上の波長域光 (800 nm~2000 nm) 照射条件で実験を行った. 生成燃料を FID ガスクロマトグラフおよびメタナイザー (GL サイエンス社製) で分析した.

2. 実験

2.1. 光触媒作製方法

黒リン担持 TiO_2 光触媒はゴルゲル・ディップコーティング法で作製した. 黒リンは粒子サイズ 75 μm の赤リンをボールミルで粉砕, 機械的合成して作製した. 黒リン粉末は TiO_2 ゴル液に 10 wt%混入し, 十分攪拌する. その後, 基材として直径 50 mm の網目状繊維 (日本無機性) をゴル液にディッピングし, 電気炉で 180 秒間 350 $^\circ\text{C}$ 焼成した.

2.2. 試料分析方法

本研究で作製した TiO_2 光触媒は SEM, EPMA (JEOL 製, JXA-8530F, 電圧値: 15.0 kV, 電流値: 3.0×10^{-8} A), XPS (ULVAC. PHI. Inc. 製, PHI Quantera SXM, Ar スパッタリング, ピットレート: 1.5 nm/min) で分析した.

2.3. CO_2 改質実験方法

図 2 に CO_2 改質実験装置を示す. 実験装置は改質器, キセノンランプ, ガスボンベ, マ

スフローコントローラー, バッファータンク, 配管から構成される. 改質器は, 内径 50 mm の円筒形状で, テフロン丸棒を台座としてその上に黒リン担持 TiO_2 光触媒コーティング網目状繊維が設置されている. 反応器上部には, 石英ガラスが埋め込まれており, キセノンランプ (185 nm~2000 nm の照射波長域) の照射光が取り込める構造になっている. また, 黒リン担持 TiO_2 光触媒の可視光応答性, および赤外光応答性を確認すべく, シャープカットフィルター (シグマ光機製) を用いて, 400 nm 未満の波長光をカットした可視光以上照射条件, および 800 nm 未満の波長光をカットした赤外光以上照射条件を全波長光照射条件 (185 nm~2000 nm) と共に CO_2 改質実験を実施した.

