

令和 3 年 6 月 30 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01746

研究課題名(和文) pn接合組織形成による二酸化炭素と水からの光還元メタン生成

研究課題名(英文) Photoreduced methane production from carbon dioxide and water by the formation of pn junction structure

研究代表者

佐藤 一則 (Sato, Kazunori)

長岡技術科学大学・工学研究科・特任教授

研究者番号：20143828

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,190,000円

研究成果の概要(和文)：酸化セリウムとアルカリ土類あるいはランタノイド元素酸化物とを高温加熱して未反応酸化セリウム相と反応化合物相から成る2相組織試料を作製した。形成2相構造界面が光触媒活性を発現することを見出した。作製試料粒子表面に金及び白金を助触媒微粒子として担持し、水中溶存二酸化炭素に対する光還元メタン生成の活性化効果を検討した。金と白金の同時担持はメタン生成活性が最も高く長時間安定性を示した。この効果を白金と金の微粒子の隣接担持によって白金表面での生成一酸化炭素に金表面から生成水素が供給されるモデルで説明した。着目した光触媒酸化物は金属との複合化効果でメタンの電気化学酸化反応を高める効果も示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メタンは化石燃料の中で燃焼時に燃料単位重量あたり二酸化炭素排出量が最も少ない有用なエネルギー資源である。本研究は太陽光エネルギーによる光触媒反応で二酸化炭素と水からメタンを生成する光触媒材料開発を目指した。資源的に多く存在する酸化セリウムを主成分とし他の金属酸化物と高温での固体状態反応で形成する材料構造が光触媒作用で水中に溶存する有機物質や重金属類の除去や捕集に有効なことを示した。この光触媒材料粒子の表面に金と白金をごくわずかに付着させることで水中に溶存する二酸化炭素からメタン生成が可能であることを示した。同成分の光触媒材料は金属との混在状態でメタンを燃料電池発電効率を高めることも示した。

研究成果の概要(英文)： The two-phase structure consisting of cerium oxide and its compound, incorporating foreign metal (alkaline earth or lanthanoid) oxide, in solid shows an excellent photocatalytic activity due to an efficient charge separation by forming a coherent phase interface. The concurrent loading of platinum and gold results in the formation of photo-reduced methane from the dissolved oxygen in the water. This reaction mechanism can be interpreted by an efficient supply of hydrogen atoms generated on the gold surface to adsorbed CO molecules on the surface of platinum. The oxide photo-catalysts having a single-phase are also useful for the electrochemical oxidation of methane with a synergetic effect of metals.

研究分野：固体材料表面化学

キーワード：二酸化炭素 メタン 光触媒材料 酸化セリウム アルカリ土類金属酸化物 ランタノイド金属酸化物

様式 F - 19 - 2

1. 研究開始当初の背景

太陽光エネルギーで光触媒中の価電子帯から伝導帯に励起された電子は、光触媒粒子表面の助触媒金属微粒子に吸着したCO₂の光還元反応に利用できる。このCO₂光還元反応では、CO、HCHO、CH₃OH、CH₄等が生成する。これらの生成物のうち、COとCH₄は気相成分として回収が可能である。特にCH₄は都市ガスの主成分で、貯蔵や運搬が容易な燃料である。TiO₂やZnO等の半導体粒子を用いてCO₂が溶存するH₂OからHCHOやCH₃OH等が生成する光還元反応の先駆的研究(*Nature*, 277, 637(1979))を契機に光触媒材料探索や反応機構解明が行われてきた。しかし、目的とする反応生成物を選択的に得られる反応機構の解明は十分でなく、CH₄生成効率を支配する要因は明らかになっていない。これは、CO₂光還元生成物としてCH₄を得る場合に8個の電子を1分子のCO₂へ連続的に与えることの困難さに起因している。太陽光エネルギーで励起された電子を逐次的にCO₂へ連続供給しながら、同時に起こるH₂Oの光還元反応で生成するH₂と反応させてCH₄生成を可能にするには、十分な光還元能力と励起電子の連続供給機能を併せ持つ光触媒材料の開発が不可欠である。また、CO₂及びその光還元反応過程で生成する中間体をCH₄生成に至るまで適度な吸着状態に保つために、適切な助触媒金属との組み合わせも不可欠である。CO₂の光還元に関する近年の総説(*Current Catalysis*, 5, 79(2016))において、新たな光触媒・助触媒材料開発、反応生成効率の正確な決定、及び従来に無い光触媒材料キャラクタリゼーションによる反応機構解明等のそれぞれの必要性が指摘されていた。

