

循環型二酸化炭素変換を目指した吸着材・光触媒複合体の開発

山陽小野田市立山口東京理科大学工学部応用化学科 准教授 池上啓太

1. 緒言

地球温暖化による気候変動が深刻になるなか、火力発電プラントや工場などから排出される CO_2 を吸着回収し、貯留する技術に注目が寄せられている¹⁻¹²。現在、吸着回収技術に適用されている主な吸着材は液相のアミン系化合物である。これらは高い CO_2 吸着能を有するものの $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温排ガス処理に対して不向きであったり、分離回収が困難であったりしてハンドリング性に優れない。一方、これら問題を解消するため固体系吸着材に着目した材料開発が進んでおり、その中でも Li 系酸化物が高い性能を示すことが知られている。しかしながら、①資源性の低いレアメタルであるリチウムを使用している点、②Li の高い塩基性に基づく安定な炭酸塩の形成により脱離再生に $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温加熱が必要な点から、全体的なコスト高をまねいている。

これに対してわれわれは、これまでに図 1 に示すような K, Al, Fe からなる mullite 型構造を有する複合酸化物が高い塩基性を示し、既存の固体吸着材に比べて 100 倍以上の CO_2 吸着特性を示すことを見い出してきた¹³。さらに高分子系テンプレート物質を用いることにより、多孔構造を付与し高表面積化にも成功している。このような吸着材に二酸化炭素を還元する能力を持つ光触媒物質を複合することができれば、吸着材による二酸化炭素濃縮効果によって、光触媒上の二酸化炭素の還元反応が促進され、効率的な二酸化炭素の変換が進行すると期待される。

以上のような研究背景および経緯から、本研究では以下の点について検討した。

(1) CO_2 を還元する光触媒として高い還元性能を示す SrTiO_3 に着目して、さらなる光触媒性能向上を図るためにナノ粒子化する方法を検討した。

(2) SrTiO_3 ナノ粒子を多孔質 CO_2 吸着材(K-Al-Fe-O)に担持し、その担持量を最適化するとともに、 CO_2 吸着特性に及ぼす SrTiO_3 ナノ粒子担持の影響を CO_2 吸着量および吸着強度の観点から調べた。

(3) 得られた吸着材・光触媒複合体を用いて CO_2 の H_2 による還元反応を行い、光触媒活性に及ぼす CO_2 吸着材共存効果について検討した。

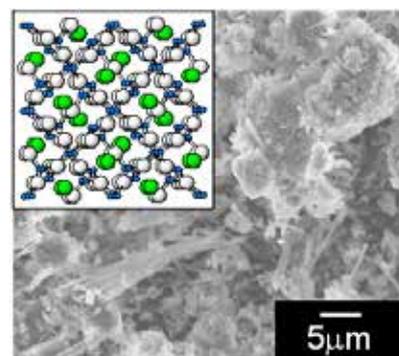


図 1 mullite 型 K-Al-Fe 酸化物の結晶構造と SEM 像

2. 実験方法

2. 1. 多孔質 K-Al-Fe-O 系 CO₂ 吸着材の合成

Al(NO₃)₃·9H₂O 0.0202 mol と Fe(NO₃)₃·9H₂O 0.0018 mol をイオン交換水 50 mL で溶解した。その溶液に強攪拌しながら 25 %アンモニア水を pH が約 10 になるまでゆっくりと滴下し、室温で約 10 分攪拌して複合水酸化物沈殿を得た。得られた沈殿物を遠心分離し、イオン交換水で 5 回洗浄した。クエン酸 0.04 mol および K₂CO₃ 0.002 mol をイオン交換水 42.3 mL で溶解した混合溶液に上記沈殿物を分散させ、80 °C の油浴中で攪拌した。攪拌開始 1 h 後、安息香酸 0.006 mol とエチレングリコール 0.12 mol を加え、水分をゆっくり蒸発させて前駆体ゲルを得た。

テンプレートである多孔性球状高分子構造体(テクポリマー、積水化成品工業(株) MBP-8)に所定量のトルエンを加えて調製した分散液に、上記で得た前駆体ゲルを添加して、しっかりと練り込み蒸発させてゲルをテクポリマーの細孔内に含浸させた。得られたゲル含浸テクポリマーを 450 °C で 2 h 仮焼成して、メノー乳鉢で粉碎後、さらに 900 °C で 5 h 焼成して目的物を得た。

