

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17964

研究課題名(和文)新規光触媒反応サイクルによる非人工光合成型二酸化炭素資源化プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of non-artificial photosynthetic carbon dioxide recycling process by new photocatalytic reaction cycle

研究代表者

高島 舞 (Takashima, Mai)

北海道大学・触媒科学研究所・助教

研究者番号：10772345

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、提案サイクルの実現可否を担っている一酸化炭素の生成確認が重要なステップである。種々の条件により光触媒を調製し、担持金属の状態を粉末X線回折、X線光電子分光法などによって確認後、種々の条件で光照射を試みたところ、試料は光照射後即座に変色し何らかの反応が生じていることは確認できたが、照射光光源・反応容器に問題が発覚し、光照射の異方的照射により固体光触媒自身が一様に反応せず、目的の一酸化炭素の生成確認および反応後の試料状態を明確に確認することができなかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, confirmation of the production of carbon monoxide, which is responsible for realization of the proposed cycle, is an important step. Titania-based photocatalysts were prepared under various conditions and the state of the loaded metals was confirmed by XRD, XPS and so on. Photocatalytic activity was performed under various conditions, then, it is found that those photocatalysts discolored immediately after light irradiation. Although it could be confirmed that some kinds of reaction occurred, some problems were raised: the irradiation light source, reaction reactor, and the solid photocatalyst itself did not uniformly react due to anisotropic light irradiation. As a result, the target carbon monoxide production couldn't be confirmed, and it was impossible to confirm clearly the state of the sample after the reaction.

研究分野：機能物質化学，触媒・資源化学プロセス，光化学，光触媒

キーワード：二酸化炭素 光触媒 一酸化炭素 銀化合物 多電子移動反応

## 1. 研究開始当初の背景

植物の光合成を模した二酸化炭素の変換反応である人工光合成が盛んに研究されているが、現在のところ実現の目途はたっていない。また、自身の生存を企図し新陳代謝が前提である植物の光合成のうちの、エネルギー変換部分だけを利用できるという保証もない。水の酸化による酸素生成を対反応とする二酸化炭素や水の還元という酸化還元反応から脱却することから出発し、真に実用化可能な化学プロセスとしての二酸化炭素の資源化法を開発することが本研究の目的である。

二酸化炭素の還元生成物としては、一酸化炭素、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノール、メタンなどがあり、光触媒反応によりこれらの生成物が得られる。しかし、実用化を考えた場合、ギ酸やホルムアルデヒド、メタノールが生成しても、人工光合成型反応では水溶液として得られることになるため、化学原料としての利用価値が乏しい。またメタンは反応性が乏しい上に、天然ガスより低価格になることは考えにくい。一方、一酸化炭素は、これを原料とするさまざまな工業プロセスが実用化されている気体化合物である。一酸化炭素が他の生成物と大きく異なるのは、分子中に水素を含まないことであり、量論的には反応に水素源としての水を必要としない。したがって、水の酸化による酸素生成を前提とする人工光合成型反応を利用する必要はなく、人工光合成型反応で問題となる水と二酸化炭素の還元反応の競合は回避できる。

二酸化炭素の一酸化炭素への変換は、金や銀などの電極上での電解還元<sup>(1)</sup>や、金や銀などの助触媒を担持させた光触媒による反応<sup>(2)</sup>が報告されているが、量論式として「 $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ 」と表される二酸化炭素の分解を、光エネルギーを利用して起こす試みは申請者が知る限り報告されていない。光触媒反応を含む光反応は、励起電子（と正孔）の移動による酸化還元反応であるため、上の量論式で表されるように、一種類の基質だけに適用することが難しい。ただし、この反応に関連する研究として、光触媒「酸化」により水中の炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) から一酸化炭素が生成することを示唆する報告があり<sup>(3)</sup>、適切な還元反応と連動させれば光触媒反応により二酸化炭素分解が可能である。

以上の背景から考えて、何らかのメディエータと反応（暗反応）させて二酸化炭素から生成させた炭酸イオンを光触媒により酸化分解させて一酸化炭素を発生させ、暗反応（または光反応）によりメディエータを再生させる、というサイクルプロセスを利用する二酸化炭素の一酸化炭素への気相変換法の開発を企画した。

## 2. 研究の目的

気体の二酸化炭素と反応するメディエータとして酸化銀(I)に注目した。二酸化炭素

は酸化銀と反応して炭酸銀を形成することが知られている。また、炭酸銀中の銀イオンは強い電子受容体（アクセプター）であり、還元されると金属銀粒子を生成するためほぼ不可逆的となる。したがって、炭酸銀中の銀と炭酸イオンをそれぞれ光触媒中の励起電子と正孔で還元、酸化すれば、一酸化炭素が発生することになる。一方、生成した金属銀は酸素存在下の熱反応あるいは光反応、光触媒反応によって酸化銀に再生できる。本研究で明らかにすることは、この「炭酸銀サイクル」、すなわち、(a) 光触媒上の酸化銀に二酸化炭素を含む気体を流通させることで炭酸銀を形成させ、(b) 光触媒反応により炭酸銀を一酸化炭素と酸素に分解し、さらに、(c) 生じた金属銀を空気中の酸素で熱反応（あるいは光反応、光触媒反応）によって酸化銀に再生させるプロセスの有効性を実証することである。

