

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24246131

研究課題名(和文)人工光合成型二酸化炭素固定化反応のための新規光触媒の開発

研究課題名(英文)Development of new photocatalysts for CO₂ fixation of artificial photosynthesis

研究代表者

工藤 昭彦(Kudo, Akihiko)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：60221222

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,500,000円

研究成果の概要(和文)：水を電子源としたCO₂還元反応は、光エネルギーの化学エネルギーへの変換およびCO₂のC1化学原料への変換が可能であるため、CO₂の資源化という観点から非常に重要な反応である。本研究では、われわれが開発してきたソーラー水分解のための光触媒材料をベースとしたCO₂還元反応に活性な新規光触媒を数多く開発した。また、Ag助触媒の担持および炭酸塩の添加による協奏効果を見いだしたことで、水を電子源として利用しながら高選択的にCO₂を還元することに成功した。さらに、可視光応答性金属硫化物光触媒を、水を電子源として利用できる人工光合成型CO₂還元反応に有効な粉末系および電極系に展開することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Photocatalytic CO₂ reduction using water as an electron donor is an important reaction from viewpoints of artificial photosynthesis of photon to chemical energy conversion and utilization of the CO₂ as a carbon source to produce various chemicals. Various kinds of original photocatalysts that are active for CO₂ reduction have been developed based on photocatalysts for water splitting. It was revealed that Ag is an excellent cocatalyst for CO₂ reduction to form CO and an addition of bicarbonate was effective for enhancement of the photocatalytic reaction. 90% of the selectivity of CO to H₂ formation was obtained by the synergetic effect of the Ag cocatalyst and bicarbonate on the CO₂ reduction using water as an electron donor. Visible-light driven powdered photocatalysts and photoelectrodes for CO₂ reduction have also been developed employing metal sulfide photocatalyst materials that are active for H₂ production.

研究分野：化学、触媒化学、電気化学、光化学

キーワード：人工光合成 二酸化炭素 光触媒 半導体光電極

1. 研究開始当初の背景

水を電子源とした CO₂ 還元反応は、ギブズの自由エネルギー変化が正であるアップヒル反応であるため、光エネルギーを化学エネルギーに変換できる人工光合成反応である。また、本反応は、C1 化学の原料である CO などを生成することができるため、CO₂ の資源化という観点からも重要である。本研究では、以下 (1) ~ (4) に示した研究背景にもとづき、光触媒を用いた人工光合成型 CO₂ 還元反応を研究した。

(1) 水を電子源とした CO₂ 還元反応に活性な金属酸化物光触媒の開発

われわれは、アルカリ土類金属をドーピングした NaTaO₃ 光触媒が、高効率に水を分解できるワイドバンドギャップ光触媒であること報告してきた。ここで、光触媒反応は、その光触媒表面に担持する助触媒の種類によって、その反応選択性を制御することができる。以上をふまえ、上記のような高効率に水を分解できる光触媒の表面に、CO₂ 還元反応に適した助触媒を担持することで、水を電子源に用いた CO₂ 還元反応に高い活性を示す光触媒を開発できるという着想に至った。

(2) CO₂ 還元反応に活性な可視光応答性金属硫化物光触媒の開発

われわれは、水素生成反応に高い活性を示す可視光応答性金属硫化物光触媒を数多く開発してきた。一方、ZnS および CdS のような硫化物光触媒は、水素生成だけでなく、CO₂ 還元反応にも活性である。したがって、われわれが開発してきた可視光応答性金属硫化物光触媒を CO₂ 還元反応に応用することは、可視光照射下における CO₂ 還元反応に高活性な光触媒の開発およびその光触媒ライブラリーの充実による光触媒設計指針の創出の観点から非常に重要である。