2. 研究の目的

化石燃料燃焼で発生するCO₂と豊富に存在するH₂Oを原料として太陽光エネルギー利用によりCH₄を生成する光触媒材料の開発を目指して、触媒材料や電子・イオン混合伝導体として有用なCeO₂系酸化物に着目した。n型半導体であるCeO₂に2族元素のアルカリ土類(+2価)酸化物あるいは3族元素のSc, Y, ランタノイド(+3価)酸化物が固溶すると、その固溶処理条件によって均一固溶体あるいは2相共存組織体をもつ酸化物が形成できる。本研究では、CeO₂母相中へ異種金属元素(Sr, Y, La, Sm, Gd)酸化物を部分固溶処理して形成するおそらくp型半導体固溶相とのpn接合をもつ2相共存組織体を新しい光触媒材料として提案した。既存の光触媒材料はほとんどが単相化合物で、本研究のようにpn接合組織をもつ同一固体内で構成成分が異なる2相共存状態により励起電子・正孔の再結合抑制が電荷分離を促進させる概念はこれまで無かったと考えられる。従って、本研究ではこの概念を実験で実証することを目的とし、次に助触媒金属粒子の分散担持状態がCH₄生成活性をどのように支配するか検討を行なった。さらに、炭化水素燃料の中で最も化学的に安定で反応性が低いCH₄に対して、燃料電池発電における電気化学的酸化活性を高める効果をこれらのCeO₂系酸化物について検討を行なった。

3. 研究の方法

- (1) 2族元素のSr、3族4d遷移元素のYあるいはランタノイド4f元素のLa, Sm, Gdをそれぞれ陽イオン成分とする酸化物に対して、CeO₂を母相成分とした粒子混合体に対する高温加熱処理を行なった。形成組織をX線回折法及び電子顕微鏡法によって検討した。
- (2) 助触媒金属を担持しないで作製試料(CeO₂-Ln_xO_y (Ln = Sr, Y, La, Sm, Gd))の光触媒活性有無の基本的検討を、可視紫外分光光度計での吸光度測定法による水中溶存ビスフェノールA(BPA)除去能評価及びICP発光分析法による水中溶存鉛イオン(Pb²⁺)の光電析能評価を用いてそれぞれ行なった。この基本的検討により、高い光触媒活性を示す構成成分の組み合わせ及びその2相共存組織形成に必要な最適加熱処理条件を明らかにした。
- (3) 上記項目で高活性を示した試料に対して、金属錯体溶液中での光電析処理法を用いて試料粒子表面に助触媒金属微粒子(Pt, Au)を分散担持固定した。
- (4) 光電析処理した試料粒子をCO₂溶存水溶液中に懸濁させ、光照射(Hg-Xeランプ)で生成気体成分分析をガスクロマトグラフィー(GC)で、水中溶存成分検出をガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS)で行なった。この測定結果から光還元メタン生成活性評価を行なった。活性評価は溶存飽和濃度一定の流通方式(図1)と閉鎖循環方式を併用した。
- (5) 作製試料のキャラクタリゼーションを、X線回折装置(XRD)、高分解能電界放出形走査電子顕微鏡・エネルギー分散型特性X線検出器(FE-SEM/EDX)、透過電子顕微鏡・エネルギー分散型特性X線検出器(TEM/EDX)、比表面積測定装置(BET)、及び積分球付属可視紫外分光光度計(UV-Vis)他を用いて行なった。

4. 研究成果

図2に水中溶存CO₂に対する光還元CH₄生成に対する本研究での概念モデルを示す。太陽電池の原理と同じく、pn接合部への太陽光照射で励起された電子と正孔が発生した接触電位勾配のおかげで電荷分離して互いに逆方向に移動できる。移動した電子は光還元反応に、移動した正孔は光酸化反応にそれぞれ利用される。太陽電池は別々に作製したp型半導体層とn型半導体層を人為的に接合して作製する。これに対して、異なる酸化物粒子同士の高温固体内拡散反応で自発的に形成するp型Ce_{1-x}Ln_xO_y相と未反応部のn型CeO₂母相との接合界面をもつ準安定状態の2相共存組織形成を本研究の特色とした。一般に、高温においてCeO₂は電子移動のn型をCe_{1-x}Ln_xO_yは正孔移動のp型を示すことが知られている。しかし、本研究の光触媒反応は室温条件であること及び作製試料の高い電気抵抗のため、室温でホール測定を試みたがn型あるいはp