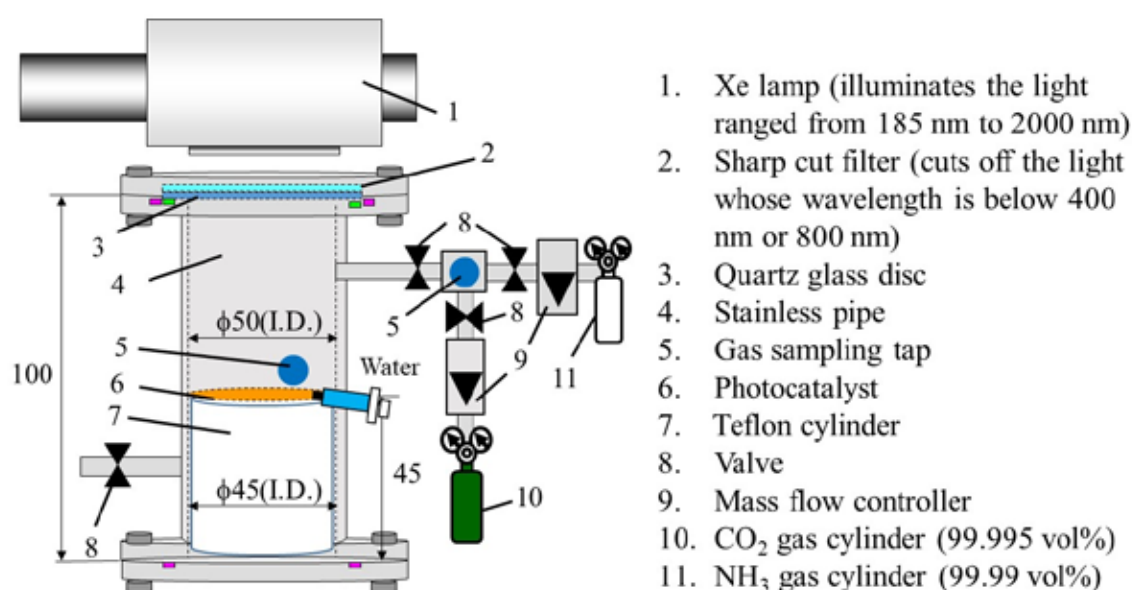


図2 CO_2 改質実験装置

$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系実験においては, 改質器を真空ポンプで真空引き後, CO_2 ガスボンベ (純度 99.995 vol%) より CO_2 を反応器内に充填し, その後シリンジで所定量の蒸留水を注入する. なお, 蒸留水はキセノンランプの発熱により, 30 分程度で水蒸気になる. $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系のモル比は, $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4$ と変化させてその影響を評価した. また, CO_2/NH_3 系実験においては, 改質器を真空ポンプで真空引き後, CO_2 ガスボンベ (純度 99.995 vol%) と NH_3 ガスボンベ (純度 99.99 vol%) から所定の流量比 (モル比) になるようにマスフローコントローラーで調整して, 反応器内に充填した. CO_2/NH_3 系のモル比は, $\text{CO}_2 : \text{NH}_3 = 1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 3 : 2, 3 : 8$ と変化させてその影響を評価した. キセノンランプは 8 時間照射し, 2 時間毎にガスサンプリングし, 生成物の濃度を FID ガスクロマトグラフとメタナイザー (いずれも GL サイエンス社製) で分析した. なお, 最小分解能はいずれも 1 ppmV である.

3. 結果と考察

3.1. 作製光触媒分析

参考データとして、図 3、4 に TiO_2 の EPMA、SEM データを示す。倍率は 1500 倍である。ここで、図 3 の左図は Si、右図は Ti の元素分析結果である。ここで、Si は網目状繊維が重量比 99.5 %以上の SiO_2 で構成されるため、Ti と共に分析した。

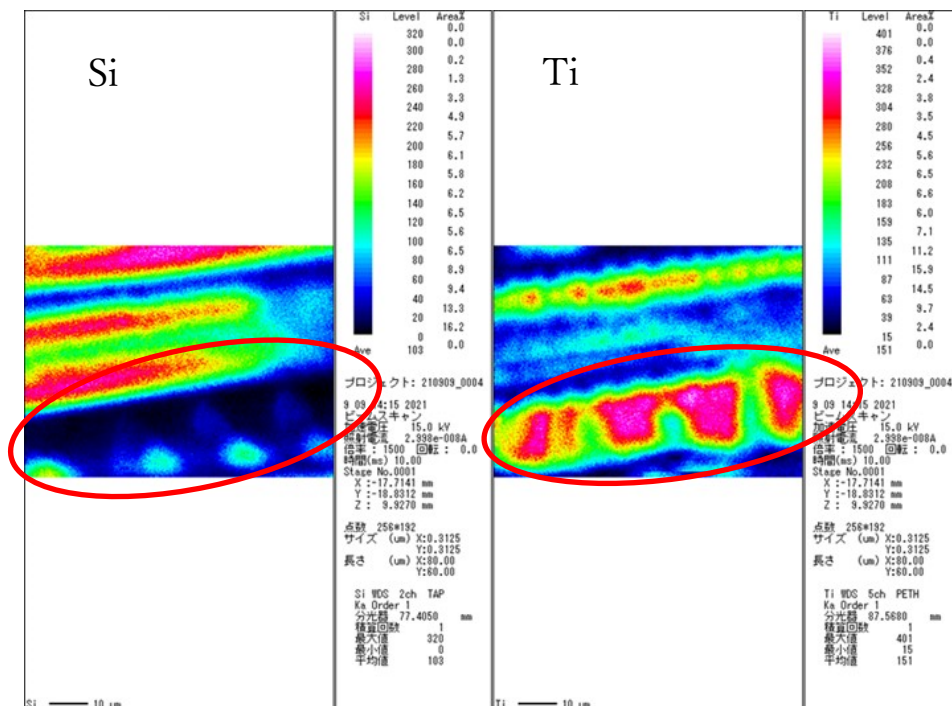


図 3 TiO_2 の EPMA 画像

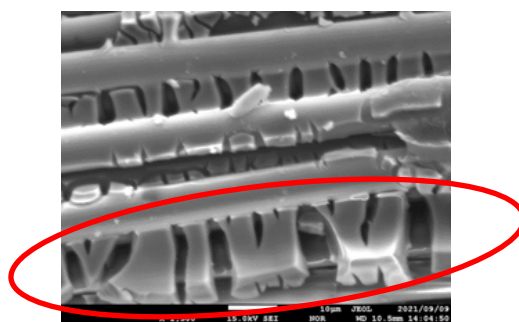


図 4 TiO_2 の SEM 画像

図 3 より、Ti 分析の赤丸の範囲において、Ti 元素が強く検出されていることが分かる。また、Si 分析の赤丸で囲った範囲に注目すると、Ti 元素が検出された位置では、Si 元素の検出量が少ないことが分かる。以上より、赤丸で囲った範囲には Ti が網目状繊維表面に付着していると分かる。また、Ti が付着していない箇所には網目状繊維の Si 元素が存在す

