

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 4月 2日現在

機関番号：	14101
研究種目：	若手研究（B）
研究期間：	2011～2012
課題番号：	23760845
研究課題名（和文）	広い波長域の光を吸収するコンバインド光触媒の二酸化炭素改質性能向上とその機構解明
研究課題名（英文）	Enhancement and Mechanism Clarification on CO ₂ Reforming Performance of Combined Photocatalyst Absorbing Wide Wavelength Range Light
研究代表者	
	西村 顕（NISHIMURA AKIRA）
	三重大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：	60345999

研究成果の概要（和文）：本研究では、TiO₂光触媒のCO₂改質性能向上、特に還元性能向上によるCH₄、CO、H₂等の燃料製造性能向上を主目的とした。吸収光波長域の異なる金属をCO₂からのH₂製造実績のあるPdに組み合わせてTiO₂に担持することで、広範な波長域光に応答する高性能コンバインド光触媒の作製を目指した。作製したコンバインド光触媒の表面性状をSEM、EPMAにより分析した。また、紫外光を含む広波長域照射条件と可視光照射条件でCO₂改質実験を行い、その特性を評価した。

研究成果の概要（英文）：The main goal of this study is improvement of CO₂ reforming performance of TiO₂ photocatalyst into fuel such as CH₄, CO and H₂ by improvement of reduction performance of TiO₂. This study aims to prepare the high performance photocatalyst responding to wide wavelength range light by combination of Pd which can produce H₂ and several metals with different absorption wavelength range light. The surface characteristic of prepared photocatalyst was analyzed by SEM and EPMA. In addition, CO₂ reforming experiment was carried out under illumination of wide wavelength light including ultra violet light as well as under illumination of visible light, the characteristics of CO₂ reforming was evaluated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：環境調和

1. 研究開始当初の背景

世界レベルで温室効果ガスの排出量が増加の一途をたどる昨今、排出量削減のための革新的技術開発が焦眉の課題である。本研究では、TiO₂光触媒によるCO₂の改質・燃料化に着目した。CO₂、H₂O共存下でTiO₂に380nm以下の波長の紫外光を照射すると、CO₂がCH₄、CO、CH₃OH、H₂といった燃料に改質される。本技術が確立されれば、現存CO₂の削減とCO₂の資源化が可能になり、画期的な技術となる。これまでにTiO₂によ

るCO₂の改質・燃料化に関する研究は、主に各種金属を担持したTiO₂粉末をCO₂溶存溶液に混入した系について国内外で多数行われているが、CO₂改質により生成する燃料の濃度は0.001～0.1vol%程度である（Anpo *et al.*, 1995；Dey *et al.*, 2004；Kaneco *et al.*, 1997；Ozcan *et al.*, 2007等）。しかし、例えば生成物を燃料として利用するためには、濃度が可燃範囲の下限値（CH₄：5.3vol%、CO：12.5vol%、H₂：4vol%）に達することが前提であり、大きなブレイクスルーが望まれる。

本研究代表者はこれまでに、種々の基材への光触媒の成形が可能で実用化への展開が容易なゾルゲル・ディップコーティング法により作製した TiO₂ 膜を用いたバッチ式装置にて、気相の CO₂+H₂O 系で CO₂ 改質実験を行った。TiO₂ 膜作製条件について種々検討することで燃料生成 (主に CH₄、CO の混合物) 濃度を最大 3vol% にまで引き上げることに成功した (Nishimura *et al.*, 2007-2005)。しかし、前述の目標濃度をクリアするためには、さらなる性能向上が必須である。特に、次世代クリーンエネルギーとして注目される H₂ を選択的、かつ大量に製造するためには、光触媒作成手法に関する新たな戦略が必要である。

2. 研究の目的

前述した背景を受けて、本研究代表者は、入射光エネルギーの吸収特性を向上させることで生成燃料濃度の増加を図ることとし、紫外光以外の波長域の光エネルギーの有効利用、すなわち可視光応答 TiO₂ 光触媒の作製を目指す。上述した CO₂ の改質・燃料化に関する既往研究は、紫外光を利用したものが大多数であり、可視光を利用した報告例もわずかにあるものの、可視光応答性発現の有無の評価に留まり、その CO₂ 改質性能は極めて低い。そこで本研究では、Pd を TiO₂ に担持することで紫外光照射下で CO₂ から約 0.01vol% の H₂ 製造に成功した研究 (Goren *et al.*, 1990) に着目し、Pd を主担持触媒とした上で、吸収光波長拡大用に遷移金属 (Cr、Cu 等) を副担持触媒としてそれぞれ TiO₂ に担持したコンバインド光触媒を新規作製する。

