

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05207

研究課題名（和文）表面プラズモン共鳴を利用した光熱触媒による二酸化炭素のメタン化

研究課題名（英文）Reduction of CO₂ into chemical fuel using photothermal and plasmonic effects

研究代表者

加古 哲也（KAKO, Tetsuya）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：00399411

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：二酸化炭素を触媒、光、水素を利用してメタンを始めとする化学エネルギーに効率よく変換する触媒材料及びそのシステムについて研究を行った。その結果、複数の実験系および触媒において表面プラズモン共鳴を有効に利用した光熱触媒反応が観測され、活性の向上が見られた。その活性向上効果は表面プラズモン共鳴を示す金属と合金の距離や光吸収能、担体などによって大きく影響を受け、また、その影響、効果についてのメカニズムについても併せて考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化炭素還元反応では比較的合成しづらいメタノールを常圧で銅触媒を用いることで初めて産出させることに成功した。メタノールはメタンよりも液体で保持しやすいので、運搬、移動という点でメリットがあると思われる。これらの成功には表面プラズモン共鳴が寄与しており、その効果を様々な触媒、（二酸化炭素還元メタン合成などの）反応系において確認できた。メタンの生成活性を向上させることにも成功した。

研究成果の概要（英文）：We investigated reduction of CO₂ into chemical fuels such as methane using catalyst, light irradiation, and hydrogen. The results indicate that synergistic effects between photothermal and plasmonic effects occurred and the reduction activity was improved further. The enhancement effect was influenced by the distance between metal and alloy, light absorption property of the catalysts and support. The enhancement mechanism was also discussed in this research.

研究分野：触媒反応

キーワード：光 二酸化炭素 温暖化 還元

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、地球の温暖化により、地球規模の気候変動が起き、日本でもこれまでにない大規模な大雨や洪水などの災害に見舞われており大問題になっている。地球の温暖化の原因の 1 つとして、化石燃料の大量消費による二酸化炭素濃度の上昇が挙げられており、二酸化炭素濃度をこれ以上増やさないあるいは減らす研究がさかんになされてきている。このうち、二酸化炭素の回収、二酸化炭素の再資源化による再利用などは有効な方法の 1 つであるとされている。

2. 研究の目的

大気中あるいは工場などの排ガスなどに含まれる二酸化炭素の回収を想定して、二酸化炭素ガスをより環境に優しい水素と(模擬)太陽光(熱)触媒により還元してメタンを始めとする化学エネルギーに変換する技術について研究を行い、より適した触媒を開発して、その変換効率を高めることを目的とした。さらには、一部の金属が示す表面プラズモン共鳴による局所的な熱上昇をも利用して活性増大を図ることも目的とした。

3. 研究の方法

触媒試料はゾルゲル法や水熱合成法などを利用して作製した。その二酸化炭素から有用化学エネルギーへの変換活性は流通系あるいはバッチ系を用いて評価した。すなわち、触媒をリアクターに分散させて静置し、その後二酸化炭素ガスあるいはアルゴンベースの二酸化炭素ガスで置換し、そこに模擬太陽光(ソーラーシミュレーターや Xe ランプ)で光照射し、生成したガスをガスクロマトグラフや GC-MS によって定性および定量した。反応メカニズムの解析には上記の装置に加えて In-Site FT-IR を利用した。

4. 研究成果

(1) 太陽光特に模擬太陽光などの光エネルギーと触媒金属などに含有する金属や金属化合物の表面プラズモン共鳴による熱および光励起を利用して、二酸化炭素の還元などを行い、メタンなどの有用な化学燃料の合成についての研究を行った。光による温度上昇を制御するため、よりマイルドな光照射条件を選択し、さらには必要に応じてヒーターを利用して、光照射の有無で表面に温度差が生じないように表面温度をモニターし温度コントロールを行った。

特に本研究では流通系で実験を行い、水素:CO₂が2:1とより水素量が少ない条件でルテニウム系材料を触媒と利用し、担体にシリカと酸化チタンと2種類の材料を用い、その担体効果も調べた。まず、担体を酸化チタンにして、光の照射有無条件下での表面温度とメタン生成活性の関係について検討した。