## 3. 研究の方法

これまでに炭酸銀を含む系での光触媒反応は多数報告されているが、一酸化炭素の発生は報告されていない。主たる理由は、ほとんどが水懸濁液中の反応であるため、炭酸イオンより優先して水の酸化が起こり酸素が発生するためである。本研究では、基本的に水がない反応系を採用（水の添加が必要ないため）するため、この点は克服できると考えた。一酸化炭素の発生が起こらなかつたもうひとつの理由として、照射光の光子密度が低かったという可能性がある。炭酸銀の酸化過程は炭酸イオンに2つの正孔が注入される2電子移動反応であるため、ひとつの光触媒粒子中に複数の正孔が蓄積しない限りこの反応は起こらない。高圧水銀灯などの通常の連続光源は数十ミリワット毎平方センチメートル程度の光子密度であり、2光子プロセスが起こりにくかったことが考えられる。本研究では、この点を克服するために、図1に示す、通常の連続光源の十倍以上の光強度を有する高強度のUV-LEDを光源として採用した。

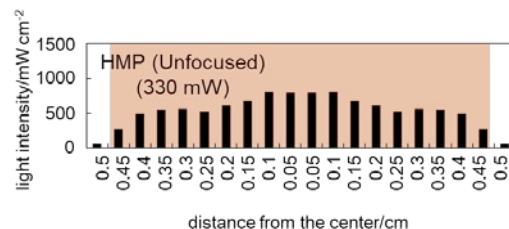


図1 高強度UV-LEDの講師密度分布

本研究は水懸濁液を用いず、メディエータが反応して生成する反応ガスも微量なことが予想されるため、反応容器の設計・製作を行った。製作した反応容器の一例を図2に挙げる。



図2 設計・製作した気相反応容器

これら高強度 UV-LED 光源および気相反応容器を用い、以下の実験を行った。種々の市販酸化チタンに混錬法や光析出法を用いて銀化合物を担持し、洗浄、回収、空乾燥を行い銀化合物担持酸化チタンを得た。反応容器に試料 100 mg をとり、ヘリウムガスによりガス置換後、二酸化炭素を 10 分間流通させた。高強度 UV-LED の出力を最大 80% まで変化させ、光触媒活性試験を行い、生成したガスを TCD-GC により検出した。

#### 4. 研究成果

図3に生成した時間に対するガスの生成量の一例を示す。照射時間とともに、二酸化炭素および酸素の生成量が増加し、窒素量が減少した。上述のように、目的の反応が進行した場合、酸素と一酸化炭素が1対1の割合で生成するはずであるが、一酸化炭素生成のかわりに二酸化炭素が観測された。

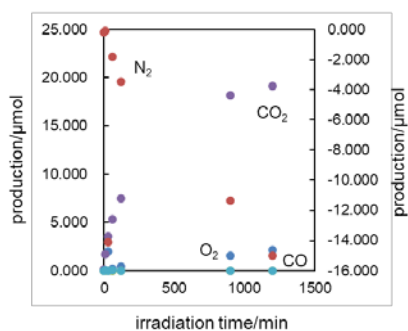


図3 光照射時間に対する生成ガスの変化

光照射 20 分後の試料の外観を図4に示す。光が照射され、何らかの反応が進行したと思われる箇所は黒く変色しているが、そのほかの箇所は反応前の試料の色とほぼ変わらない。褐色を呈していることから、反応が進行した箇所では酸化銀が生成していることが考えられるが、反応後の試料は不均一な色をしており、使用した試料全体で一様に反応が進行していないことがわかる。試料上での一様な反応の進行および UV-LED からの熱の影響も考えられることから、反応系の大幅な改良が必要である。具体的には、一方向光照射および水懸濁液系のように反応試料が一様に反応しないことが主な原因であり、具体的には、反応容器の深さ方向の試料は反応に寄



図4 光照射 20 分後の試料外観

与しておらず、反応後の試料を取り出してみると深さ方向で試料の色が異なる。すべての試料の反応が進行するよう、反応容器の厚さ方向の改善もしくは光源自体の照射条件等を工夫する必要がある。

反応後の試料の X 線光電子分光分析結果を図5に示す。得られた銀に対するスペクトルは銀のゼロ価および一価等、複数のスペクトルが重なったものであり、フィッティングした結果、ゼロ価の銀、酸化銀、炭酸銀の混合物であることが分かった。反応後の外観からもわかるように一様に反応が進行していな

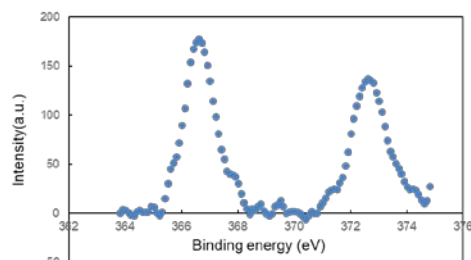


図5 反応後の試料の X 線光電子分光分析

いことがわかる。

今回、結局のところ一酸化炭素の生成が確認できず、提案した「新規サイクル」を実現することができなかった。しかし、多電子移動反応では照射光強度により反応メカニズムが変化すること、また、十分に入射光子が担保されればこれまで反応が進行しないと思われていた反応でも進行することがわかっている<sup>(4)</sup>ことから、引き続き高強度 UV-LED を用いた多電子移動反応に着目し研究を進めていく予定である。

#### <引用文献>

- (1) Y. Hori, et. al., *Electrochim. Acta*, 1994, 39, 11/12, 1833
- (2) M. Yamamoto, et. al., *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 16810
- (3) K. Chandrasekaram, J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, 99, 7
- (4) M. Takashima et. al, *Chem. Lett.*, 47, 373-376 (2018)

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔図書〕(計 2 件)

- ① 高島 舞, 大谷 文章, 技術評論社, し  
くみ図解 光触媒が一番わかる, 2018,  
150
- ② 高島 舞 他, エヌ・ティー・エス出版,  
光触媒/光半導体を利用した人工光合成  
技術から実装技術への発展を目指して一,  
2017, 39-47

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高島 舞 (TAKASHIMA Mai)

北海道大学・触媒科学研究所・助教

研究者番号: 10772345