るといえる．この分析結果を踏まえて図 4 に示す SEM 画像に注目すると，図中赤丸で示した範囲に Ti が多く付着していることが見て取れる．

次に図 5, 6 に，黒リン担持 TiO_2 の EPMA, SEM データを示す．倍率は 1500 倍である．

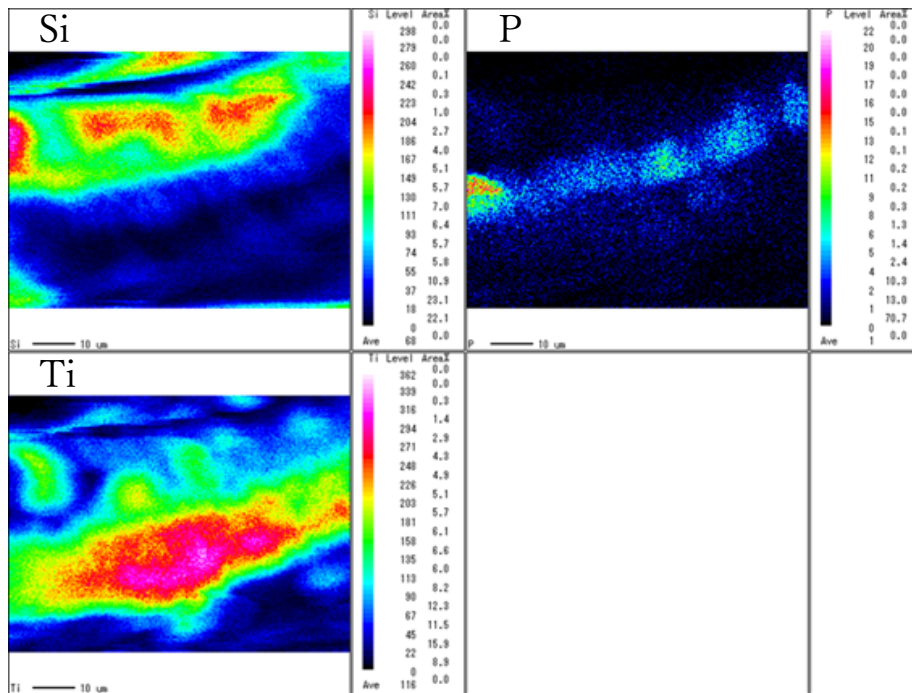


図 5 黒リン担持 TiO_2 の EPMA 画像

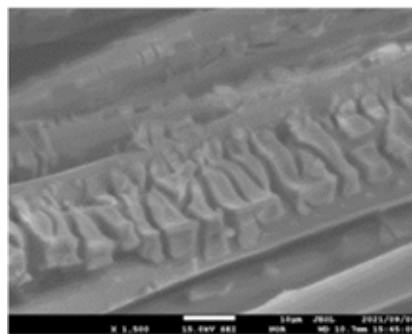


図 6 黒リン担持 TiO_2 の SEM 画像

図 5 および図 6 より，Ti の分析結果は TiO_2 の結果と同様に歯のような形状で付着していることが見て取れる．このような形状になるのは，Ti と Si の熱膨張係数が異なるため，焼成時にクラックが生じることに起因すると考えられる．また，図 5 より，微量の黒リンが Ti と同じ場所に均一にコーティングされていることが分かる．

表 1 に EPMA の定量分析結果を示す．表 1 より黒リンは 13.43 wt%担持されており，

TiO₂ 溶液に混入させた黒リンの重量比とほぼ等しい結果が得られた。

表 1 EPMA による黒リン担持 TiO₂ 重量比定量分析

Ti [wt%]	P [wt%]	Total [wt%]
86.57	13.43	100.00

図 7, 8 に黒リン担持 TiO₂ 深さ方向の Ti と P の元素分析結果を示す。図中凡例はスパッタリング回数であり、回数が増えるほどより深さが増す。測定した元素の軌道は Ti2p と P2p である。また、縦軸には検出強度[c/s]、横軸には結合エネルギー[eV]を示した。

