

可視光照射下での還元剤として水素を用いた二酸化炭素の光還元

京都大学次世代開拓研究ユニット 助教
寺村謙太郎

Photoreduction of carbon dioxide in the presence of H₂ as a reductant over
visible-light-driven photocatalyst materials

Kyoto University Pioneering Research Unit for Next Generation, Assistant Professor
Kentaro Teramura

和文要旨

従来、安定な物質としてよく知られている二酸化炭素を常温・常圧で化学的変換及び活性化することは非常に難しいとされてきた。申請者は二酸化炭素が吸着するような塩基性の固体無機材料に光を照射すると吸着した二酸化炭素が光励起され、さらにこの光励起した二酸化炭素の吸着種が固体上に安定に存在することを明らかにした。しかし、この吸着種は分子自身が励起されているために短い波長の光でしか進行し得ない反応である。そこで本研究においては(1)可視光照射下で二酸化炭素の吸着種に電子の移動(電荷移動)が可能となるような塩基性の表面を持つ可視光応答型光触媒を合成する、(2)このような二酸化炭素の光励起種に還元剤として水素を作用させることにより、化学的変換が容易な一酸化炭素へと変換させて、最終的には可視光照射下で合成ガスを精製することを目的としている。

Abstract

Recently, carbon dioxide is well-known as a greenhouse effect gas. It is a difficult problem to activate stable and relatively inert carbon dioxide at room temperature and under atmospheric pressure. Authors reported that the photoreduction of CO₂ proceeds on some basic solid materials (i.e. ZrO₂ and MgO) in the presence of H₂ and CH₄. In the reaction, CO₂ absorbed on the materials is activated under UV-light irradiation. The main purposes of this study are (1) synthesis of new visible-light-driven photocatalysts which can adsorb CO₂ and (2) photoreduction of CO₂ under visible-light irradiation in the presence of H₂.

1. 研究目的

近年、地球温暖化による環境への被害（砂漠化・海面上昇・海洋汚染・異常気象・不作）が増加し、将来の地球環境の面からも経済の面からも懸念されている。地球温暖化は地球温暖化ガスの排出により引き起こされていることは広く知られており、地球温暖化ガスの削減は先進国の政治的課題になりつつある。地球温暖化ガスには二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素、フロン類が挙げられるが中でも二酸化炭素の排出が地球温暖化に与える影響が最も大きく、その削減が求められている。

積極的に二酸化炭素を削減する方法としては地中や海中への貯蔵や炭層固定（CO₂吸着固定）等が検討されているが、これらの技術は二酸化炭素を地表から削減することは可能であるが、近い将来に何らかの方法で処分する必要があり、根本的な問題解決としない可能性がある。

そこで二酸化炭素の化学的変換が重要となってくるが、化学的に安定な二酸化炭素を変換するには多量のエネルギーを必要とする。そのため、二酸化炭素を化学的変換するためには従来の化石燃料由来のエネルギー以外のエネルギー源を用いることが求められる。中でも最も期待されているのが太陽光エネルギーであり、クリー

ンな太陽光エネルギーを利用して二酸化炭素を化学的に変換できる技術の開発が求められている。

2. 研究経過

このような背景から光エネルギーを用いた二酸化炭素の化学的変換に関する研究が数多く報告されているが、現在のところ画期的な二酸化炭素の変換・固定化反応は見出されていない。一般的に二酸化炭素を化学的変換する場合、犠牲剤と呼ばれる物質が必要となってくるが、水素やメタノール等は高価であるため、これまでは他の犠牲剤の検討が行われてきた。特にこれまでの研究では光合成模倣型の反応としての側面が強かったため、犠牲剤（還元剤）として水を用いた研究が主であった。しかし、近年の水の光分解の研究により、水から水素を生成することは実用化も視野に入れられるような段階になってきた。

水素エネルギー社会が確立して水素が安定に供給されるようになれば、水素の価格も安定するため、二酸化炭素削減のための還元剤として利用することも可能になると考えられる。水素を還元剤として用いれば、生成するのは二酸化炭素の還元生成物と水のみであり、環境にやさしいクリーンなプロセスである。そこで本研究では水素を還元剤として用いた二酸化炭素

の光還元反応の検討を行った。

触媒の調製は主に固相法を用いて行った。固相法は各種の前駆体をめこのう乳鉢等で混合し、得られた混合物を高温で焼成する方法である。例としてLiTaO₃の調製法を示す。前駆体としてLi₂CO₃ (和光特級) 0.985 gとTa₂O₅ (高純度化学研究所) 5.60 gをよく混合した。混合物を高温電気炉で室温から973 Kまで10 K/minで昇温し、その後973 Kで1時間保持した後、さらに1373 Kまで昇温し20時間焼成した。調製後の触媒から未反応の前駆体を取り除くために蒸留水で洗浄した後、343 Kで24時間乾燥させた。

