

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04769

研究課題名(和文) 紫外光・可視光を反応に、赤外光を物質移動に活用する光触媒二酸化炭素改質反応器開発

研究課題名(英文) Development of photocatalytic CO₂ reactor to utilize ultraviolet, infrared and infrared light to reaction and mass transfer, respectively

研究代表者

西村 顕 (Nishimura, Akira)

三重大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60345999

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、赤外光域光に対して吸収特性を持つP4010の最適担持量の解明とCO₂還元反応の燃料生成プロセスである還元反応の際に必要なH⁺の供給剤の最適化に着目した。以上の2点の研究課題を解決することでCO₂還元性能向上条件を決定することを、本研究の目的とする。
本研究では、ゾルゲル・ディップコーティング法を用いて異なるP4010担持量のP4010担持TiO₂光触媒を作製した。作製したP4010担持TiO₂光触媒について、SEM、EPMA、XPSにより表面性状分析を行った。また、H⁺供給剤としてNH₃とH₂Oを選定し、これらとCO₂のモル比をそれぞれ変更した場合のCO₂還元性能評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、世界で初めてTiO₂系光触媒で赤外光に応答してCO₂還元を実現することに成功した。P4010をTiO₂に担持した光触媒自体前例がなく、さらにTiO₂に担持するP4010の量の最適化、およびP4010作成時のボールミル攪拌時間の最適化に成功したのも前例がない成果である。

研究成果の概要(英文)：This study focuses on (i) clarification on the amount of loaded P4010 which absorbs the infrared light, (ii) optimization on the provider of H⁺ which is needed for the reduction reaction in the photocatalytic CO₂ reduction.
In this study, we provided P4010/TiO₂ with different amount of loaded P4010 by means of the sol gel and dip coating process. We characterized the prepared P4010/TiO₂ by SEM, EPMA and XPS. In addition, we selected NH₃ and H₂O as a provider of H⁺ and evaluated the characteristics of CO₂ reduction changing the molar ratio of these provider of H⁺ and CO₂.
As a result, the highest CO₂ reduction performance was obtained in case of CO₂:NH₃ = 3:2 with the loading amount of P4010 of 1.1 wt%. The amount of produced CO is 583 micro-mol/g under the illumination condition with infrared light only.

研究分野：CO₂削減・利用キーワード：光触媒 CO₂還元 赤外光応答 プロトン供給剤

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

TiO₂ 光触媒は、紫外光照射下で CO₂ を H₂O, NH₃ 等の還元剤との共存下で、CO や CH₄ といった燃料種に還元できることが知られている。しかし、TiO₂ の CO₂ 還元性能は未だ低い。そこで本研究では、TiO₂ が 380 nm 以下の波長の紫外光にしか応答しないこと、および将来的な太陽光利用を想定し P₄O₁₀ 担持による可視光 赤外光応答化で CO₂ 還元性能向上を目指すことにした。P₄O₁₀ を TiO₂ に担持した光触媒の開発事例および CO₂ 還元性能評価事例はない。そのため P₄O₁₀ の最適担持量を選定する必要があると考えた。また、CO₂ 還元性能向上には還元剤の選定が重要である。本研究では NH₃ と H₂O を用い、CO₂ とのモル比を変化させて CO₂ 還元性能向上に資する最適条件を検討する必要があると考えた。

2. 研究の目的

異なる担持量の P₄O₁₀ を TiO₂ に担持した光触媒を作製し、照射光波長を、紫外光を含む広波長域(185 nm ~ 2000 nm; UV), 紫外光域を除いた可視光域以上の波長域(401 nm ~ 2000 nm; VIS), 紫外光, 可視光域を除いた赤外光域以上の波長域(801 nm ~ 2000 nm; IR) と変化させて CO₂ 還元性能を評価し、最適 P₄O₁₀ 担持量を調査する。また、CO₂ と還元剤である NH₃ と H₂O のモル比を変化させて、CO₂ 還元性能を評価し、最適モル比を明らかにする。