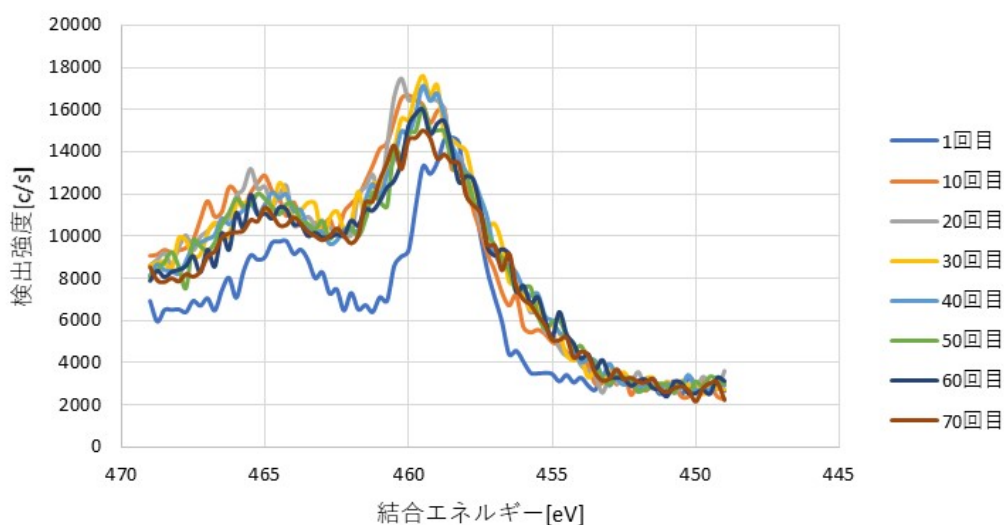


図 7 黒リン担持 TiO₂ の深さ方向への Ti 元素分析

図 7 より Ti 検出強度のピークは結合エネルギー458~460 eV であり、これは TiO₂ に帰属する Ti の結合エネルギー458.6~459.3 eV¹⁾と一致する。また、図 8 より P 検出強度のピークは結合エネルギー134~135.5 eV である。ここで黒リンの結合エネルギーは 129.8~130.3 eV¹⁾とされており、一方 P₄O₁₀ に帰属する P の結合エネルギーは 135.0~135.9 eV¹⁾である。したがって、今回赤リンから作成できたのは黒リンではなく、P₄O₁₀ であると判断した。なお、既往研究では P₄O₁₀ 担持 TiO₂ 光触媒による CO₂ 改質実験の報告例はなく、独自性は極めて高い。

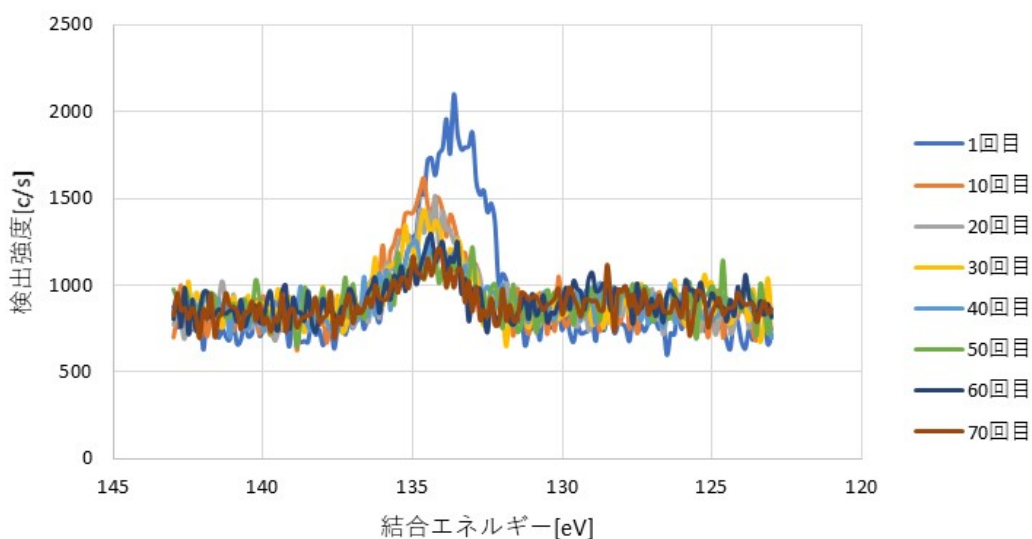


図8 黒リン担持 TiO₂ の深さ方向への P 元素分析

3.2. CO₂ 改質実験結果

3.2.1. CO₂/H₂O 系

図9, 10に紫外光を含む広波長域光 (185 nm~2000 nm) 照射条件の CO 生成濃度の経時変化を TiO₂ と黒リン (P₄O₁₀) 担持 TiO₂ について示す. 両図より, CO 最高生成濃度はいずれも CO₂ : H₂O = 1 : 1 で得られた. ここで, 図11に示す CO₂/H₂O 系の反応スキームより, CO 生成には CO₂ が 1 mol に対して H₂O が 1 mol 必要である. したがって, CO 生成の理論モル比は CO₂ : H₂O = 1 : 1 であり, これは本結果と一致する. また, 両図より黒リン (P₄O₁₀) 担持 TiO₂ の方がいずれのモル比でも CO 生成濃度は増加しており, 黒リン (P₄O₁₀) 担持による吸収波長拡大の効果が得られている.