(3) 金属硫化物光触媒を CO₂ 還元用光触媒として用いた水を電子源とした Z スキーム型 CO₂ 還元反応系の構築

金属硫化物を用いた犠牲試薬存在下における CO₂ 還元反応は、水を電子源とした CO₂ 還元反応の半反応 (還元側) と見なすことができる。ここでわれわれは、金属硫化物を水素生成光触媒、TiO₂ を酸素生成光触媒、還元型酸化グラフェンを電子伝達剤として用いた Z スキーム型光触媒が、ソーラー水分解に活性を示すことを見いだしている。以上をふまえ、研究背景 (2) で開発した CO₂ 還元反応に活性な金属硫化物を本 Z スキーム系に応用することで、水を電子源とした CO₂ 還元反応に活性な新規な人工光合成系が開発できるという着想に至った。

(4) CO₂ 還元反応に有効な可視光応答性金属硫化物光電極の開発

金属硫化物を用いた光触媒反応の多くは、

同系中に強力な電子供与剤を必要とする。一方、p 型半導体特性を有する金属硫化物は、水を還元する光電極 (光カソード) として利用することができるため、水の酸化に有効な対極と組み合わせることによって、水を電子源として利用できる可能性を有する。さらに、このような電極システムは、還元場 (カソード) と酸化場 (アノード) から構成されるため、還元生成物および酸化生成物を分離した状態で得ることができる。以上をふまえ、CO₂ 還元反応に活性な光カソードを開発することによって、還元生成物および酸化生成物を分離生成できる人工光合成型光電気化学システムが構築できるという着想に至った。

2. 研究の目的

(1) 水を電子源とした CO₂ 還元反応に活性な金属酸化物光触媒の開発

光触媒反応は、光生成した電子と正孔がそれぞれ関与した酸化還元反応であるため、その反応性は、金属電極触媒の性質を応用することで制御できると考えられる。すなわち、水中における CO₂ 還元反応に有効な金属電極触媒が、光触媒反応における助触媒としても有効であると期待される。そこで本研究では、種々の金属助触媒を担持したアルカリ土類金属ドーブ NaTaO₃ 光触媒を用いた水を電子源とした CO₂ 還元反応を目的とした。

(2) CO₂ 還元反応に活性な可視光応答性金属硫化物光触媒の開発

光触媒活性は、光触媒のバンド位置および吸収光量に大きく依存する。われわれが開発してきた可視光応答性金属硫化物光触媒は、元素置換および固溶体形成によって、その組成・バンド構造を緻密に制御することができるため、CO₂ 還元反応に活性な光触媒を探索するうえで有利である。そこで本研究では、元素置換および固溶体形成によって開発したさまざまな組成からなる金属硫化物光触媒を用いた可視光照射下における CO₂ 還元反応を目的とした。

(3) 金属硫化物光触媒を CO₂ 還元用光触媒として用いた水を電子源とした Z スキーム型 CO₂ 還元反応系の構築

Z スキーム系は、さまざまな光触媒および電子伝達剤から構成することができる。そこで本研究では、研究目的 (2) で開発した CO₂ 還元反応に活性な金属硫化物光触媒および還元型酸化グラフェン (RGO) -TiO₂ コンポジット酸素生成光触媒からなる Z スキーム型光触媒を用いた水を電子源とした CO₂ 還元反応を目的とした。