3. 研究の方法

P₄O₁₀ 担持 TiO₂ 光触媒の作製方法としてゾルゲル・ディップコーティング法を用い、その際に Ti ゾル溶液中の粉末 P₄O₁₀ 量を調整することで、異なる担持量の P₄O₁₀ 担持 TiO₂ 光触媒を作製した。CO₂ 還元実験では、P₄O₁₀ 担持 TiO₂ を設置した真空引き後のリアクター内に CO₂ と NH₃ もしくは H₂O の混合気体を所定のモル比になるように導入する。CO₂ と NH₃ のモル比は、1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 3 : 2, 3 : 8 と変化させた。CO₂ と H₂O のモル比は、1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 と変化させた。CO₂ 還元実験では、Xe ランプを用い、所定時間 UV (185 nm ~ 2000 nm), シャープカットフィルタで紫外光をカットした VIS (401 nm ~ 2000 nm), 同様にシャープカットフィルタで紫外光, 可視光をカットした IR (801 nm ~ 2000 nm) をそれぞれ照射した。照射時間 0 ~ 8 時間で 2 時間毎にリアクター内のガスをサンプリングし、FID ガスクロマトグラフおよびメタナイザーにて生成物 (CO) のガス分析を行った。

4. 研究成果

まず、本研究で最高 CO 生成性能が得られた P₄O₁₀ 担持量 1.1 wt% の P₄O₁₀ 担持 TiO₂ の SEM 画像と EPMA 画像をそれぞれ図 1, 2 に示す。なおいずれも倍率は 1500 倍である。図 2 より、Ti の分析結果は歯のような形状で担持されている。これは焼成時に基材の Si と Ti との熱膨張率の違いにより熱応力が生じたためと考えられる。これは図 1 から観察される。また図 2 より、P が Ti の上に均一に担持されていることが観察される。

次に CO₂ 還元性能について議論する。照射波長域光によらず、CO₂ 還元による生成燃料として CO が得られた。その最高生成濃度は、CO₂/NH₃ 系では、UV において CO₂ : NH₃ = 3 : 2, P₄O₁₀ 担持量 1.1 wt% において 1152 μmol/g, VIS において CO₂ : NH₃ = 3 : 2, P₄O₁₀ 担持量 1.1 wt% において 709 μmol/g, IR において CO₂ : NH₃ = 3 : 2, P₄O₁₀ 担持量 1.1 wt% において 583 μmol/g となった。ここで、P₄O₁₀ 担持量 1.1 wt% , IR において CO₂ と NH₃ のモル比を変化させて CO 生成物質量の経時変化を比較したグラフを図 3 に示す。

また、CO₂/H₂O 系では、UV において CO₂ : H₂O = 1 : 1, P₄O₁₀ 担持量 1.1 wt% において 1038 μmol/g, VIS において CO₂ : H₂O = 1 : 1, P₄O₁₀ 担持量 1.1 wt% において 456 μmol/g, IR において CO₂ : H₂O = 1 : 1, P₄O₁₀ 担持量 1.1 wt% において 394 μmol/g となった。CO₂/NH₃ 系, CO₂/H₂O 系いずれにおいても、最高 CO 生成濃度は CO 生成の理論モル比で得られた。ここで、P₄O₁₀ 担持量 1.1 wt% , IR において CO₂ と H₂O のモル比を変化させて CO 生成物質量の経時変化を比較したグラフを図 4 に示す。

