

令和元年5月17日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06970

研究課題名(和文)異なる波長の光を反応と物質移動促進に利用した光触媒反応器による二酸化炭素の燃料化

研究課題名(英文) Conversion of Carbon Dioxide into Fuel by Photocatalyst Reactor Utilizing Light Having Different Wavelength for Reaction and Mass Transfer Promotion

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：近年、地球温暖化や化石燃料枯渇といった問題が深刻化している。本研究ではこの2つの課題解決のための一提案として、光触媒(TiO<sub>2</sub>)を用いてCO<sub>2</sub>の燃料種(CO, CH<sub>4</sub>)への改質を行った。TiO<sub>2</sub>のCO<sub>2</sub>改質性能は低く、実用化にはさらなる性能向上が必要であるため、本研究では、「TiO<sub>2</sub>光触媒は紫外光にのみ応答し、可視光以上の長さの波長の光には応答しない」、「CO<sub>2</sub>改質反応の燃料生成プロセスである還元反応の際に必要とされるH<sup>+</sup>の供給剤の最適化が性能向上に必要」ということに着目した。以上の2点の研究課題を解決することでCO<sub>2</sub>改質性能向上条件を決定することを本研究の目的として、取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

既往研究は生成燃料濃度が0.001～0.1vol%程度と低く、その原因として照射光エネルギーの低利用率や物質移動を考慮した反応器設計が不十分であることが挙げられる。それに対し本研究では、広範な波長光に応答する光触媒を開発し、反応に利用できない赤外光を駆動源として活用する攪拌器で物質移動促進させて、H<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>がH<sub>2</sub>Oと共存する系でこれらをH<sup>+</sup>ソースとして同時利用して、CO<sub>2</sub>改質・燃料生成促進を図っており、このような取り組みは国内外で例を見ない。したがって本研究で得られる成果は従来の光触媒研究と一線を画し、学術的貢献度が高い。

研究成果の概要(英文)：Recently, the problems such as global warming and fossil fuel depletion have been serious. In this study, CO<sub>2</sub> reforming into fuel such as CO and CH<sub>4</sub> by photocatalyst (TiO<sub>2</sub>) was carried out as a proposal for solving these problems. Since the CO<sub>2</sub> reforming performance of TiO<sub>2</sub> is low and it is necessary to promote the performance more for the actual usage, this study focused on the following things: (1) TiO<sub>2</sub> photocatalyst react ultra violet light only and does not react the light whose wavelength is longer than visible light. (2) It is necessary to optimize H<sup>+</sup> supplier is needed in the reduction reaction which is fuel production process in CO<sub>2</sub> reforming.

This study was carried out as the purpose of this study was to decide the condition for promotion of CO<sub>2</sub> reduction performance by solving the above mentioned research subjects.

研究分野：エネルギー工学

キーワード：光触媒 二酸化炭素還元 還元剤 可視光応答化

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

CO<sub>2</sub>が世界的に増加の一途である昨今、排出量削減のためには革新的技術開発が焦眉の課題である。本研究では、TiO<sub>2</sub>光触媒によるCO<sub>2</sub>の改質・資源化に着目した。CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O共存下でTiO<sub>2</sub>に387nm以下の波長の紫外光を照射すると、CO<sub>2</sub>が実験条件によってCO、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、CH<sub>3</sub>OH等の燃料に改質される(Zhai *et al.*, 2013; Yui *et al.*, 2011; Tan *et al.*, 2006等)。また、報告例は少ないがH<sub>2</sub>Oの代わりにH<sub>2</sub>を用いた場合、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>といった炭化水素系燃料に改質される(Jensen *et al.*, 2011; Thampi *et al.*, 1987)。これまでにTiO<sub>2</sub>によるCO<sub>2</sub>の改質・資源化に関する研究は、主に各種金属を担持したTiO<sub>2</sub>粉末をCO<sub>2</sub>溶存溶液に混入し、紫外光を照射した系について国内外で多数行われているが、CO<sub>2</sub>改質による生成物濃度は0.001~0.1vol%程度である。生成物を例えば燃料として利用するためには、濃度が可燃範囲の下限値(CO: 12.5vol%、CH<sub>4</sub>: 5.3vol%、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: 3.0vol%)に達することが前提であり、10~100倍の性能向上が望まれる。