型の特定には至らなかった。一方で、n型あるいはp型の状態に関わらず、試料のフラットバンド測定結果は2相共存組織において伝導体下端にポテンシャル差が生ずることを示した。この結果は光励起による電子と正孔の生成に伴う接触電位勾配形成を示唆している。

図3に1400℃加熱で2相組織を形成した5 mol% Y₂O₃-CeO₂ 粒子表面にAuとPtを同時担持した試料の電子顕微鏡写真と元素分布分析結果を示す。AuPt合金は確認できず、AuあるいはPtが単体で存在した。CO₂の光還元CH₄生成活性に及ぼすAuとPtの相互作用を検討した。出発原料錯体溶液中のAu及びPtの溶存濃度と光電析処理の順序を変えた試料を作製した。作製試料に対する光還元CH₄生成の流通方式による測定経時変化を図4に示す。Au単体担持ではH₂生成活性を示したが、CH₄生成活性は示さなかった。同濃度(2 mass%)のPtとAuの同時担持よりもPt単体担持の方がCH₄生成活性は高かったが、時間経過とともに活性低下が起こった。一方、PtとAuの同時担持では活性低下は起こらなかった。Pt担持後にAu担持を行なった場合は、Pt単体担持と同等のCH₄生成活性を示すととともに経時的活性低下を抑制する効果を示した。3 mass%に担持濃度を高めた場合、CH₄生成活性は高まったが経時的活性低下の大幅抑制はできなかった。Pt微粒子表面に吸着した生成中間体COの非毒によると考えられる。この効果を抑制するためには、図4の模式図に示したようにPt吸着COへAuからの水素原子供給がスムーズに行える分散担持状態が必要なことを新たな知見として得た。

本研究では、CeO₂-Ln_xO_y (Ln = Sr, Y, La, Sm, Gd)系で形成可能な2相接合界面が光励起した電子と正孔の電荷分離効率を高めることを実証した。実証した概念は、水中に溶存するBPA等の有機物質及び鉛イオン等の重金属類の除去あるいは捕集に適用可能なことを示した。水中溶存CO₂からの光還元メタン生成では、さらに担持金属助触媒が光励起電子伝達及び還元反応場として鍵となることを明らかにした。閉鎖循環方式実験で化学量論的な生成酸素量を確認し、光触媒反応でCO₂から光還元メタンが生成することを明らかにした。本反応では水中溶存物質としてHCOOH生成の可能性を見出したが検出感度の点で確認に至らなかった。

得られた重要な成果は、pn接合に関わらずバンドレベルが異なる2相結晶の整合界面が光触媒活性発現をもたらすことを国内外で初めて実験的に明らかにしたことである。CO₂からの光還元CH₄生成に必要な助触媒としてCuについてもCH₄生成活性を確認した。反応機構解明には至っていないが、新たな助触媒金属選択とその分散担持状態に関連するCH₄生成活性の検討は学術的意義が高いと考えられ、研究を継続している。CeO₂と同じく4族元素の酸化物であるTiO₂やZrO₂を母相とする酸素欠損型固溶体は固体電解質として良く知られている。生成CH₄に対する燃料電池発電においてCeO₂系やZrO₂系の化合物固溶体と金属で構成する複合体についても検討し、CH₄の電気化学的酸化活性を高める電極触媒作用を明らかにした(N. Wongsawatgul et al. "Cobalt alloying effect on the improvement of Ni/YSZ anode-supported solid oxide fuel cell operating with dry CH₄" and "SrO-doping effect on the fabrication and performance of the Ni/Ce_{1-x}Sr_xO_{2-2x} anode-supported solid oxide fuel cell for the direct CH₄ utilization": both submitted to *Material Transactions*)

