

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月6日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06702

研究課題名（和文）二酸化炭素固定を志向した人工光合成システムの構築と速度論的解析

研究課題名（英文）Construction of artificial photosynthetic systems for CO₂ fixation and their kinetic analysis

研究代表者

山本 雅納（Yamamoto, Masanori）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：70802966

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,100,000円

研究成果の概要（和文）：安価な水を電子源ならびにプロトン源として、二酸化炭素を固定還元化する電気化学的・光化学的手法を実現した。その触媒活性については¹³C-二酸化炭素還元生成物の¹³C{¹H}核磁気共鳴分光法や180-水光酸化後のラマン分光法により裏付けた。また、光触媒活性と材料構造との相関を解明し、今後の太陽光利用の有用な指標になると期待する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光を電気エネルギーに変換する太陽電池についてはすでに商用水準にあるが、光合成のように水を安価な電子源・プロトン源として光エネルギーを化学エネルギーの形に変換・蓄えることで燃料を合成する手法は、いまだ挑戦的である。本研究により二酸化炭素の還元固定化についての知見が深まったとともに、光エネルギーを直接化学エネルギーへ変換する上での材料構造についての適切な設計指針が得られており、これら成果の学術論文等による外部発表（現在準備中）により、高活性な光触媒の実現に資すると期待する。

研究成果の概要（英文）：Electrochemical and photochemical fixation of carbon dioxide has been achieved using water as an abundant and cheap proton and electron source, and the catalytic ability was corroborated by using isotope-labelling experiment using ¹³CO₂ and ¹³C{¹H} nuclear magnetic resonance spectroscopy for the electrolysis experiments and 180-water coupled with Raman spectroscopy for the photolysis of water. The relationship between the photocatalytic ability and the structure of the photocatalysts has also been elucidated, and these findings will be of use for the utilization of solar energy in future.

研究分野：無機化学

キーワード：人工光合成 光触媒 水分解 二酸化炭素還元 ランタノイド系複合酸化物 結晶成長 同位体標識実験 ラマン分光法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

太陽光を電気エネルギーに変換する太陽電池についてはすでに商用水準にあるが、光合成のように水を安価な電子源・プロトン源として光エネルギーを化学エネルギーの形に変換・蓄えることで燃料を合成する手法は、いまだ挑戦的である。本研究では高触媒活性と高耐久性の両立を志向した無機材料の設計・評価と、それを利用した光化学的な物質変換系の構築、およびその速度論的解析という3段階の研究課題を設定した。

2. 研究の目的

事実上無尽蔵のエネルギー源である太陽光の有効利用を行うには、可視光および近赤外光のエネルギーを電気エネルギーへと変換するだけでは不十分であり、水素などの化学結合エネルギーへと変換することで『一時保存』する手法の確立が不可欠である。現在は『一時保存』された化学エネルギーとしての化石燃料(炭化水素)を人類は一方的に利用しているが、将来的には太陽光と水(水および電子源)と二酸化炭素(炭素源)から炭化水素を再生する必要がある。このような系の構築と、得られた材料構造・触媒活性の相関に関する知見の取得を目的とした。

3. 研究の方法

触媒活性の評価は長岡技術科学大学・工学部において行った。電気化学は塩化銀電極を参照電極に、白金メッシュを対極に用いた3極セルにより評価した。塩橋としては、陰イオン交換膜(Selemion)あるいは陽イオン交換膜(Nafion)を用いた。電気化学アナライザーに接続した3極式電気化学セルによる電気分解は、流量計で3~10 mL/min程度に流量を制御した窒素、二酸化炭素、あるいは一酸化炭素の定常流通状況下で行い、電気化学反応により生じたガスを含む下流ガスは直接ガスクロマトグラフィーへ導入し、30分おきに0.5 mLの流通ガスを定量評価した。電解質としては0.1 M程度のNaHCO₃水溶液を用いた。電解質調整時のpHは11~12程度であったが、二酸化炭素を30分程度流通することで、pH 6.8の水溶液を得た。液相生成物については、電解実験終了後に4.5 mLの電解質と内部標準物質としてのDMSOを適量含む重水0.5 mLとを核磁気共鳴用ガラス試験管にて混合し、これをプレサチュレーション法による¹H NMRを行うことで定量した。

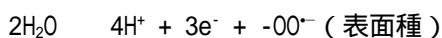
光触媒活性は、長岡技術科学技術大学・工学部において実施した。調製した試料は、X-線回折(X-ray diffraction, XRD)、窒素吸脱着測定、電界放射型走査電子顕微鏡(field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM)、透過型電子顕微鏡(transmission electron microscopy, TEM)、制限視野電子線回折(selected area electron diffraction)、高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF STEM)、エネルギー分散形X線分光法(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)、レーザーラマン分光法、定常状態吸収スペクトル測定、および電気化学手法により評価した。