2. 2. SrTiO₃ ナノ粒子の合成

SrTiO₃ ナノ粒子は以下の 3 つの方法で合成した。

(i) SrTiO₃(mono)の合成

テンプレート物質として用いた高分子モノリス構造体は、ポリエチレングリコール(構造規制剤)、4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタン(硬化剤)およびテトラッド C(三菱ガス化学製、樹脂材料)を用いて所定の反応温度、時間で合成した。得られた高分子モノリス構造体に、Sr と Ti の金属アルコキシドおよび 2-メトキシエタノールからなる前駆体ゾル溶液を含浸した後、500 °C で焼成して目的生成物を得た。本試料は以後、SrTiO₃(mono)と略称する。

(ii) SrTiO₃(tech)

2. 1. で用いたテクポリマーと SrTiO₃ 前駆体ゾル溶液を重量比 1:1 で均一に混ぜるように 30 min 混合した。その後 4 h 真空含浸させ 24 h 風乾した。500 °C で 24 h 焼成し、目的生成物を得た。本試料は以後、SrTiO₃(tech)と略称する。

(iii) 水熱合成法による SrTiO₃(hydro)の合成

Ti(OBu)₄ エタノール溶液にオレイン酸を導入して得られた混合溶液に、Sr(CH₃COO)₂ 水溶液を溶解した。その後 5 M NaOH 水溶液を 6 mL を加えて攪拌後、160 °C で 8 h 水熱処理した。遠心分離後、水およびエタノールで所定回数洗浄し、室温で真空乾燥して目的物を得た。本試料は以後、SrTiO₃(hydro)と略称する。

2. 3. 吸着材-光触媒複合体の調製

THF 20 mL に SrTiO₃ 0.1 g を導入し、超音波ホモジナイザーを用いて分散させた。

SrTiO₃-THF 分散液を 1 滴ずつ吸着材が浸らない程度まで滴下した。分散液が蒸発したら、試料を混ぜ均一にした後、再度分散液を滴下し含浸した。その作業を分散液がなくなるまで繰り返した。110 °C で 12 h 以上乾燥して複合体を得た。

2. 4. CO₂ 吸着特性評価

試料を N₂ 流通下、800 °C で加熱前処理した。その後、試料に 4.55 % CO₂/N₂ を吸着飽和に達するまで室温で供給することで吸着破過曲線を測定し、CO₂ 吸着量を求めた。また、水蒸気処理は加熱前処理した試料に、室温で N₂ を水中にバブリングすることにより発生させた飽和水蒸気を暴露することにより行った。その後、上記と同様な方法で、CO₂ 吸着量を求めた。

2. 5. 光触媒活性評価

本研究では、光触媒ナノ粒子の光還元性能を簡便的なモデル反応としてメタノールを犠牲剤(還元剤)とする水からの水素発生反応を用いてスクリーニングした後、CO₂ の H₂ に光還元反応を行った。各反応の反応条件は以下のとおりである。

(i) メタノールを犠牲剤とする水からの水素発生反応

光触媒反応は閉鎖循環系外部照射型石英セルを用いて行った。光触媒反応セルに脱気水 75 mL とメタノール 75 mL を導入し、光触媒を 0.1 g 分散させた。系内を 200 mbar まで脱気後、アルゴンを 950 mbar まで導入し、この脱気-アルゴン導入を 20 回程度繰り返した。アルゴンを 200 mbar 程度導入した後、500 W キセノンランプを用いて全光照射(紫外線照射)した。水素発生量はガスクロで定量した。

(ii) CO₂ の H₂ による光還元反応

光触媒反応は閉鎖循環系外部照射型石英セルを用いて行った。試料 0.1 g を石英ボートに均一に展開後、そのボートを反応セルに導入した。セルの気体導入用バルブを開放した状態にして、空気中で 5 °C/min で昇温して 400 °C に達したところで真空排気し、約 600 mbar の純酸素(99.999 %)を導入後、さらに 450 °C まで昇温した。O₂ 存在下 450 °C で 1 h 加熱処理して、室温まで冷却後、200 °C で 1 h 真空排気処理した。前処理した試料に対して、CO₂ 200 mbar および H₂ 70 mbar を導入後、300 W Xe ランプを用いて 4 h 全光照射(紫外線照射)した。生成物はガスクロで定量した。