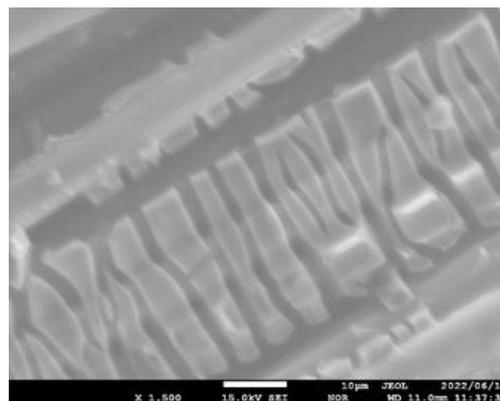


図 1 SEM 画像

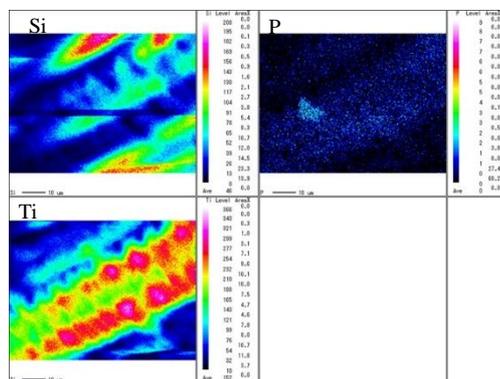


図 2 EPMA 画像

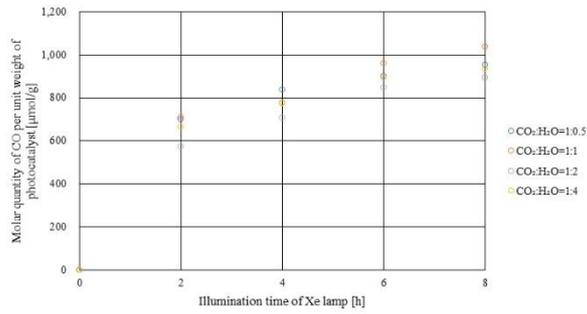


図3 CO₂/NH₃系の経時変化

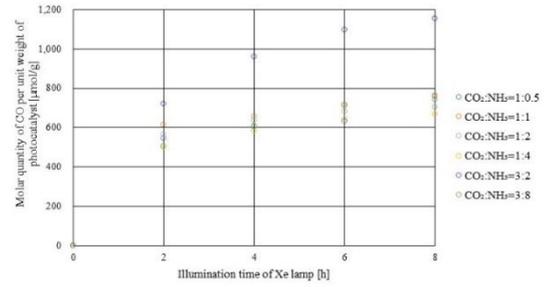


図4 CO₂/H₂O系の経時変化

なお、エネルギー変換効率についても試算したところ、最もエネルギー変換効率が高いのは、P₄O₁₀担持量 13.4 wt%の P₄O₁₀担持 TiO₂を用いた UV、CO₂:NH₃=3:2、P₄O₁₀担持量 1.1 wt%条件であり、 $3.61 \times 10^{-3} \%$ であった。これは、CO 最高生成濃度が 853 ppmV と最も高い値を示したためである（ $\mu\text{mol/g}$ 基準だと上記した値になる）。