光照射の有無に関係なく、メタンが主生成物として確認され、他の生成物はほとんど確認されなかった。そして、表面温度が上昇するにつれて活性の増大が見られた。一方、光照射によって表面温度が同じでも約 1.2~1.4 倍の活性上昇が見られた(図1)。これは様々な分析結果から光触媒反応よりはむしろ表面プラズモン共鳴により活性が増大しているものと見られた。また、酸化チタン系では 2~30 の温度上昇分のプラズモン共鳴効果が確認された。一方、担体をシリカに変えると光照射効果は約 2 倍にまで上昇した。これは酸化チタン担体がより還元されやすく、より分極されやすくなるため、より CO₂ の吸着が阻害され、反応を幾分阻害しやすいからであると考えている。それゆえ、塩基の追加導入は分極を抑えるため CO₂ の吸着に有効であるものと考えられた。他方、金属酸化物以外にもナイトライド、特にカーボンナイトライドを担体に用いたが、活性は却って低下するという現象も確認できた。

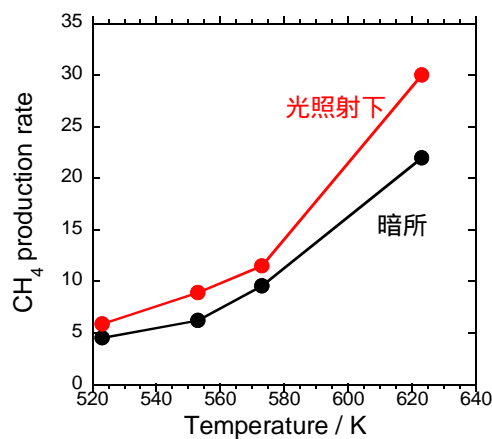


図1 光照射の有無による活性差

(2) 多くの合成した材料の中から湿式法で金ロジウム合金を合成し酸化チタン薄膜の上に担持した材料に着目した。二酸化炭素と水素を 1:4 の比で流したフロー系で活性を評価したところ、光照射によりメタンの生成活性が顕著に向上することが明らかになった。これは光照射により一部の可視光が金を主体とする表面プラズモン共鳴により吸収され、励起し、熱電子がより局所的かつより選択的に金属触媒表面へと拡散し、表面に強い熱エネルギーを伝え、温度上昇を誘起したものと考えられる。その結果、非プラズモンの光照射の場合と比してより短時間で温度上昇

させることができ、メタン生成反応が進行したものと考えられた。さらには合金化により金からロジウムへの熱電子の拡散距離がより短くなりうるため熱電子由来の熱の伝導効率がさらに増大し、より活性が向上しているものと考えられた。

(3) 更には、異なる触媒として銅担持酸化亜鉛を利用し、同様に水素を利用した二酸化炭素の還元実験を行った。その結果、二酸化炭素から有用化学エネルギー成分のメタノールと一酸化炭素の生成が確認され、光照射により、これらのメタンと同様に有用な化学エネルギー源物質の生成活性が増大した。この増大は光子による反応の寄与が示唆された。特に、触媒中の Cu は波長約 600nm 付近を中心としてブロードに表面プラズモン共鳴による吸収を示しているため、追加実験として 600nm 付近の光を選択的に照射したところ、活性の増大が顕著にみられ、他の波長、例えば 1 光子あたりのエネルギーがより大きな紫外光と比べて最大約 10 倍寄与率が増大した(図2)。つまり、光を特定の波長に変換して絞り込むことで活性を大幅に上昇させることができた。また、光照射による温度上昇は無視できるので、この最大約 10 倍の活性上昇は表面プラズモン共鳴(LSPR)による光吸収に伴う熱電子生成に関係するものと考えられた。この熱電子のポテンシャルは ZnO の伝導帯のボトムのパテンシャルよりも低いものと考えられるので、Cu から ZnO 表面へ移動でき、電子と(銅表面の)ホールとの再結合をより抑制する。それとともに反応中間体を活性化させる(例えば、反応中間体 HCOO 種の触媒表面への吸着を弱め、触媒被毒を緩和する)ものと(in-situ FT-IR での CO₂ 水素還元反応中の触媒表面の測定結果などから)考えられ、その結果還元反応が促進したものと考えている。この研究は大気圧中でメタノールが銅触媒を利用した光熱触媒反応において検出された初めての例であり、表面プラズモン共鳴により活性化エネルギーを約 40% 下げることがも明らかにした。