3. 結果と考察

3. 1. 多孔質 K-Al-Fe-O 系 CO₂ 吸着材のキャラクタリゼーションと CO₂ 吸着特性

高い塩基性を示す mullite 構造の K-Al-Fe 系酸化物(K-Al-Fe-O)の CO₂ 吸着容量をさらに向上させるためには高表面積化が有効である。高表面積化を図るために多孔質高分子構造体をテンプレート物質として K-Al-Fe 系複合酸化物多孔体を合成した。図 2 にテンプレ

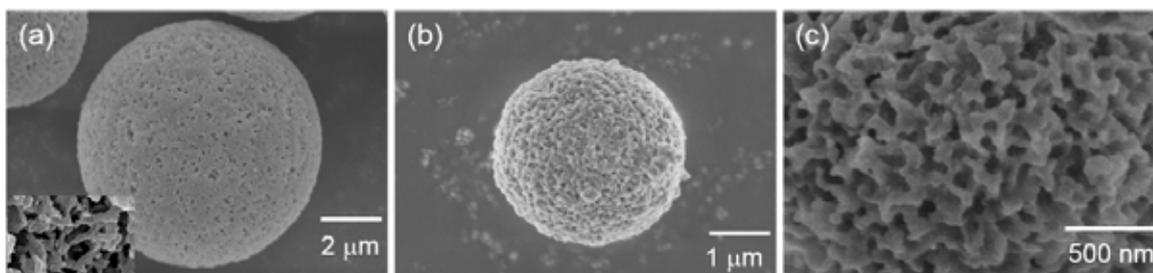


図2 球状高分子構造体 (a)および多孔質 K-Al-Fe-O (b, c)の SEM 像 (c)は(b)の拡大像

ート法で合成した K-Al-Fe 系酸化物の SEM 像を示す。図 2a から、テンプレートである多孔質高分子構造体は、メソからマクロオーダーの共連続構造の細孔を有していることがわかる。これらを用いて合成した試料の SEM 像は、各テンプレート物質の形状および細孔が転写された形態を示し(図 2b, c)、共連続構造の細孔を有する K-Al-Fe 系酸化物多孔体が得られることがわかった。得られた多孔質 K-Al-Fe-O の結晶構造を XRD により確認した。多孔質 K-Al-Fe-O の XRD パターンには、mullite 相に起因する回折線のみが観測され、単一相を形成していることがわかった。また、多孔化前後で回折線に変化が見られないことから、多孔化後も mullite 型結晶構造を維持していることがわかった。

多孔質 K-Al-Fe-O の CO₂ 吸着特性および BET 表面積を表 1 に示す。テンプレート法で合成した試料は多孔体化により表面積が約 5 倍増加し、それにともない吸着量の向上が見られた (entry 2)。また、水蒸気処理をすることにより吸着量がさらに約 4 倍向上した (entry 3)。ゼオライトなどの固体吸着材は水蒸気雰囲気では吸着材の性能が低下するが、本系では水蒸気存在下でも効果的に作動することがわかった。吸着材の安定性を調べるために、水蒸気存在下および非存在下において繰り返し測定を行った(図 3)。水蒸気存在下および非存在下のいずれにおいても CO₂ 吸着量の大きな低下は見られなかった。このことから、多孔質 K-Al-Fe-O は水蒸気存在下においても高い安定性を示すことがわかった。