(4) CO₂ 還元反応に活性な可視光応答性金属硫化物光電極の開発

CO₂ 還元反応に活性な光カソードを開発するためには、その表面に CO₂ 還元活性点を構築することが重要である。また、ZnS などの

金属硫化物光触媒は、助触媒未担持で CO₂ 還元反応に活性を示すことから、その表面に CO₂ 還元活性点を有していると考えられる。したがって、適切な助触媒および ZnS などで表面修飾した金属硫化物光触媒を用いた CO₂ 還元反応に興味もたれる。そこで本研究では、金属硫化物光触媒に対して種々の表面修飾を施し、CO₂ 還元反応に有効な新規光触媒を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ~ (3) の研究は、以下の方法で行った。酸化物および硫化物光触媒は、固相法により調製した。金属助触媒は、光電着法、液相還元法によって光触媒上に担持した。CO₂ 還元反応は、光触媒を懸濁させた水に CO₂ を流通させた石英製内部照射型および Pyrex 製窓付上方照射型反応装置で検討した。反応溶液には、水および犠牲試薬を溶かした水溶液を用いた。(4) の研究は、以下の方法で行った。光触媒電極は、硫化物光触媒を透明導電性基板上に塗布し、N₂ 気流中でアニールすることで作成した。電気化学測定は、2 槽をナフィオン膜で分離した H 型セルを用いて行った。また、(1) ~ (4) のいずれにおいても、光触媒のキャラクタリゼーションには XRD, DRS および SEM を用いた。光源には、400 W 高圧水銀灯および 300 W キセノンランプを用いた。必要に応じて、カットオフフィルターを用いて照射波長を可視光に制御した。生成物の定量には、ガスクロマトグラフ、高速液体クロマトグラフおよびイオンクロマトグラフを用いた。また、¹³C₂O₂ を用いた同位体実験を行い、GC-MS を用いて定性を行った。

4. 研究成果

(1) 水を電子源とした CO₂ 還元反応に活性な金属酸化物光触媒の開発

助触媒未担持のアルカリ土類金属ドーブ NaTaO₃ 光触媒は、CO₂ 雰囲気下においても主に水の分解反応に活性を示した。それに対し、さまざまな金属助触媒を検討した結果、Ag 助触媒が、優れた CO₂ 還元用助触媒であることがわかった。CO₂ 還元反応における主還元生成物として CO が得られた。その活性は、ドーピングしたアルカリ土類金属の種類 (Ca, Sr および Ba) により大きく異なった。いずれの光触媒反応においても、水の酸化生成物である酸素が得られた。得られた反応生成物から見積もった電子と正孔の比がおよそ 1 になったことから、本反応が水を電子源として消費しながら光触媒的に進行していることが明らかとなった。なかでも、Ag 助触媒を担持した Ba ドーブ NaTaO₃ 光触媒 (Ag/NaTaO₃:Ba 光触媒) が高い活性を示した。Ba ドーブ量の増加に伴って CO の生成量が増加し、5% 以上になると CO₂ 還元反応が水の還元反応よりも進行した。このように、Ba

ドーブ量を増加させることで、CO₂ 還元反応への選択性が向上することがわかった。

つづいて、Ag/NaTaO₃:Ba を用いた CO₂ 還元反応における添加物効果を検討した。H₂SO₄ を添加することで反応溶液は酸性になり、水の還元反応が優先的に進行した。一方で、NaOH を添加することで CO₂ 還元反応が促進された。NaOH 添加時には、バブリングしている CO₂ との中和反応が進行するため、反応溶液中に多くの炭酸イオンが存在する。Na₂CO₃ および NaHCO₃ を添加した場合にも同程度の CO 生成活性が得られたことから、CO₂ 還元反応が促進された理由として、炭酸イオンおよび炭酸水素イオンの共存効果が考えられる。本 CO₂ 還元反応では反応生成物である H₂, O₂ および CO すべてが定常的に生成した。反応生成物より見積もった電子と正孔の比はほぼ 1 であり、CO₂ 還元反応への選択率は 93% となった。このように、添加物を加えることで、CO₂ 還元反応への選択性を制御することに成功した。

本研究で見いだした光触媒に対する Ag 助触媒担持および反応溶液に対する炭酸 (水素) 塩添加は、CO₂ 還元反応に活性な光触媒の探索における非常に汎用性の高い手法となると期待される。

(2) CO₂ 還元反応に活性な可視光応答性金属硫化物光触媒の開発

Ag, Cu, Zn, Ga, In, Ge などを主構成元素とする可視光応答性金属硫化物光触媒を用いた CO₂ 還元反応を検討した。CuGaS₂, (AgIn)_xZn_{2-x}S₂ (x = 0.1 and 0.22), Ag₂ZnGeS₄, Ni または Pb ドーブ ZnS および ZnGa_{0.5}In_{1.5}S₄ が、助触媒未担持でも、犠牲試薬を含む水溶液における CO₂ 還元反応に活性を示す新規光触媒であることがわかった。