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 6件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Akira Nishimura, Takaharu Kato, Homare Mae and Eric Hu	4. 巻 12
2. 論文標題 Impact of Black Body Material Enhanced Gas Movement on CO2 Photocatalytic Reduction Performance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 catalysts	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/catal12050470	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Akira Nishimura, Homare Mae, Takahiro Kato and Eric Hu	4. 巻 6
2. 論文標題 Utilization from Ultraviolet to Infrared Light for CO2 Reduction with P4010/TiO2 Photocatalyst	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physics & Astronomy International Journal	6. 最初と最後の頁 145-154
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Akira Nishimura, Homare Mae, Ryo Hannyu and Eric Hu	4. 巻 6
2. 論文標題 Impact of Loading Amount of P4010 on CO2 Reduction Performance of P4010/TiO2 with H2O Extending Absorption Range from Ultraviolet to Infrared Light	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physics & Astronomy International Journal	6. 最初と最後の頁 186-194
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Akira Nishimura, Ryo Hanyu, Homare Mae and Eric Hu	4. 巻 5
2. 論文標題 Impact of Black Body Material on CO2 Reduction Performance of P4010/TiO2 with NH3	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physics and Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.36266/JPCR/155	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Akira Nishimura, Ryo Hanyu, Homare Mae, Hiroki Senoue and Eric Hu	4. 巻 13
2. 論文標題 Heat-Transfer Analysis of the Promotion of the CO2 Reduction Performance of a P4010/TiO2 Photocatalyst Using a Black Body Material	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 catalysts	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal13121477	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Akira Nishimura, Hiroki Senoue, Homare Mae, Ryo Hanyu and Eric Hu	4. 巻 14
2. 論文標題 CO2 Reduction Performance with Double-Layered Cu/TiO2 and P4010/TiO2 as Photocatalysts under Different Light Illumination Conditions	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 catalysts	6. 最初と最後の頁 1-16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal14040270	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Akira Nishimura
2. 発表標題 Impact of Black Body Material Enhancing Gas Movement on CO2 Reduction Performance of TiO2 Photocatalyst
3. 学会等名 2nd Edition of Catalysis, Chemical Engineering and Technology Virtual (V-CCET2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akira Nishimura
2. 発表標題 Absorption from Ultraviolet to Infrared Light for Promotion of CO2 Reduction with P4010/TiO2
3. 学会等名 CATALYSISMEET2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akira Nishimura
2. 発表標題 Mass Transfer Promotion by Black Body Material to Improve the CO2 Reduction Performance of TiO2 Photocatalyst
3. 学会等名 10th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (EuroCatalysis-2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前誉, 西村顕, 羽二生凌, 廣田真史
2. 発表標題 P4010/TiO2光触媒がCO2/H2O系, CO2/NH3系のCO2還元特性に及ぼす影響解明
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前誉, 西村顕, 羽二生凌
2. 発表標題 P4010担持量がCO2/H2O系におけるP4010/TiO2光触媒のCO2還元性能に及ぼす影響
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Akira Nishimura
2. 発表標題 Effective Utilization of Wide Range Wavelength of Light Composing Sunlight to Promote CO2 Photocatalytic Reduction Performance
3. 学会等名 2nd Global Virtual Summit on Catalysts & Chemical Engineering (Chemical Catalyst 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西村 顕
2. 発表標題 赤外光を物質移動促進に利用した場合のTiO ₂ のCO ₂ 還元性能
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akira Nishimura
2. 発表標題 Mass Transfer Promotion by Black Body Material to Improve the CO ₂ Reduction Performance of P4010/TiO ₂ Photocatalyst with NH ₃
3. 学会等名 3rd Edition of Catalysis, Chemical Engineering and Technology Virtual (V-Chemical2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 羽二生 凌, 西村 顕, 前 誉, 瀬之上 裕規
2. 発表標題 赤外光を反応と物質移動の促進に同時利用したCO ₂ /NH ₃ 系CO ₂ 還元光触媒反応器の開発
3. 学会等名 第54回化学工学会秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前 誉, 西村 顕, 羽二生 凌, 瀬之上 裕規
2. 発表標題 P4010担持量が赤外光応答P4010/TiO ₂ 光触媒のCO ₂ /NH ₃ 系におけるCO ₂ 還元性能に及ぼす影響
3. 学会等名 第54回化学工学会秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前誉, 西村顕, 羽二生凌, 瀬之上裕規
2. 発表標題 P4010担持量がCO2/H2O系およびCO2/NH3系におけるP4010/TiO2光触媒のCO2還元性能に及ぼす影響
3. 学会等名 第54回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 羽二生凌, 西村顕, 前誉, 瀬之上裕規
2. 発表標題 赤外光を反応と物質移動の促進に同時利用したCO2/H2O系CO2還元光触媒反応器の開発とその性能評価
3. 学会等名 第54回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 羽二生凌, 西村顕, 前誉, 瀬之上裕規
2. 発表標題 赤外光を反応とA1203黒体による物質移動の促進に同時利用したCO2/H2O系CO2還元光触媒反応器の開発とその性能評価
3. 学会等名 化学工学会第89年会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔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			
オーストラリア	University of Adelaide			