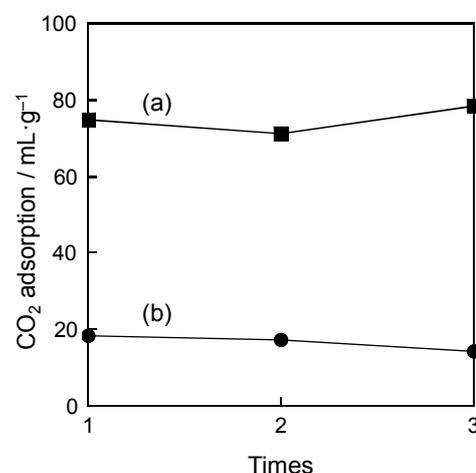


図3 繰り返し CO₂ 吸着測定結果 (a) 水蒸気処理試料 (b) 水蒸気未処理試料

表 1 K-Al-Fe-O 吸着材の表面積と CO₂ 吸着特性

entry	sample	$S_{\text{BET}}^a / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	CO ₂ adsorption ^b / mL · g ⁻¹
1	K-Al-Fe-O(非多孔性)	9	17.29
2	K-Al-Fe-O(多孔性)	43	18.21
3	K-Al-Fe-O(多孔性) ^c	43	74.82

^aBET 表面積 ^b室温での吸着破過曲線から求めた CO₂ 吸着量. ^c水蒸気処理後

3. 2. 規制されたメソ空間内での SrTiO₃ ナノ粒子の合成と光触媒特性

SrTiO₃ は伝導帯の下端の電位がプロトンや CO₂ の酸化還元電位よりも負にあり、高い還元性能を示すことが知られている。しかしながらバルクの SrTiO₃ の光還元能は、CO₂ を光還元するには十分ではなく、さらなる還元力の向上が必要である。還元力を向上させる一つの手法としてナノ粒子化が挙げられる。半導体は粒子サイズの減少にともないバンドを形成している軌道の縮退がほどけて伝導帯下端の位置が負側にシフトすることが知られている（量子サイズ効果）。このような伝導帯位置のシフトにより還元力が高まり反応性の向上をもたらす。また粒子径の減少により表面への電子の移動距離が小さくなり、電子と正孔の再結合が抑制されることによって高活性化が期待できる。

本研究では、SrTiO₃ のナノ粒子化を行うために、規制されたメソ空間内での合成を検討した。合成場としてのメソ空間は、図 4 に示すような形態の異なる多孔質高分子構造体および界面活性剤の自己組織化により形成されるラメラ相の層間を利用した。図 5 に各メソ空間内で合成した SrTiO₃ の TEM 像または SEM 像を示す。固相反応法で合成した SrTiO₃ は 100 nm 以上の大きな粒子を形成するが、本系では平均粒子径が 12~50 nm のナノ粒子が得られた。