得られた複合酸化物のX線回折パターンから結晶構造を決定し、紫外可視拡散反射スペクトルからバンドギャップの大きさを見積もった。さらに比表面積はBET法による窒素吸着で見積もった。

二酸化炭素の光還元反応は真空ポンプを備えた閉鎖循環型ガラス反応装置を用いて行った。触媒0.3-2.0 gを石英反応管底面(50φ)に広げ、前処理として60分間、673 Kで酸素処理を行い、その後、同温度で30分間の真空排気処理を行った。基質として二酸化炭素を150 μmol、還元剤として水素を50 μmol導入し、200 W Hg-Xeランプを用いて、反応管底面より光照射を行った。

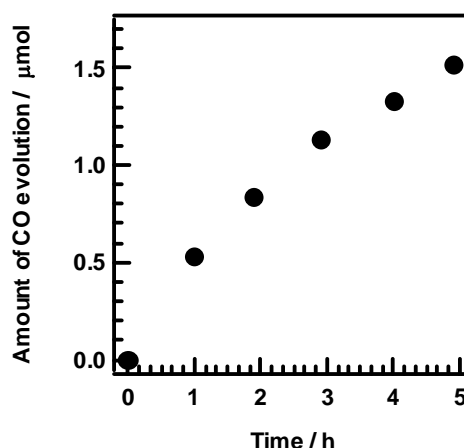


図1 MgO上でのH₂を用いたCO₂の光還元反応

3. 研究成果

水素を還元剤とした二酸化炭素の光還元反応を進行させる新規の複合酸化物光触媒を見出した。

図1はMgOを光触媒として用いた場合の水素を還元剤とした二酸化炭素の光還元反応における生成した一酸化炭素の経時変化である。先に報告した結果と同様に一酸化炭素が生成し、光照射時間とともに一酸化炭素の生成量が増加する様子が観察された。

再現性が確認されたのでMgOよりも高い活性を示すような光触媒に関して検討するため、アルカリ金属やアルカリ土類金属を含むような複合酸化物に関して水素を還元剤とした二酸化炭素の光還元反応を行った。光触媒として代表的なSrTiO₃を合成し、水素を還元剤とした二酸化炭素の光還元反応を行ったが全く活性を示さなかった。また、水の光分解反応ではSrTiO₃をNiやNiO等で修飾した材料が高い活性を示すことがよく知られて

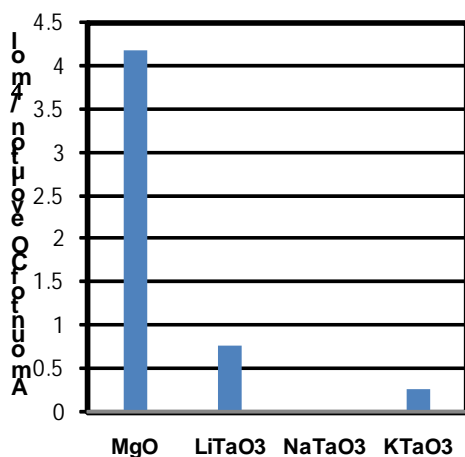


図2 各種タンタル系複合酸化物上でのH₂を用いたCO₂の光還元反応

いる。そこで、Ni/SrTiO₃やNiO/SrTiO₃を用いて、水素を還元剤とした二酸化炭素の光還元反応を行ったが、やはり活性はなかった。つまり、水素を還元剤とした二酸化炭素の光還元反応は水の光分解反応のような液相での反応とは異なった経路で進行していることが予想される。

図2はATaO₃ (A = Li, Na, K)を用いた場合の水素を還元剤とした二酸化炭素の光還元反応における光照射 24 時間後のCO生成量である。LiTaO₃は他のアルカリ金属が含まれたタンタル系複合酸化物より高い活性を示した。さらに反応後に気相中のガスを真空排気した後に、触媒を 673 Kに加熱したところ、COやCO₂が気相中に検出された。触媒上に吸着した種が脱離または分解されてCOやCO₂が生成したものと考えられる。生成したCOの量はATaO₃ (A = Li, Na, K)の中でNaTaO₃から最も多く生成された。これが何を示

しているのかは現在検討中であるが、光照射後のCOの量と比例しないため、脱離過程の評価等も今後必要であると考えている。

4. 今後の発展と課題

単純な酸化物だけではなく複合酸化物でも二酸化炭素の光還元反応を進行させることを確認したが、報告しているMgOやZrO₂等の酸化物に比べて活性が低い。今後は活性向上及び可視光応答性の付与のために助触媒やドーパ等の検討を行う予定である。

5. 発表論文リスト

Photoreduction of CO₂ in the presence of H₂ as a reductant over perovskite-like ATaO₃ photocatalysts (A = Li, Na, K), Teramura, K.; Okuoka, S.; Shishido, T.; Tanaka, T. 投稿準備中

タンタル系複合酸化物を用いた二酸化炭素の光還元反応，奥岡晋一，寺村謙太郎，宍戸哲也，田中庸裕，第 100 回触媒討論会，発表予定