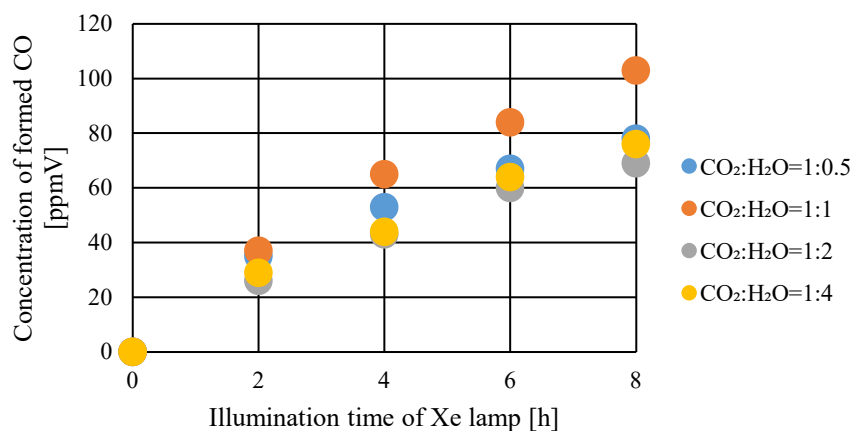


図9 TiO₂ の CO 生成濃度の経時変化 (広波長 ; CO₂/H₂O 系)

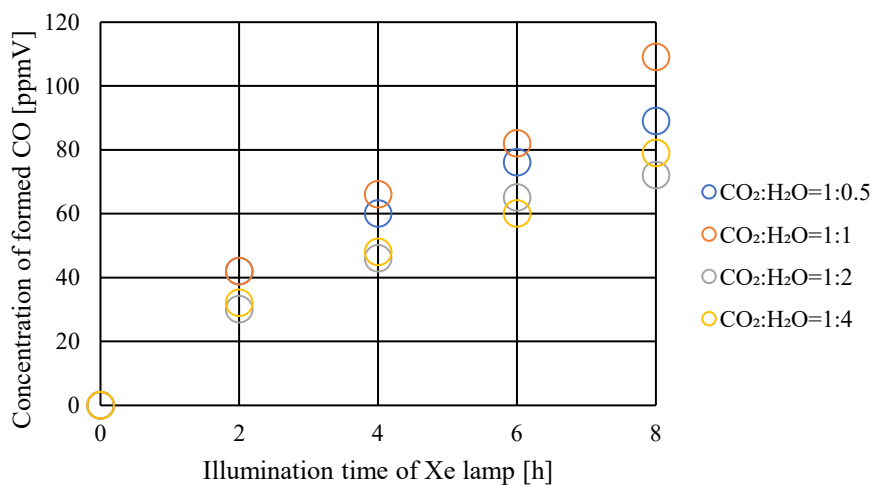


図 10 P₄O₁₀担持 TiO₂ の CO 生成濃度の経時変化（広波長；CO₂/H₂O 系）

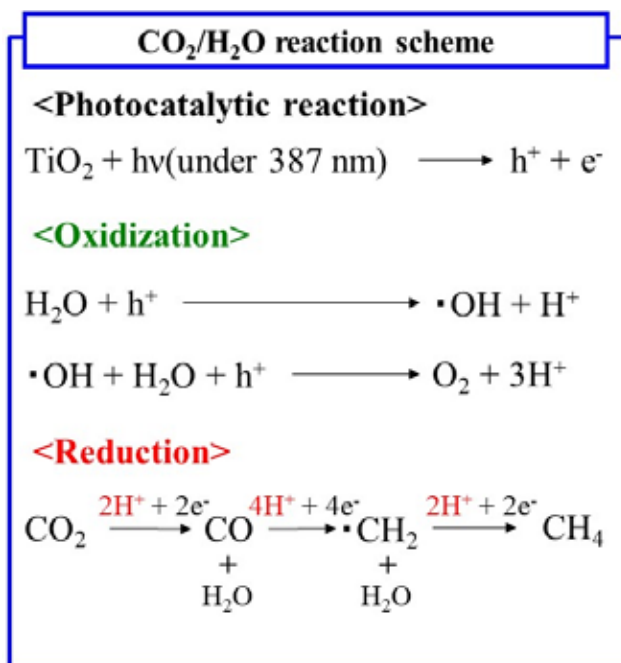


図 11 CO₂/H₂O 系の反応スキーム

図 12, 13 に、黒リン (P₄O₁₀) 担持 TiO₂ について 400 nm 未満の波長をカットした可視光以上照射条件 (400 nm~2000 nm) と 800 nm 未満の波長をカットした赤外光以上照射条件 (800 nm~2000 nm) の CO 生成濃度の経時変化を示す。両図より、いずれのモル比でも CO 生成が確認され、黒リン (P₄O₁₀) 担持による可視光応答、および赤外光応答が確認された。また、両図より CO 最高生成濃度はいずれも CO₂ : H₂O = 1 : 1 で得られた。これは広波長域光照射条件と同一である。