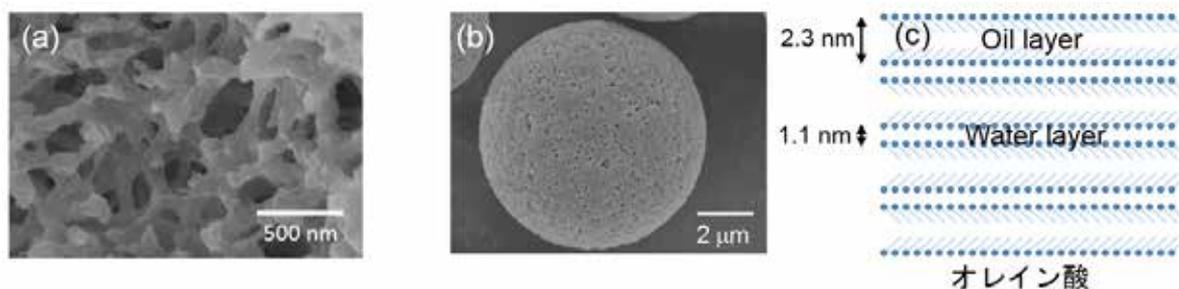


図4 テンプレート(構造規制剤)のSEM像および模式図 (a) 高分子モノリス構造体 (b) 球状高分子構造体 (c) 界面活性剤(オレイン酸)のラメラ相

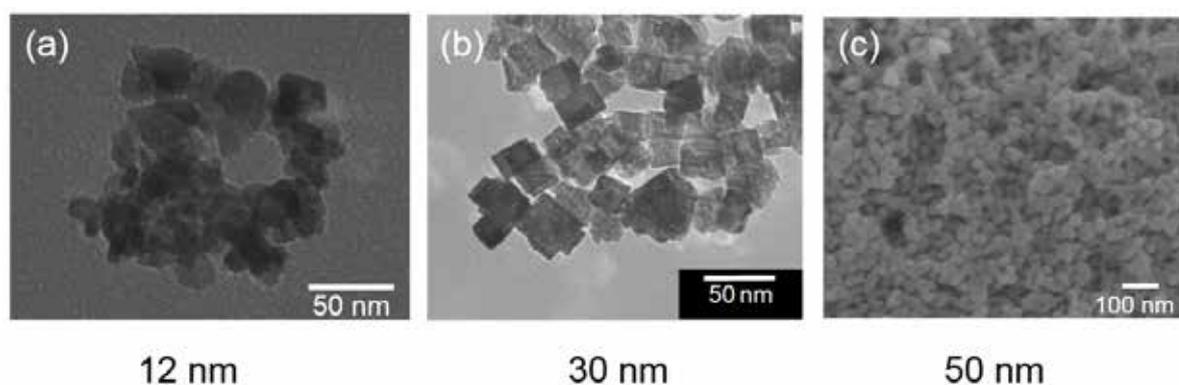


図5 テンプレート法で合成したSrTiO₃ナノ粒子のTEM像(a, b)およびSEM像(c) (a) SrTiO₃(mono) (b) SrTiO₃(hydro) (c) SrTiO₃(tech) 画像下の数字は平均粒子径

得られた SrTiO₃ ナノ粒子の光還元反応特性を調べるためにメタノールを犠牲剤とする水からの水素発生反応をモデル反応として評価した(図6)。各合成法で得られた SrTiO₃ ナノ粒子は、既存の試料である固相反応法試料(SrTiO₃(SSR))より高い活性を示し、ナノ粒子化により還元性能が高まった効果が見られた。さらにナノ粒子化した3種類の SrTiO₃ の中で SrTiO₃(hydro)が最も高い光触媒活性を示した。SrTiO₃(hydro)は、他の試料に比べてキュービック形態をとっていること、および高い結晶性を有していることから、反応に有効な表面が効果的に露出し、電子と正孔との再結合が抑制されたことにより高い活性を示したと示唆される。

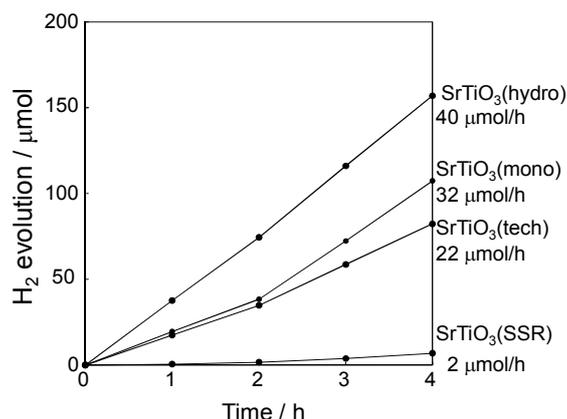


図6 各種合成法で調製したSrTiO₃ナノ粒子を光触媒とする犠牲剤存在下での水からの水素発生反応 反応条件: 50%メタノール(犠牲剤) 150 mL 光触媒 0.1 g 光源 500 W Xe ランプ(全光照射)

3. 3. 吸着材-光触媒複合体の光触媒特性とCO₂吸着特性

最も高活性を示したSrTiO₃(hydro)を用いてCO₂吸着材との複合を最も簡便な方法である含浸法により行った。SrTiO₃ナノ粒子の吸着材表面での分散性に及ぼす含浸溶媒の影響を調べるために各種溶媒を用いて複合体を調製した。各種溶媒中で複合した試料の光触媒活性をメタノールを犠牲剤とする水からの水素発生反応により評価した(図7)。4種類の試料のうち、THF中で含浸担持した試料が最も高い光触媒活性を示した。これら4つの試料におけるSrTiO₃ナノ粒子の分散性をSEM像により確認したところ(図8)、THF溶媒中で複合した試料が二次粒子を形成することなく、最も高分散でCO₂吸着材上に担持されていることがわかった。この結果は非極性溶媒を使用していることおよび溶