4. 研究成果

まず、水(水および電子源)と二酸化炭素(炭素源)から炭化水素を再生するための無機触媒材料の設計・評価を行った。メソ多孔質有機無機複合規則構造体を前駆体として600度で焼成することで金属酸化物材料を得、その基礎物性をXRD、FE-SEM、ならびに電気化学測定により評価した。その結果、亜酸化銅による準安定構造が生じていることが分かった。次に、この触媒材料を利用した電気分解実験を窒素雰囲気下で行ったところ、ファラデー効率がほぼ100%で水素発生することが確かめられた。これは、電気化学アナライザーで取得した電流情報から求まる電荷量と、ガスクロマトグラフィーにより定量した水素物質量の2倍(水素1分子の生成に2電子が必要なことに起因する)がほぼ1:1で対応したことに相当する。これより、今回構築した電気化学系においてはとりわけ気体生成物の定量が可能であることを確かめた。次に、同様の3極式電気化学セットアップにおいて定常状態の二酸化炭素ガスを流通することで、電気化学的な二酸化炭素還元を評価した。その結果、可逆水素電極(reversible hydrogen electrode (RHE))に対して-0.6 V程度の印加電圧においてもエチレン・エタン等の炭化水素生成物を安定して生成するとともに、¹³C-標識二酸化炭素を用いた電解実験及び引き続き核磁気共鳴分光法実験(¹³C{¹H} NMR)により『二酸化炭素が多電子/多プロトン還元を受けることによる炭化水素合成』を確かめた。また、40時間以上の活性を持続する触媒表面の創製をこれまでに達成した。

これに並行して無機酸化物の光触媒活性と構造相関についての知見が得られたため、これについても詳細な検討を行った。具体的には酸化セリウムと酸化ランタンを適量混合した試料を1000度、1200度、1400度、1600度でそれぞれ焼成し、XRDで評価した。その結果、1600度焼成試料においてはより低角側にシフトしたXRDパターンおよび電子線回折パターンが得られており、Ce⁴⁺よりモイオン半径の大きなLa³⁺が固溶した相が1600度熱処理で生じていると考えた。こ

れはラマン測定によっても確かめられている。他方、1200 度焼成試料においては、もとのセリア相と上述の均一固溶相両方の X-線ならびに電子線回折が得られており、TEM 測定ならびに HAADF-STEM/EDS により両相の確認ならびに両相界面の観測に成功している。また、電気化学測定により、セリア相由来の -0.3 V vs RHE 程度のフラットバンドポテンシャルに加えて、0 V s RHE 程度のフラットバンドポテンシャルの存在を確認しており、これは上述の固溶相に起因すると推定した。1200 度焼成試料においては両方の準位の存在が示唆されており、このことから X-線回折・電子線回折・ならびに電子顕微鏡により確認された 2 つの結晶相が電気化学的にも異なる状態にあることを裏付けた。これら調製試料および適宜助触媒を担持した試料を含む水溶液を石英セルに移し、流量計で流量を制御した二酸化炭素あるいは窒素ガスを流通した状態で光触媒活性を行ったところ、1200 度付近で焼成した試料で顕著な触媒活性が得られた。上述の議論により、2 つの相が共存し、両相間で電位差があることからこの勾配を利用した電荷分離が進行し、これにより 1200 度焼成試料では光触媒活性が顕著であったと考察している。また、1200 度熱処理試料を通常の ^{16}O -water および ^{18}O -water 中で光照射したのちラマン分光法で評価したところ、 1157 cm^{-1} 付近に現れるスーパーオキソ表面種に起因すると思われるラマンピークが 1097 cm^{-1} へとシフトした。このエネルギー差は ^{16}O - ^{16}O および ^{18}O - ^{18}O の振動エネルギー差によることから、第一にスーパーオキソ種のラマン共鳴であることが裏付けられたとともに、第二にこの同位体標識実験の結果は表面での少なくとも 3 電子水酸化(下記参照)が進行していることを示唆する。



このようなシフトは 1200 度焼成試料でのみ確認されたことから、2 相共存試料においてのみ水を電子減とした光触媒活性があることを強く裏付けていると考える。1000 度では固溶相の生成が不十分であり、また 1400 度焼成試料では粒子間の融合による比表面積低下が触媒活性の低下につながっていると考察している。今後、1200 度程度焼成試料への時間分解分光法の適用により、本研究の当初の最終目標であった速度論解析を期する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 7 件)

1. 2 相共存組織がもたらす CeO_2 系複合酸化物の光触媒反応活性

工藤 弘晶、庄司 一輝、山本 雅納、佐藤 一則
日本金属学会 2018 年秋期(第 163 回)講演大会、2018 年

2. Y_2O_3 - CeO_2 複合酸化物における水中溶存 Cu イオンの光電析と CO_2 光還元反応活性

工藤 弘晶・山本 雅納・佐藤 一則
日本金属学会 2018 年春季講演大会、2018 年

3. 酸化セリウム系複合酸化物を用いた水中溶存銅イオンの光電析と光還元活性

工藤 弘晶・山本 雅納・佐藤 一則
日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部 平成 29 年度連合講演会、2017 年

4. メソ構造金属酸化物を用いた電気化学的二酸化炭素還元による液体含酸素炭化水素合成

後藤 詠美・山本 雅納・佐藤 一則
日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部 平成 29 年度連合講演会、2017 年

5. 有機化学および学際領域における分析化学

山本 雅納
中部大学 応用生物学部 有機・分析化学研究法特論、2017 年

6. 複合酸化物半導体表面における金属微粒子の光電析形態と反応活性サイト

工藤 弘晶・山本 雅納・佐藤 一則
日本金属学会 2017 年秋期講演大会、2017 年

7. Photophysical investigation of a macromolecular pentad for water oxidation

Jens Föhlinger, Masanori Yamamoto, Jonas Petersson, Hiroshi Imahori, and Leif Hammarström
28th International Conference on Photochemistry 2017, Strasbourg, (PSS-OR-14) 2017 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：触媒材料、含酸素炭化水素製造装置及び含酸素炭化水素製造方法

発明者：山本 雅納、佐藤 一則

権利者：山本 雅納、佐藤 一則

種類：特許

番号：特願 2017-198623

出願年月日：2017 年 10 月 12 日出願

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://mol-chem.com/yamamoto/index.html>

6．研究組織

(1)研究分担者

(2)研究協力者

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。