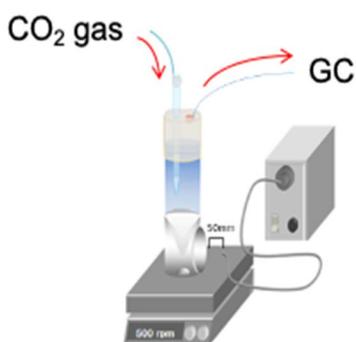


図1. ガス流通式反応実験装置

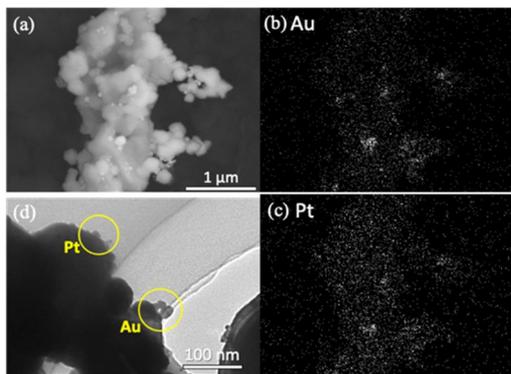


図3. AuとPtを同時担持した5 mol% Y₂O₃-CeO₂ (YDC) (a) FE-SEM像, (b) Au分布像, (c) TEM像, (d) Pt像(視野(a))

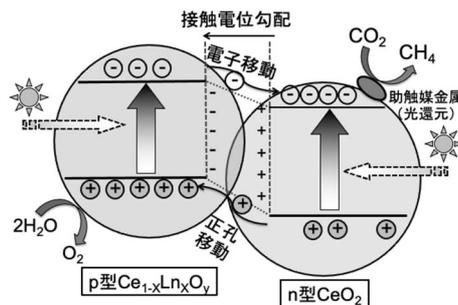


図2. pn接合による光還元CH₄生成模式図

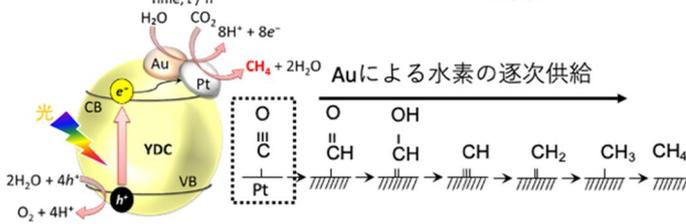
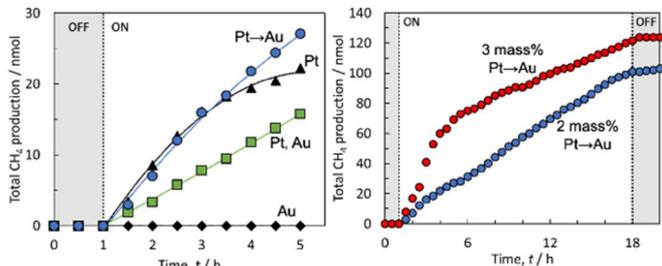


図4. YDCの光還元CH₄生成へのPtとAuの担持効果

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 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nicahee Wongsawatgul, Soamwadee Chaianasutcharit, Kazuhiro Yamamoto, Makoto Nanko, and Kazunori SATO	4. 巻 3
2. 論文標題 Improved Electrochemical Properties of an Ni-Based YSZ Cermet Anode for the Direct Supply of Methane by Co Alloying with an Impregnation Method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ceramics	6. 最初と最後の頁 114-126
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ceramics3010012	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7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山本和広
2. 発表標題 酸化セリウム系光触媒への貴金属助触媒の担持によるCO ₂ 還元活性への影響
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田朋英
2. 発表標題 5 mol%Y ₂ O ₃ -CeO ₂ 光触媒を用いた二酸化炭素還元における貴金属助触媒の複合担持効果
3. 学会等名 日本金属学会・日本で鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本和広
2. 発表標題 CO ₂ 還元反応活性に及ぼす酸化セリウム系光触媒への貴金属助触媒の複合分散担持効果
3. 学会等名 日本金属学会2020年春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤一則
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木瞭汰
2. 発表標題 2相組織を有する10 mol%La ₂ O ₃ -CeO ₂ における水中溶存二酸化炭素の光還元反応活性に及ぼす金属助触媒の担持効果
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤一則
2. 発表標題 遷移金属粒子と酸化セリウム系粒子との組み合わせがもたらす反応活性化効果
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤一則
2. 発表標題 金属及び金属系化合物の表面化学機能とその応用
3. 学会等名 日本鉄鋼協会北陸信越支部湯川記念講演会（招待講演）
4. 発表年 2020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
研究 分 担 者	岡崎 正和 (Okazaki Masakazu) (00134974)	長岡技術科学大学・工学研究科・教授 (13102)	

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		
タイ	Chulalongkorn University		