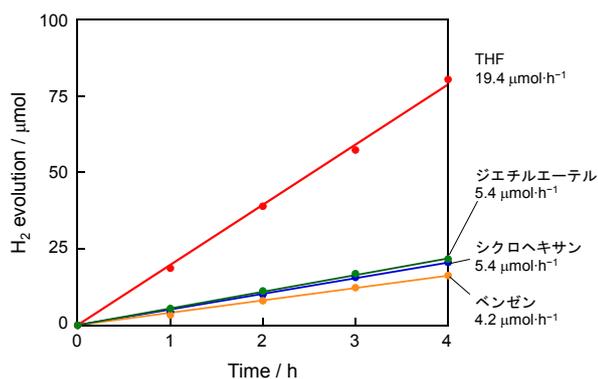


図7 各種溶媒中で含浸担持して調製した複合体上での水からの水素発生反応 反応条件: 50%メタノール(犠牲剤) 150 mL 光触媒 0.1 g 光源 500 W Xe ランプ(全光照射)

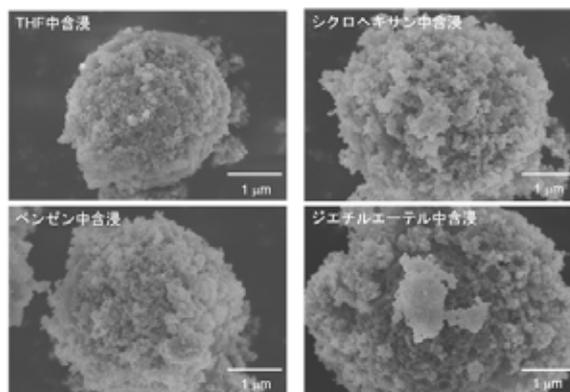


図8 各種溶媒中で含浸担持して調製した吸着材-光触媒複合体のSEM像

媒の沸点が比較的低いことに起因して CO₂ 吸着材上での粒子凝集が抑制されたと推定される。

さらに複合体の単位 SrTiO₃ 重量当たりの光触媒活性を SrTiO₃ 単独試料と比較した(図 9)。複合体の光触媒活性は、SrTiO₃ 単独試料とほぼ同等の活性を示した。このことから、CO₂ 吸着材である K-Al-Fe-O は SrTiO₃ 光触媒に対してほとんど影響を与えておらず、ナノ粒子状態における光触媒活性を維持していることがわかった。

K-Al-Fe-O の CO₂ 吸着特性に及ぼす SrTiO₃ ナノ粒子担持の影響を調べるため、複合体の CO₂ 吸着特性を K-Al-Fe-O(吸着材)単独試料と比較した(図 10)。複合体の CO₂ 吸着特性は、SrTiO₃ ナノ粒子が吸着材表面に担持されることで吸着点を覆ったことにより低下したが、それ以上の大きな低下は見られなかった。

以上のことから、複合体試料は SrTiO₃ ナノ粒子担持後においても、光触媒特性および CO₂ 吸着特性を維持しており、CO₂ 還元反応にも有望な光触媒であると示唆される。

3. 4. 吸着材-光触媒複合体の CO₂ 光還元反応特性

SrTiO₃/K-Al-Fe-O 複合体を用いて CO₂ の H₂ による光還元特性を評価した。図 11 に紫外線照射下で 4 h 反応後の結果を示す。この反応では 2 電子還元生成物である CO のみが観測された。吸着材である