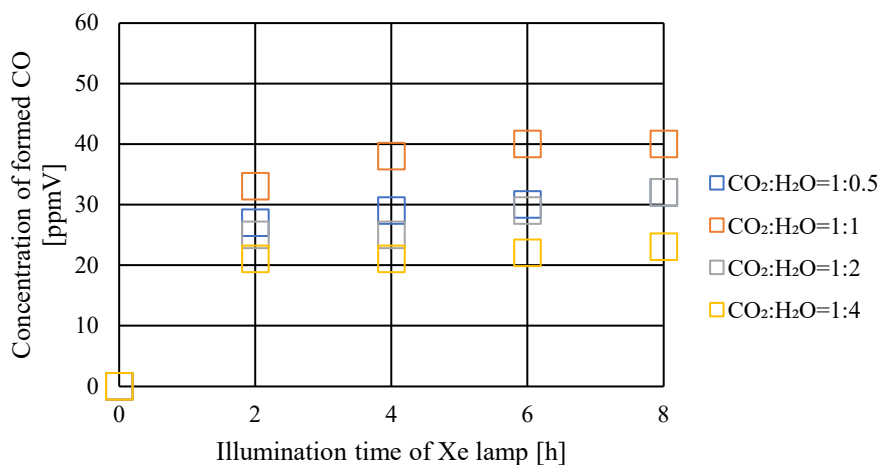


図 12 P₄O₁₀ 担持 TiO₂ の CO 生成濃度の経時変化（可視光以上；CO₂/H₂O 系）

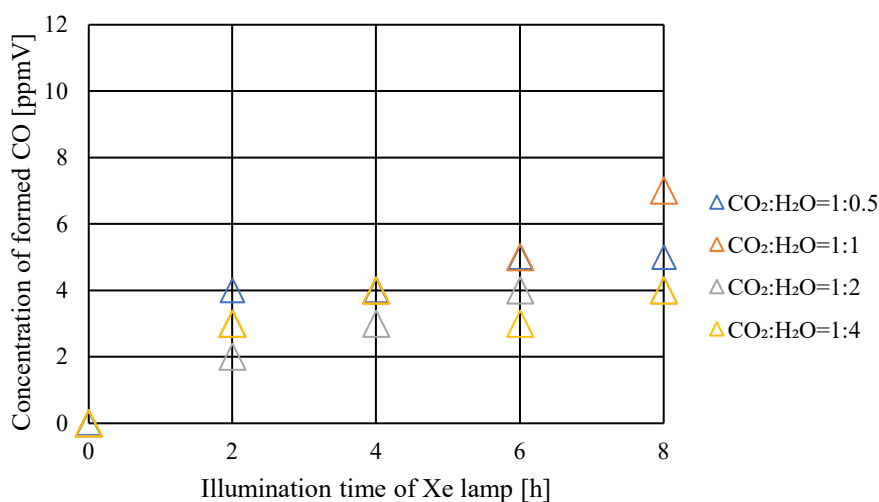


図 13 P₄O₁₀ 担持 TiO₂ の CO 生成濃度の経時変化（赤外光以上；CO₂/H₂O 系）

3.2.2. CO₂/NH₃ 系

図 14, 15 に紫外光を含む広波長域光（185 nm～2000 nm）照射条件の CO 生成濃度の経時変化を TiO₂ と黒リン（P₄O₁₀）担持 TiO₂ について示す。両図より、CO 最高生成濃度はいずれも CO₂:NH₃ = 3:2 で得られた。ここで、図 16 に示す CO₂/NH₃ 系の反応スキームより、CO 生成には CO₂ が 1 mol に対して H₂O が 2/3 mol 必要である。したがって、CO 生成の理論モル比は CO₂:H₂O = 3:2 であり、これは本結果と一致する。また、両図より黒リン（P₄O₁₀）担持 TiO₂ の方がいずれのモル比でも CO 生成濃度は増加しており、黒リン（P₄O₁₀）担持による吸収波長拡大の効果が得られている。なお、CO 生成速度の傾向が TiO₂ と黒リン（P₄O₁₀）担持 TiO₂ とは異なるが、これは、TiO₂ については CO の

生成が速く、その結果光触媒表面に CO が滞留することで光触媒表面に CO₂ と NH₃ が十分に行きわたらず、かつ逆反応が照射時間 2 h 以降生じたためと考える。