それらのなかで、CuGaS₂ 光触媒が、CO 生成に対してもっとも高い活性を示した。CO₂ 還元反応によって CO を生成するワイドバンドギャップ光触媒の多くは、その伝導帯が CO₂/CO の酸化還元電位 (-0.12 V vs. NHE) よりも十分に卑側に位置する光触媒が多い。CuGaS₂ の伝導帯は、およそ -1 V vs. NHE 程度に位置することが報告されている。つまり、CuGaS₂ は、CO₂ を還元するために十分な還元力を有しているため、CO 生成に比較的高い活性を示したと考えられる。

Ni および Pb をドーブした ZnS, (AgIn)_{0.1}Zn_{1.8}S₂ および Ag₂ZnGeS₄ が、Na₂S を電子供与剤に用いたときに、水中における CO₂ 還元反応に活性を示し、HCOOH を生成した。比較的高い HCOOH 生成活性を示したこれらの光触媒は、構成元素に Zn を含むという共通点を有している。ここで、ZnS 光触媒は、助触媒未担持であっても、硫黄系還元剤を犠牲試薬として用いた水中における CO₂ 還元反応に活性を示し、HCOOH を生成することができる。したがって、Zn が HCOOH 生成に寄与していると考えられる。特に、ZnS

と同じ伝導帯レベルを有する ZnS:Ni(0.1%)および ZnS:Pb(1%)が、高い HCOOH 生成活性を示したと考えられる。

以上のように、ソーラー水素製造のために開発した金属硫化物光触媒をベース材料とすることで、CO₂還元反応に活性なさまざまな組成からなる新規光触媒を開発することに成功した。なかでも、伝導帯レベルが高い CuGaS₂ および Ni をドーブした ZnS 光触媒が、それぞれ CO および HCOOH 生成反応に比較的高活性な光触媒であることを見いだした。

(3) 金属硫化物光触媒を CO₂還元用光触媒として用いた水を電子源とした Z スキーム型 CO₂還元反応系の構築

研究成果(2)で開発した光触媒のなかで、CuGaS₂光触媒は p 型半導体特性を有するため、RGO-TiO₂コンポジットと組み合わせた Z スキーム型水分解反応に有効な光触媒である。そこで、CO 生成活性を有する CuGaS₂ および RGO-TiO₂コンポジットを組み合わせた Z スキーム型光触媒を構築し、水を電子源とした CO₂還元反応を試みた。

CuGaS₂ および RGO-TiO₂を組み合わせた Z スキーム型光触媒を構築することで、CO₂下において、水分解反応と同時に CO₂の CO への還元反応が進行した。ここで特筆すべき点は、水の酸化生成物である O₂が生成したことである。これは、本 Z スキーム型 CO₂還元反応において、水が電子源として消費されていることを示している。このように、CO 生成に活性な p 型半導体特性を有する CuGaS₂ および RGO-TiO₂コンポジットからなる Z スキーム型システムが、水を電子源とした CO₂還元反応に有効であることを実証した。本 Z スキーム系では、CuGaS₂の光腐食や RGO の酸化が一部進行することにより、反応生成物から見積られる電子および正孔の比が 1 よりも大きくなるものの、¹³CO₂を用いた同位体実験およびコントロール実験の結果から、主な反応として水が電子源として働く CO₂還元反応が進行していることが確認された。

Z スキーム型システムは、さまざまな光触媒粉末を利用することができる反応システムである。すなわち本研究成果は、シンプルな粉末懸濁系による人工光合成型可視光 CO₂還元反応の構築に非常に有用な情報を与えるものである。

(4) CO₂還元反応に有効な可視光応答性金属硫化物光電極の開発

固相法で調製した種々の金属硫化物光触媒粉末を塗布した光電極を用いた可視光照射下における CO₂還元反応を行った。その結果、Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂光電極が CO₂還元反応に活性を示し、その還元生成物として CO を生成した。同様の実験を N₂ 中で行ったところ、CO が生成しなかったことから、Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂光電極が本反応に有効な光カソードであることがわかった。