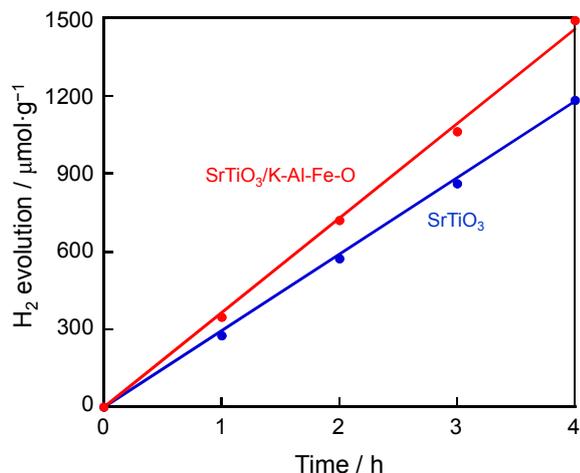


図 9 複合体試料と SrTiO₃ 単独試料における単位 SrTiO₃ 当たりでの光触媒活性の比較

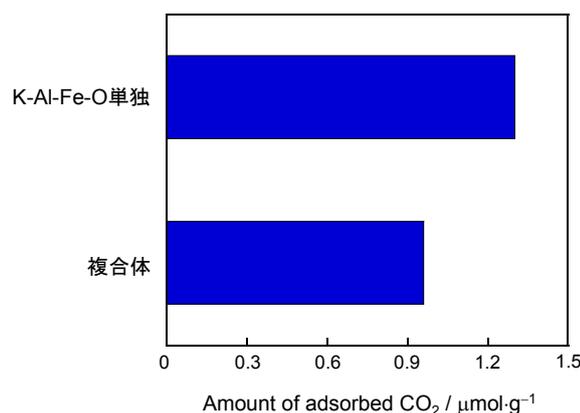


図 10 複合体試料と K-Al-Fe-O 単独試料における CO₂ 吸着量の比較

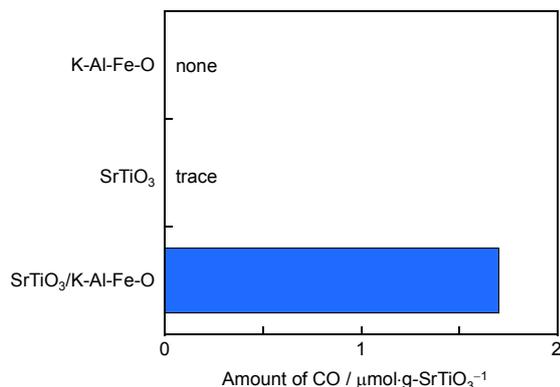


図 11 複合体試料と SrTiO₃ 単独試料における CO₂ の H₂ による光還元反応 反応条件: 光触媒 0.1 g 反応物 CO₂ 100 mbar + H₂ 70 mbar 光源 300 W Xe ランプ (全光) 反応時間 4 h

K-Al-Fe-Oのみでは反応は進行せず、不活性であった。また、SrTiO₃単独ではほとんど反応が進行しなかった。これに対して複合体試料では、CO₂からCOへの還元反応の進行が認められた。この結果はSrTiO₃ナノ粒子がCO₂吸着材の表面に担持されることにより、SrTiO₃周囲のCO₂濃度が高まり、光触媒作用と吸着材との相乗効果によりCO₂の光還元反応が進行しやすくなったと推定される。

複合体においてCO₂光還元反応が進行した要因を調べるために、複合体試料のCO₂吸着状態をFT-IRにより調べて、吸着材単独試料と比較した。図12に500℃で加熱前処理した状態をバックグラウンドとしてCO₂導入後に測定したFT-IRスペクトルを示す。各試料にCO₂を導入していくと主に低強度の塩基サイトに吸着したbicarbonate種と中程度の塩基サイトに吸着したbidentate carbonate種の2種類のCO₂吸着種が認められた。CO₂吸着材にSrTiO₃を複合することにより、bicarbonate種のピークが高波数側にシフトした。炭酸塩の安定性が低下するとcarbonate種のピーク位置は高波数側にシフトすることが知られており、複合体で見られた高波数シフトはSrTiO₃の存在により吸着種の安定性が低下したことによるものと示唆される。この安定性の低下により吸着炭酸塩種の反応性が向上し、CO₂の還元反応が進行しやすくなったものと推定される。