### 2. 研究の目的

本研究では、次の3つを研究目的とした。TiO<sub>2</sub>光触媒が応答する紫外光域と遷移金属が応答する可視光域を幅広く網羅する高度入射エネルギー利用型光触媒の作製、光触媒反応に使用されず、かつ太陽光中に多く含まれる赤外光を活用して物質移動促進する新型光触媒反応器開発、H<sup>+</sup>ソースとしてH<sub>2</sub>もしくはNH<sub>3</sub>をH<sub>2</sub>Oと同時に用い、その組み合わせを最適化してCO<sub>2</sub>改質・燃料生成を促進する。

### 3. 研究の方法

本研究では、上記した研究目的を達成するため次の課題を設定して、研究を進めた。

#### 【課題1: ハイブリッド光触媒の最適構造化】

基材に、平均細孔径数 nm、繊維径 9μm、比表面積 400m<sup>2</sup>/g、編み込み繊維厚み 1mm、光透過率 100%といった物性を有する日本無機製シリガラスを使用する。(1) 基材体積当たりの光触媒反応面積を稼げる、(2) 孔径分布がシャープでハイブリッド光触媒を規則配列しやすい、(3) 光透過性が高いといった点から、提案するハイブリッド光触媒の基材に適する。本基材に複数の金属担持 TiO<sub>2</sub> コーティングを施し、一体化する手法を最適化する。特に物質移動および電子輸送が促進されやすいように複数基材の空隙や接触面積の配分を工夫する。

#### 【課題2: 光応答攪拌器とそれを組み込んだ光触媒反応器の設計・光応答性評価】

課題1で作製したハイブリッド光触媒および光応答攪拌器を組み込んだCO<sub>2</sub>改質実験用反応器を設計・製作し、まず太陽光に類似した185~2000nmの広波長光域を有するキセノンランプを照射して光応答攪拌器の光応答性を評価する。特に照射光強度を変化させて、光応答攪拌器の回転速度との相関を明確にし、課題3で実施するCO<sub>2</sub>改質実験の制御パラメータとして確立する。

#### 【課題3: CO<sub>2</sub>改質性能向上のための光応答攪拌器の制御方法と初期ガス組成の最適化】

課題2で作製した反応器にCO<sub>2</sub>と還元剤(H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>)を封入し、条件を変更して光応答攪拌運転がCO<sub>2</sub>改質性能に与える効果を検証する。また、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>OもしくはNH<sub>3</sub>系の初期ガス組成比を変化させて、CO<sub>2</sub>改質性能に及ぼす影響評価と反応メカニズムの解明を行う。

### 4. 研究成果

#### Cu/TiO<sub>2</sub> コーティング状態分析およびCO<sub>2</sub>改質性能評価

SEM、EPMAによる定性・定量分析の結果から、パルスアークプラズマガン法では網目状繊維にCuは均一にコーティングされているが、層になっていないことが分かった。また、TEM、EDXによる分析結果から、光触媒表面が滑らかであることが確認でき、Tiの分布とOの分布が重なることからTiはTiO<sub>2</sub>として薄膜形成されていることが推察された。EELSの分析結果から、本研究で作製したCu/TiO<sub>2</sub>中のCuのイオン価数は+1と判明した。

紫外光を含む広波長域光(UV)および紫外光を除く可視光域以上の波長域光(VIS)を照射する条件にてそれぞれCO<sub>2</sub>改質実験を行った結果、いずれの条件もCO生成濃度、単位触媒量当たりのCO生成量共に最大値はCO<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O = 1: 0.5: 0.5のモル比条件で得られた。これはCO: H<sup>+</sup>供給剤で見ると1: 1であるため、理論に従う結果となった。

UVではCO最高生成濃度は5266ppmV、CH<sub>4</sub>最高生成濃度は308ppmVであった。TiO<sub>2</sub>光触媒と比較すると、CO生成濃度は約9倍、CH<sub>4</sub>生成濃度は約5倍高い値を得た。これは金属担持効果が得られたためと考えられる。図1、2にCO生成濃度の経時変化とCH<sub>4</sub>生成濃度の経時変化を示す。

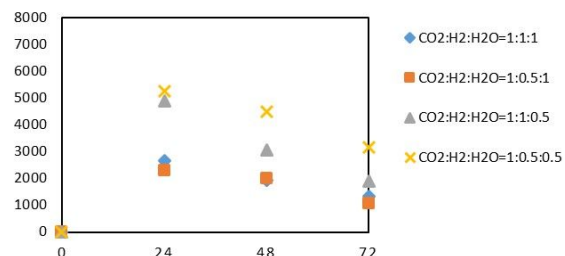


図1 CO生成濃度の経時変化(UV、1枚)

