

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15665

研究課題名（和文）無水固気相光触媒反応 - 革新的二酸化炭素資源化プロセスの開拓

研究課題名（英文）Anhydrous solid-gas-phase photocatalytic reaction - development of an innovative process for carbon dioxide recycles

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）：二酸化炭素資源化反応を実用化するためのブレイクスルーになりうる「無水固気相型」二酸化炭素資源化プロセスを開発することを目的とし、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、酸化銀 炭酸銀 金属銀 酸化銀の銀サイクルの有効性を実証することを目指したが、このサイクルの中核である炭酸銀 金属銀のプロセス実現が叶わなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

提案にした銀化合物サイクルの実現は叶わなかったが、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たことは非常に重要な知見であり、この知見は太陽光を用いた人工光合成技術をはじめとするエネルギー問題解決技術の一端をになう可能性があると考えている。

研究成果の概要（英文）：In this study, I aimed to develop an "anhydrous solid-gas-phase" chemical process that could be a breakthrough for the practical application of carbon dioxide recycles. I have focused on silver(I) oxide as a mediator that reacts with gaseous carbon dioxide, have tried to demonstrate "silver(I) oxide-silver carbonate-silver metal-silver oxide" cycle. However, the "silver carbonate to silver metal" process, which is the most important cycle, was not realized.

研究分野：光触媒

キーワード：光触媒 二酸化炭素資源化 多電子移動反応 銀化合物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

無水固気相型二酸化炭素資源化反応 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。

最適ターゲットとしての一酸化炭素 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液相型の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。

二酸化炭素の分解による一酸化炭素生成 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 (Y. Hori, et. al., *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1833 など) や、金や銀などの助触媒を担持させた光触媒による反応 (M. Yamamoto, et. al., *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 16810 など) 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(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 (K. Chandrasekaram, J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.*, **99** (1983) 7), 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。

2. 研究の目的

以上の背景等から考えて、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。

3. 研究の方法

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(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。まずステップ b に注力し、炭酸銀担持酸化チタンを調整後、主要設備として導入した高強度 UV-LED 光源（365 nm/最高 1 W cm²程度）を用いて光を照射し、生成物をガスクロマトグラフィーにより確認した。また、担持した炭酸銀も各種測定法を用いて特性評価した。

4. 研究成果

まずは酸化チタン触媒上に炭酸銀を析出させ、炭酸銀サイクルの中核である無水固相光触媒反応による一酸化炭素と酸素の生成（ステップ b）を確認することを目指した。炭酸銀は(A)炭酸銀と光触媒の混合スラリーの乾燥、あるいは、(B)光析出法により光触媒上に金属銀を析出させたものを、酸素あるいはオゾン含有酸素気流中で焼成して酸化銀とした後、二酸化炭素と反応させるなどの方法を用いて析出させ、粉末 X 線回折、X 線光電子分光法などによって組成と状態を確認した。次に、水分を除去した不活性雰囲気中において、主要設備として導入した高強度 UV-LED 光源（365 nm/最高 1 W cm²程度）を用いて光を照射したが、二酸化炭素の生成のみ確認され、一酸化炭素と酸素の生成を確認することができなかった。おそらく水分の存在が原因であり、ほんのわずかでも含まれている場合、水が電子源として働いてしまい、酸化銀に戻ってしまうことが原因だと考えられる。なお、反応後の試料の粉末 X 線回折、X 線光電子分光法などによって生成する金属銀、酸化銀の組成と状態を確認している。

光触媒反応による炭酸銀の分解段階に次いで重要なプロセスである、金属銀から酸化銀への再生反応（ステップ c）の条件最適化もはかった。光析出法により金属銀を光触媒上に析出させ、空気中の酸素での熱反応あるいは銀粒子の表面プラズモン吸収による光酸化反応による酸化銀への酸化反応を最適化した。銀化合物の状態は赤外吸収スペクトルにより確認した。光触媒反応は温度依存性がほとんどないことが知られているため、上述のステップにこの熱酸化を導入することが可能である。また、金属銀の表面プラズモン共鳴の吸収波長である可視光により、金属銀が酸化銀に変化することが報告されており（K. Naoi et al., Chem. Commun. (2005) 1288 など）、可視光によって金属銀を酸化銀に再生させることであれば、光触媒として紫外光に反応する酸化チタンやチタン酸ストロンチウムを用いることで、太陽光スペクトルのうちの紫外光だけでなく可視光の一部も利用でき、また、上記 2 つのステップを同時に進めることも可能となる。

また、炭酸銀サイクルの開始反応である酸化銀と二酸化炭素の反応（ステップ a）の条件最適化もおこなった。

これまでの検討の結果、肝心のステップ b を実現することができず、提案した「新規サイクル」を実現することが今回はかなわなかった。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（S. Takeuchi, M. Takashima et. al, Chem. Lett., 47, 373-376 (2018)）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。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ketwong, P.; Yoshihara, S.; Takeuchi, S.; Takashima, M.*; Ohtani, B.	4. 巻 153
2. 論文標題 Light intensity-dependence studies on the role of surface deposits for titania-photocatalyzed oxygen evolution: Are they really cocatalysts?	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 124709
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0014913	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6件（うち招待講演 2件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 ZHU, Xuezhi・TAKASHIMA, Mai・OHTANI, Bunsho
2. 発表標題 Light-intensity and Action-spectrum Analysis of Tungsten(VI)-oxide Photocatalysis
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2021年冬季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高島舞・大谷文章
2. 発表標題 光触媒反応速度の光強度依存性解析にもとづく反応機構の解明 - デジタルキネティクス創出の試み
3. 学会等名 第39回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 TAKASHIMA, Mai・KETWONG, Pradudnet・TAKEUCHI, Shugo・YOSHIHARA, Shun・OHTANI, Bunsho
2. 発表標題 多電子移動光触媒反応の速度論的解析 - 「有効粒子体積」導入の試み
3. 学会等名 第39回固体・表面光化学討論会（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 KETWONG Pradudnet, ZHU Xuezhi, TAKASHIMA Mai, OHTANI Bunsho
2. 発表標題 Development of a Precise Method for Light-intensity Dependence of Photocatalytic Reaction Rates
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takashima Mai
2. 発表標題 Photocatalysis and digital kinetics
3. 学会等名 Seminar at Maejo University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高島舞
2. 発表標題 光触媒反応と光強度依存性
3. 学会等名 第35回ライラックセミナー・第25回若手研究者交流会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Takashima, M.; Ohtani, B.,	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 562
3. 書名 Material Sciences in Photocatalysis	

1. 著者名 高島 舞 大谷 文章	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術評論社	5. 総ページ数 176
3. 書名 光触媒が一番わかる	

〔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
---------	---------