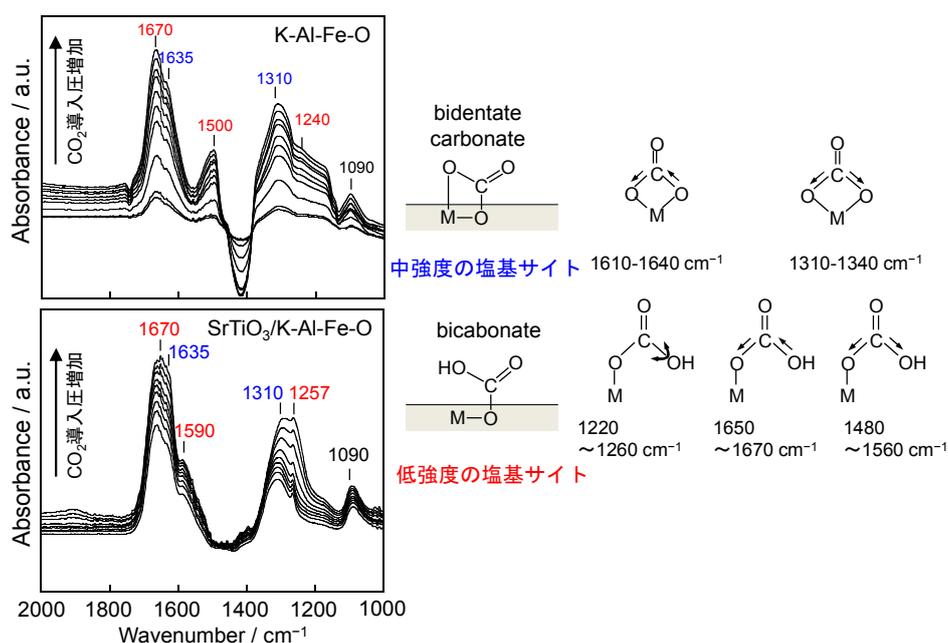


図12 K-Al-Fe-O および複合体試料の in-situ FT-IR スペクトル

4. 結言

多孔質高分子構造体をテンプレートとすることにより共連続構造の細孔を有するK-Al-Fe-O多孔体を合成できることを見出した。多孔化により表面積が約5倍向上し、

それにともないCO₂吸着量が増大した。この多孔質CO₂吸着材に粒子径が約30 nm程度のSrTiO₃ナノ粒子を担持することにより、高い還元性能を有する吸着材-光触媒複合体が得られた。この複合体を用いることにより、紫外線照射下でCO₂をCOに変換することに成功した。このことはCO₂吸着回収と化学変換のサイクルが一つの物質上で実現する可能性を示すものである。しかしながら、その収率は低いことと紫外線照射下での反応であるため、反応効率の向上および可視光応答性の付与が今後の課題である。

謝辞

本研究は、公益財団法人JFE21世紀財団より2016年度技術研究助成を受けて行われたものである。関係各位に深く感謝の意を表す。

参考文献

- [1] O. Cheung, N. Hedin, *RSC Adv.* 4 (2014) 14480–14494.
- [2] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 42–55.
- [3] C. Lu, H. Bai, B. Wu, F. Su, J.F. Hwang, *Energy Fuels* 22 (2008) 3050–3056.
- [4] B. Adeniran, R. Mokaya, *Chem. Mater.* 28 (2016) 994–1001.
- [5] Q. Sun, Z. Li, D.J. Searles, Y. Chen, G. Lu, A. Du, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8246–8253.
- [6] E.N.C. Paura, W.F. da Cunha, L.F. Roncaratti, J.B.L. Martins, G.M. e Silva, R. Gargano, *RSC Adv.* 5 (2015) 27412–27420.
- [7] K. Sumida, D.L. Rogow, J.A. Mason, T.M. McDonald, E.D. Bloch, Z.R. Herm, T.H. Bae, J.R. Long, *Chem. Rev.* 112 (2012) 724–781.
- [8] Q-G. Zhai, X. Bu, C. Mao, X. Zhao, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 2524–2527.
- [9] M. Liu, K. Gao, L. Liang, F. Wang, L. Shi, L. Sheng, J. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 5959–5965.
- [10] J.E. Bara, T.K. Carlisle, C.J. Gabriel, D. Camper, A. Finotello, D.L. Gin, R.D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2739–2751.
- [11] M.J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla, H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2407–2412.
- [12] K. Nakagawa, T. Ohashi, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1344–1346.
- [13] K. Ikeue, M. Suzuki, M. Sakai, T.C. Vagvala, V. Kalousek, *Chem. Phys. Lett.* 677 (2017) 55–59.