VIS では、CO 最高生成濃度は 97ppmV、単位触媒量当たりの CO 生成量の最大値は 2.81 $\mu\text{mol/g}$  であった。これにより本研究で作製した Cu/TiO<sub>2</sub> 光触媒は可視光応答性を示すことが確認できた。しかし、CH<sub>4</sub> は生成されなかった。この理由は、Cu 担持で可視光応答性は発現したものの、紫外光に比べて可視光の吸収エネルギーが少なく、反応性が低いためである。図 3 に CO 生成濃度の経時変化を示す。

#### Cu/TiO<sub>2</sub> コーティング網目状繊維の重ね合わせによる影響評価

Cu/TiO<sub>2</sub> コーティングした網目状繊維を 2 枚重ね合わせ場合、光触媒 1 枚の場合と比較すると、UV では CO 生成濃度は約 1.4 倍、CH<sub>4</sub> 生成濃度は約 1.7 倍高い値を得た。これは重ね合わせにより、光触媒量の増加、上下の光触媒間の電子移動、ならびに光を漏れなく吸収することを可能にすることによって反応が促進されたためと考えられる。しかし単位触媒量当たりの生成量については、CO、CH<sub>4</sub> 共に光触媒 1 枚の場合と比較すると減少した。理由として、(i) 重ね合わせた際に下の Cu/TiO<sub>2</sub> 薄膜全体に光が当たっていない、(ii) CO<sub>2</sub> から改質された燃料が光触媒上下間に滞留し逆反応が生じた、ことが考えられる。図 4、5 に CO 生成濃度の経時変化と CH<sub>4</sub> 生成濃度の経時変化を示す。一方 VIS では、CO 最高生成濃度および単位触媒量当たりの生成量共に、光触媒 1 枚の場合よりも高い値を示した。しかし、充分な量の CO がなかったために CH<sub>4</sub> は生成されなかった。

#### 光駆動攪拌器を組み込んだ場合の CO<sub>2</sub> 改質性能に及ぼす効果

CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.5 : 0.5 のモル比条件で CO<sub>2</sub> 改質実験を行った。光駆動型攪拌翼を組み込んでいない場合と比較して、CO 最高生成濃度は 10% 低い 6558ppmV を、CH<sub>4</sub> 最高生成濃度は 26% 低い 382ppmV を示した。この原因は、光駆動型攪拌翼の組み込みにより光が遮られ、光の照射する Cu/TiO<sub>2</sub> 薄膜の面積が減少したためと考えられる。また、本実験では光駆動型攪拌翼は回転に至らず、十分な物質移動促進が得られなかった。この理由として、(i) 攪拌翼の表と裏で十分な温度差が得られず、熱ほふく流が生じなかった、(ii) 長い時間光を照射しているため、接着面が熱に耐えきれず翼の角度が変わってしまった、ことが考えられる。図 6 に CO 生成濃度の経時変化を示す。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

Akira Nishimura, Daichi Tatematsu, Ryuki Toyoda, Masafumi Hirota, Akira Koshio, Fumio Kokai and Eric Hu, "Effect of Overlapping Layout of Fe/TiO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> Reduction with H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O", MOJ Solar and Photoenergy Systems, 査読有, Vol.3, Issue 1, 2019, pp.1-8

Akira Nishimura, Ryuki Toyoda, Daichi Tatematsu, Masafumi Hirota, Akira Koshio,

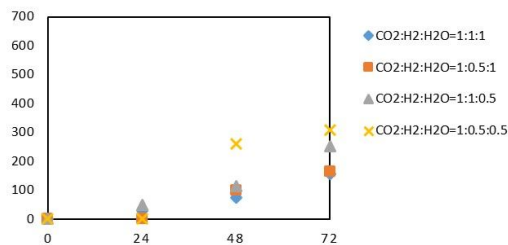


図 2 CH<sub>4</sub> 生成濃度の経時変化 (UV、1 枚)

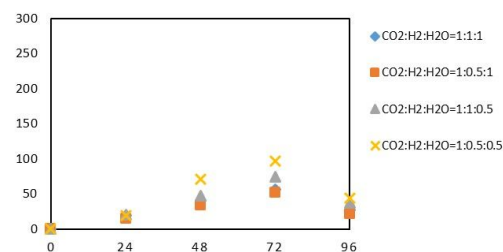


図 3 CO 生成濃度の経時変化 (VIS、1 枚)