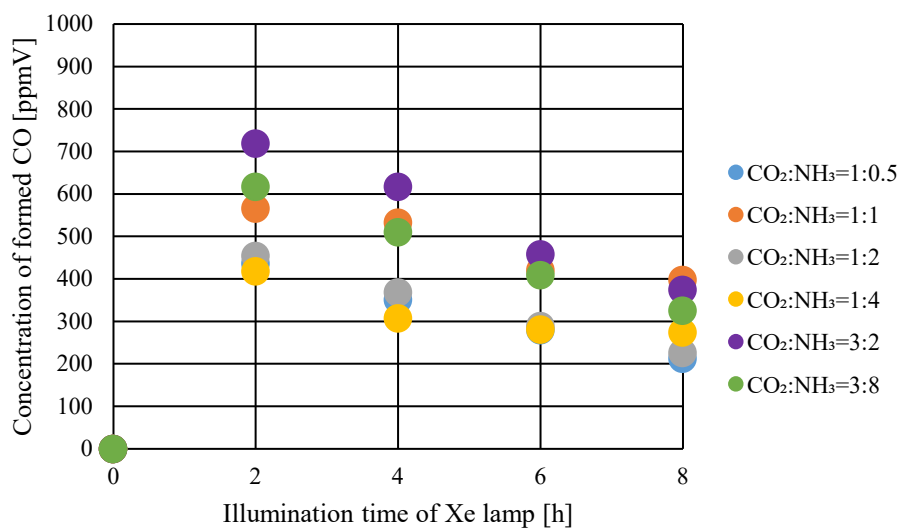


図 14 TiO₂ の CO 生成濃度の経時変化 (広波長 ; CO₂/NH₃ 系)

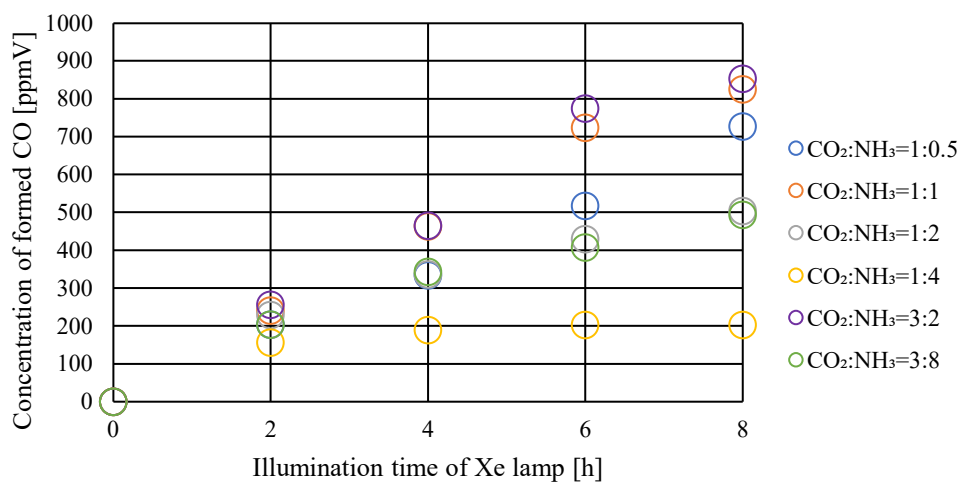


図 15 P₄O₁₀ 担持 TiO₂ の CO 生成濃度の経時変化 (広波長 ; CO₂/ NH₃ 系)

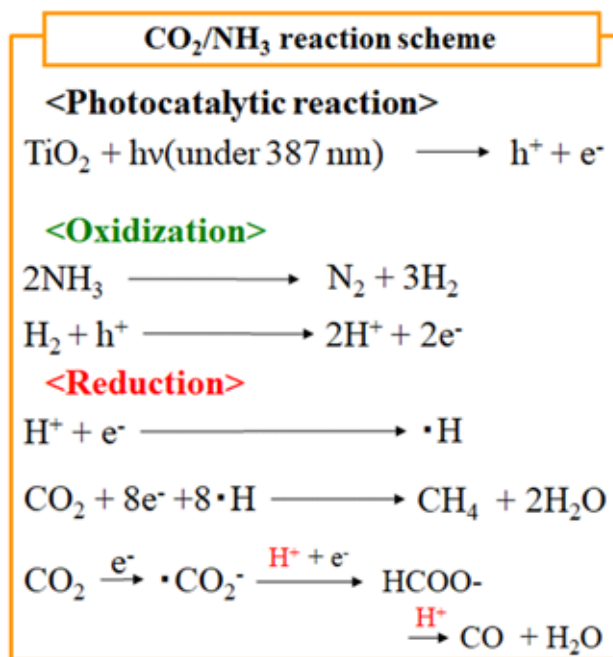


図 16 CO₂/NH₃系の反応スキーム

図 17, 18 に, 黒リン (P₄O₁₀) 担持 TiO₂ について 400 nm 未満の波長をカットした可視光以上照射条件 (400 nm~2000 nm) と 800 nm 未満の波長をカットした赤外光以上照射条件 (800 nm~2000 nm) の CO 生成濃度の経時変化を示す. 両図より, いずれのモル比でも CO 生成が確認され, 黒リン (P₄O₁₀) 担持による可視光応答, および赤外光応答が確認された. また, 両図より CO 最高生成濃度はいずれも CO₂:H₂O = 3:2 で得られた. これは広波長域光照射条件と同一である.