化学浴析出法によって ZnS で表面修飾した Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ (ZnS/Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂) 光電極の N₂ 中における電流-電位曲線を調べた。Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光電極表面に ZnS を修飾することで、光電流が飛躍的に向上した。これは、n 型半導体である ZnS を p 型半導体の Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光電極表面に修飾することで形成された p-n 接合によって、電荷分離能が促進されたためであると考えられる。そこで、本光カソードを用いた可視光照射下における CO₂還元反応を行った。その結果、ZnS 修飾により、光電流および CO 生成に対するファラデー効率が向上することがわかった。このとき、流れた光電流および得られた全ての還元生成物 (H₂+CO) から見積もった全ファラデー効率は、ほぼ 100%であった。また、¹³CO₂の還元反応を行った結果、¹³CO が生成したことから、反応基質は CO₂であることを確認した。この結果より、表面に修飾した Zn が、電荷分離能の促進に加えて CO₂還元活性点として機能していることがわかった。

ZnS 修飾によって高活性化した ZnS/Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光電極の表面に対して、優れた CO₂還元活性点である Ag 助触媒の担持を行った。その結果、光電流が飛躍的に向上し、光電流値の減少が抑制された。さらに、得られた還元生成物から見積もった CO 生成に対するファラデー効率が向上した。このことから、本光カソードにおいても Ag 助触媒が優れた CO₂還元活性点として機能していること示唆された。このように、種々の表面修飾によって、本反応に有効な Ag 助触媒担持 ZnS/Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ (Ag/ZnS/Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂) 光カソードを開発することに成功した。

本研究で開発した Ag/ZnS/Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光カソードと優れた光アノードである CoO_x/BiVO₄ 光電極を組み合わせることにより、水を電子源とする CO₂還元反応に有効な可視光駆動型電極システムの構築を試みた。本電極システムは、二極間に外部バイアスを印加しなくても長時間にわたって安定に光電流を与えた。このとき、CO₂還元生成物として CO が生成した。さらに、水の酸化生成物である酸素の生成を確認した。このことから、本電極システムが水を電子源に用いて光電気化学的に CO₂を還元することで CO を生成していることがわかった。さらに、本電極システムは、疑似太陽光照射下においても光電流を与え、その還元生成物として H₂ および CO を生成した。

このように、p 型半導体特性を有する金属硫化物光電極への種々の表面修飾によって、可視光照射下における CO₂還元反応に有効な新規 Ag/ZnS/Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光カソードを開発した。さらに、本光カソードと CoO_x/BiVO₄ 光アノードを組み合わせることで、水を電子源としたソーラー CO₂還元にも有効な電極システムを構築することに成功した。

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)

[雑誌論文](計5件、すべて査読有り)

- (1) M. Oka, Y. Miseki, K. Saito, and A. Kudo,
"Photocatalytic reduction of nitrate ions to dinitrogen over layered perovskite BaLa₄Ti₄O₁₅ using water as an electron donor",
Appl. Catal. B: Environ., 179, 2015, 407-411
DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.037
- (2) T. Takayama, A. Iwase, and A. Kudo,
"Photocatalytic Water Splitting and CO₂ Reduction over KCaSrTa₅O₁₅ Nanorod prepared by a Polymerized Complex Method",
Bull. Chem. Soc. Jpn., 88, 2015, 538-543
DOI: 10.1246/bcsj.20140350
- (3) T. Takayama, K. Tanabe, K. Saito, A. Iwase, and A. Kudo,
"The KCaSrTa₅O₁₅ photocatalyst with tungsten bronze structure for water splitting and CO₂ reduction", Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 2014, 24417-24422
DOI: 10.1039/c4cp03892d
- (4) 岩瀬顕秀, 工藤昭彦
"人工光合成を目指した金属酸化物光触媒の開発～水の分解および二酸化炭素の還元～",
電気化学, 82 巻, 2014, 492-496,
DOI:なし
- (5) M. Adachi and A. Kudo,
"Effect of Surface Modification with Layered Double Hydroxide on Reduction of Nitrate to Nitrogen over BaLa₄Ti₄O₁₅ Photocatalyst",
Chem. Lett., 41, 2012, 1007-1008
DOI: 10.1246/cl.2012.1007