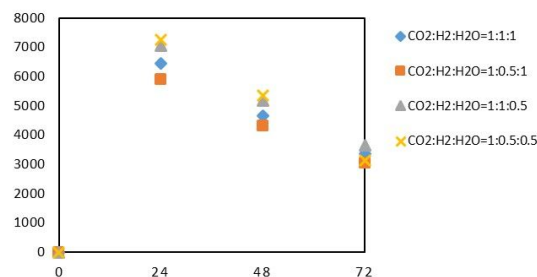


図 4 CO 生成濃度の経時変化 (UV、2 枚)

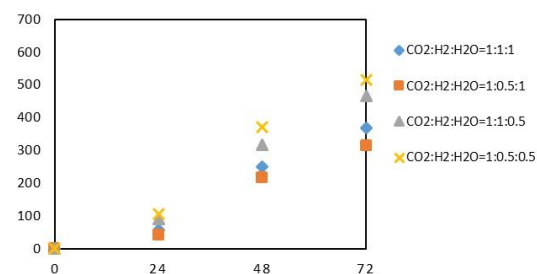


図 5 CH<sub>4</sub> 生成濃度の経時変化 (UV、2 枚)

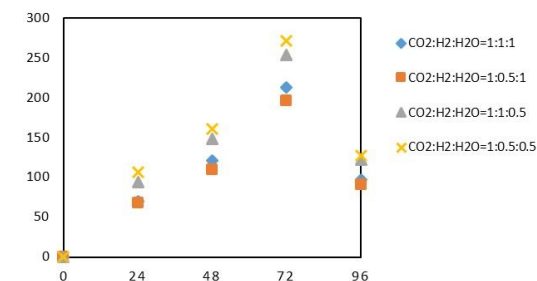


図 6 CO 生成濃度の経時変化 (VIS、2 枚)

Fumio Kokai and Eric Hu, "Optimum Reductants Ratio for CO<sub>2</sub> Reduction by Overlapped Cu/TiO<sub>2</sub>", AIMS Materials Science, 査読有, Vol.6, No.2, 2019, pp.214-233  
Akira Nishimura, Noriaki Ishida, Daichi Tatematsu, Masafumi Hirota, Akira Koshio, Fumio Kokai and Eric Hu, "Effect of Loading Condition and Reductants on CO<sub>2</sub> Reduction Performance with Fe/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst", International Journal of Photoenergy, 査読有, Vol.2017, Article ID 1625274, 2017, 11 pages, DOI: 10.1155/2017/1625274

〔学会発表〕(計 6 件)

井上忠明, 榊原慶人, 西村顕, 廣田真史, 小塩明, 小海文夫, "Pd/TiO<sub>2</sub> 光触媒の CO<sub>2</sub> 還元性能向上のための還元剤のモル比および重ね合わせ配置の検討", 化学工学会第 84 年会, 芝浦工業大学, 2019

Akira Nishimura, Ryuki Toyoda, Daichi Tatematsu, Masafumi Hirota, Akira Koshio and Fumio Kokai, "Investigation on Reductants and Layout of Cu/TiO<sub>2</sub> for Improvement of CO<sub>2</sub> Reduction Performance", 16th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Rio de Janeiro, August 27-30, 2018

西村顕, 豊田隆葵, 立松大智, 廣田真史, 小塩明, 小海文夫, "Cu/TiO<sub>2</sub> 光触媒の CO<sub>2</sub> 還元性能向上のための還元剤および重ね合わせ配置の検討", 化学工学会第 83 年会, 関西大学, 2018

西村顕, 石田教晃, 立松大智, 廣田真史, 小塩明, 小海文夫, "Fe/TiO<sub>2</sub> 光触媒の CO<sub>2</sub> 還元性能向上のための Fe 担持条件および還元剤の検討", 化学工学会第 82 年会, 芝浦工業大学, 2017

立松大智, 西村顕, 豊田隆葵, 廣田真史, 小塩明, 小海文夫, "還元剤が可視光照射条件における金属担持光触媒の CO<sub>2</sub> 還元特性に及ぼす影響評価", 化学工学会第 49 回秋季大会, 名古屋大学, 2017

石田教晃, 西村顕, 立松大智, 廣田真史, 小塩明, 小海文夫, "還元剤が Fe/TiO<sub>2</sub> 光触媒の CO<sub>2</sub> 還元特性に及ぼす影響評価", 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島大学, 2016

〔図書〕(計 1 件)

Akira Nishimura, InTech, Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery, 2018, 246 (p63-83)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 特になし

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名: Eric Hu

ローマ字氏名: (Eric Hu)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。