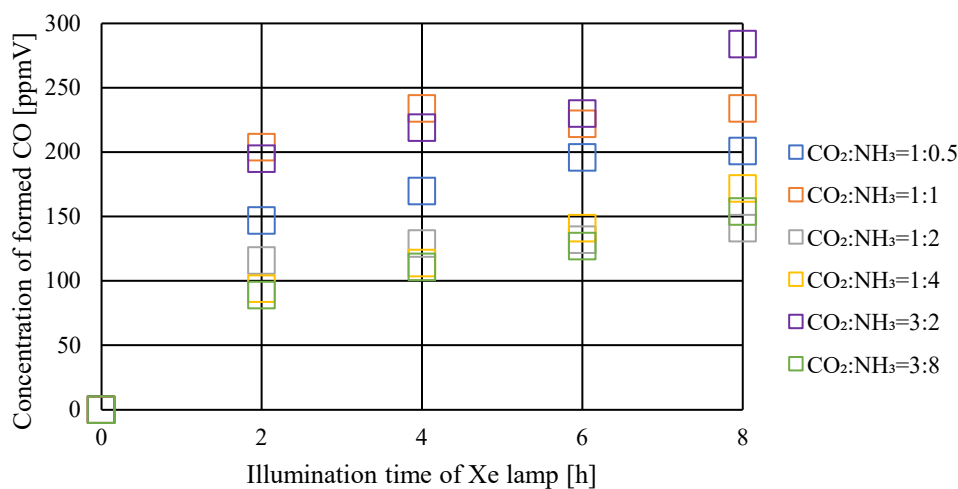


図 17 P₄O₁₀ 担持 TiO₂ の CO 生成濃度の経時変化 (可視光以上; CO₂/NH₃系)

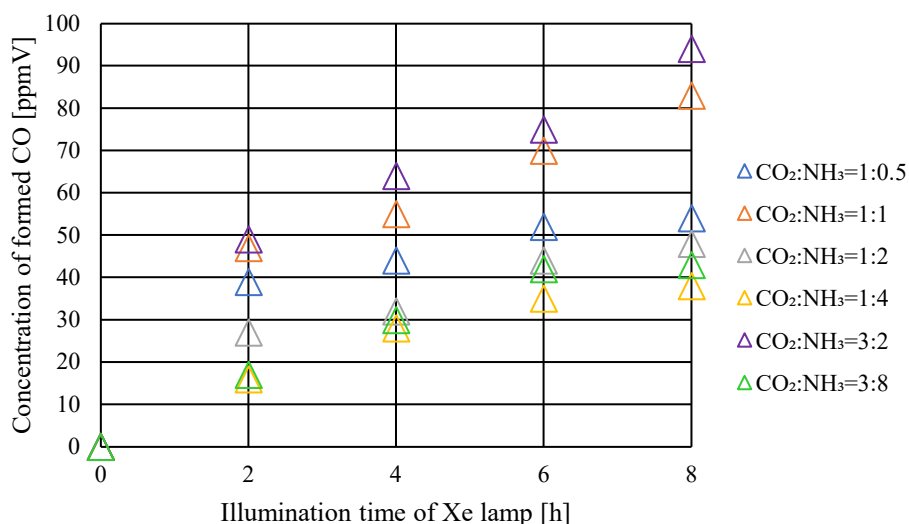


図 18 P₄O₁₀ 担持 TiO₂ の CO 生成濃度の経時変化 (赤外光以上 ; CO₂/NH₃ 系)

4. 結言

TiO₂ 光触媒の CO₂ 改質性能向上のため、黒リン担持による吸収波長拡大に起因した入射光エネルギー増大を提案した。その結果、赤リンから機械合成で作製できたのは P₄O₁₀ であったが、その担持効果により CO₂/H₂O 系, CO₂/NH₃ 系いずれにおいても紫外光を含む広波長域光 (185 nm ~ 2000 nm) 照射条件での TiO₂ を上回る CO 生成濃度が得られた。また、400 nm 未満の波長をカットした可視光以上照射条件 (400 nm ~ 2000 nm) と 800 nm 未満の波長をカットした赤外光以上照射条件 (800 nm ~ 2000 nm) において、いずれのモル比でも CO 生成が確認され、黒リン (P₄O₁₀) 担持による可視光応答、および赤外光応答が確認された。最適モル比は、CO₂/H₂O 系では照射光条件によらず CO₂ : H₂O = 1 : 1, CO₂/NH₃ 系では照射光条件によらず CO₂ : H₂O = 3 : 2 となった。これは、いずれの反応系についても、反応スキームで示される CO 生成の理論モル比と同一である。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を受けて行われたものである。ここに謝意を表す。

引用文献

- 1) J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Edited by J. Chastain and R. C. King, Published by ULVAC PHI, Inc., Minnesota (USA) (2010).