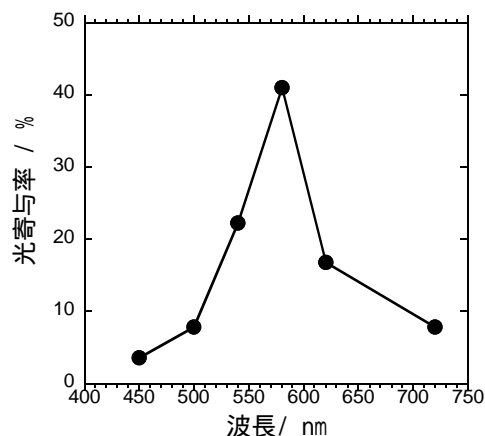


図2 光の照射波長と活性寄与率との関係

(4) 二酸化炭素の還元反応には水素を利用するが、通常はアルカリ水の電気分解などから作られる。そこで、まず、光熱反応を利用して、我々の日常生活に豊富に存在する有機物からより環境に優しい水素を作製し、それを利用して光還元反応に応用していくことを考えた。そこで、汎用で日常にありふれたものと(光)熱触媒反応を利用して水素を作製することも試みた。

光照射による光触媒効果を排除するために模擬太陽光照射により光触媒活性を示さないシリカを担体として利用し、銅単体触媒あるいは銅ニッケル合金触媒、エタノールを利用してフロー系で実験を行った。その結果、銅単体触媒でも水素の製造が確認できたが、銅ニッケルの合金触媒を利用することで、水素製造活性は最大2倍程度上昇した。可視光照射の有無で活性の増大が確認できており、そのアクションスペクトルが吸収最大値でほぼ最大となっていることから、これらの活性上昇は表面プラズモン共鳴による効果であることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Li, J. Ren, S. Ouyang, W. Hou, T. Petit, H. Song, H. Chen, D. Philo, T. Kako and J. Ye	4. 巻 259
2. 論文標題 Atomic carbon chains-mediated carriers transfer over polymeric carbon nitride for efficient photocatalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL	6. 最初と最後の頁 118027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2019.118027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 H. Song, X. Meng, S. Wang, W. Zhou, X. Wang, T. Kako, J. Ye	4. 巻 141
2. 論文標題 Direct and Selective Photocatalytic Oxidation of CH ₄ to Oxygenates with O ₂ on Cocatalysts/ZnO at Room Temperature in Water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY	6. 最初と最後の頁 20507-20515
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b11440	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 F. Ichihara, F. Sieland, P. Hong, D. Philo, A. Duong, K. Chang, T. Kako, D. Bahnemann, and J. Ye	4. 巻 124
2. 論文標題 Photogenerated Charge Carriers Dynamics on La- and/or Cr-Doped SrTiO ₃ Nanoparticles Studied by Transient Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1292-1302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b09324	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 H. Song, T. Kako et al.	4. 巻 8
2. 論文標題 Visible-Light-Mediated Methane Activation for Steam Methane Reforming under Mild Conditions: A Case Study of Rh/TiO ₂ Catalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 7556-7565
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b01787	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 L. Shi, T. Kako et al	4. 巻 224
2. 論文標題 Implantation of Iron(III) in porphyrinic metal organic frameworks for highly improved photocatalytic performance	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 60-68
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2017.10.033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Kako et al.,	4. 巻 1
2. 論文標題 Study on the enhancement of photocatalytic environment purification through ubiquitous-red-clay loading	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 SN Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s42452-018-0149-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計1件

1. 著者名 加古哲也, H. Song, X. Meng, Z. Wang, 葉金花	4. 発行年 2019年
2. 出版社 工業調査会	5. 総ページ数 6
3. 書名 化学装置	

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------