[学会発表](計97件、内基調講演3件、キーノート講演9件、招待講演41件、一般44件)

- (1) 工藤昭彦(招待講演)
"光触媒による人工光合成",
日本化学会春季年会 2016年3月25日,
同志社大学京田辺キャンパス
- (2) A. Kudo (Invited)
"Photocatalytic and photoelectrochemical reduction of CO₂ using water as an electron donor",
The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Dec. 15, 2015, Hawaii (USA)

- (3) 工藤昭彦(招待講演), "金属酸化物および硫化物光触媒材料を用いた水の分解および二酸化炭素の還元反応",
表面科学セミナー, 2015年11月26日,
東京大学本郷キャンパス
- (4) A. Kudo (Keynote)
"Solar fuel production using photocatalysts",
The 45th World Chemistry Congress and 48th General Assembly Meeting of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC-2015), Aug. 11, 2015,
Bexco Busan (Korea)
- (5) A. Kudo (Keynote)
"Water Splitting and CO₂ Fixation Using Semiconductor Photocatalysts and Photoelectrodes",
The 5th Molecular Materials Meeting (M3), Aug. 4, 2015,
Singapore
- (6) A. Kudo, (Invited)
"Artificial Photosynthesis Systems Based on Metal Oxide and Sulfide Photocatalysts",
Solar Fuels: Moving from Materials to Devices, July 7, 2015, The Royal Society, London (U.K.)
- (7) 工藤昭彦(基調講演)
"光触媒と人工光合成", 日本化学会第95春季年会日本化学会 2015年3月27日,
日本大学理工学部船橋キャンパス
- (8) 工藤昭彦(Keynote Lecture)
"水分解およびCO₂固定化反応のための半導体光触媒", 第24回日本MRS年次大会, 2014年12月11日, 横浜開港記念会館
- (9) A. Kudo (Plenary)
"Photocatalytic water splitting and CO₂ fixation as artificial photosynthesis",
Future Energy Conference, Nov. 4, 2014, Sydney (Australia)
- (10) A. Kudo, (Keynote)
"Solar water splitting and CO₂ fixation using metal oxide photocatalysts",
The 4th International Symposium for Solar Fuels and Solar Cells (4th SFSC),
Oct. 21, 2014, Dalian (China)
- (11) 工藤昭彦(招待講演)
"人工光合成と金属酸化物光触媒",
第75回応用物理学会秋季学術講演会 酸化物エレクトロニクスシンポジウム,

2014年9月18日，北海道大学札幌キャンパス

(12) A. Kudo (Invited)

"Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting and CO₂ Fixation Aiming at Artificial Photosynthesis",
The 15th Asian Chemical Congress (15ACC),
Aug. 22, 2013, Sentosa (Singapore)

(13) A. Kudo (Invited)

"Photocatalytic and photoelectrochemical water splitting for solar hydrogen production",
the Gordon Research Conferences, May 16,
2012, Lucca (Italy)

〔図書〕(計1件)

(1) 工藤昭彦 他 21名

三共出版，「人工光合成 - 光エネルギーによる物質変換の化学」15章2「不均一系光触媒を用いた水分解の実験方法と留意点」，2015，293-332 (357)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

(1) 2015年8月10日「Bull. Chem. Soc. Jpn.」掲載された発表論文(上記〔雑誌論文〕(2))が，特に注目される論文に選出された。

(2) 科学雑誌ニュートン2015年8月号「光触媒でクリーンな社会へ」で研究内容が写真入りで紹介された。

(3) 2013年11月17日 読売新聞「人工光合成 進む触媒開発」と題して粉末の光触媒開発の様子が写真と共に紹介された。

(4) NHK テレビ2012年6月24日「サイエンス ZERO」「植物パワーが未来を変える！夢の人工光合成」にて光触媒を用いた水分解の研究結果が紹介される。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

工藤 昭彦 (KUDO, Akihiko)

東京理科大学・理学部応用化学科・教授

研究者番号：60221222