本研究では、このようなコンバインド TiO₂ 光触媒を再現性良く作製し、かつその性能評価および性能向上を効率的に行うため、以下の研究目的を設定した。

(1) 高い CO₂ 改質・H₂ 製造性能を有するコンバインド TiO₂ 光触媒作製技術の構築

(2) 照射光波長域を変化させた条件での CO₂ 改質・H₂ 製造性能評価と反応メカニズムの解明

3. 研究の方法

ゾルゲル・ディップコーティング法でコンバインド TiO₂ 光触媒を作製した。TiO₂ ゼル溶液に遷移金属 (Cr、Cu、Fe、V) や Pd を混入することで、TiO₂ 担持した。その際に、TiO₂ ゼル溶液に混入する遷移金属の種類を変化させて、その影響を評価した。コンバインド TiO₂ 光触媒をコーティングする基材には、多孔質繊維が網目状に編み込まれ、吸着性と光透過性を有する網目状シリカ繊維を用いた。ゾルゲル・ディップコーティング法での作製条件は、焼成時間：180 秒、焼成温

度：623K、ゾル液からの基材の引き上げ速度：0.22mm/s、コーティング回数を 1 回、金属混入量：10wt% とした。

前述した条件で作製したコンバインド TiO₂ 光触媒の表面性状を評価するため、SEM、EPMA を用いて TiO₂ や担持金属のコーティング状態について定性的・定量的に分析した。

また、本研究で作製したコンバインド TiO₂ 光触媒を組み込んだ光触媒リアクターを製作し、紫外光を含む広波長域、およびその広波長域から色ガラスフィルターを用いて紫外光をカットした可視光域照射条件下において CO₂ 改質実験を行い、実験結果と SEM、EPMA の分析結果との関連性を評価、考察した。

4. 研究成果

(1) SEM、EPMA による定性分析

担持金属を Cr、Cu、Fe、V、Pd (Al₂O₃ との混合粉末で、Pd の割合は 5wt%) と変化させて網目状シリカ繊維にコンバインド TiO₂ 光触媒をコーティングし、SEM、EPMA で定性分析を行った。その結果、全ての担持金属において、本研究のゾルゲル・ディップコーティング法の手順で網目状シリカ繊維上にコンバインド TiO₂ 光触媒のコーティングが可能であることが確認された。

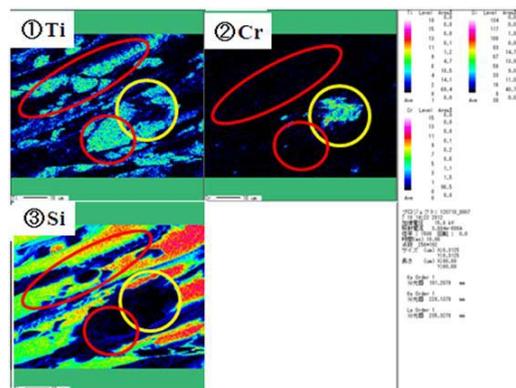


図 1 Cr10wt%混入条件の倍率 1500 倍の EPMA データ



図 2 Cr10wt%混入条件の倍率 1500 倍の SEM データ

図 1、2 に定性分析結果の一例として、Cr を担持させた TiO₂ の EPMA データと SEM データを示す。各金属を担持させてコーティングした条件のコーティング結果を SEM で確認すると、Ti は繊維一本一本の周りに歯のような形状でコーティングされていることが分かった (図 1、2 で、赤丸で示した範囲参照)。また、金属粉末はいずれも塊状で繊維に付着していることが分かった (図 1、2 で、黄丸で示した範囲参照)。特に、Cu を担持した場合には、塊状の他にも細かい粒状の形で付着していることが分かった。参考に、図 3、4 に Cu を担持させた TiO₂ の EPMA データと SEM データを示す。図 3、4 で、黄丸で囲った範囲に塊状の Cu が検出されている。また図 3 で、白丸で囲った範囲に細かい粒状の Cu が検出されている。なお、赤丸で囲った範囲では Ti が強く検出されており、かつ Si が弱く検出されていることから、TiO₂ がコーティングされていることが確認できる。

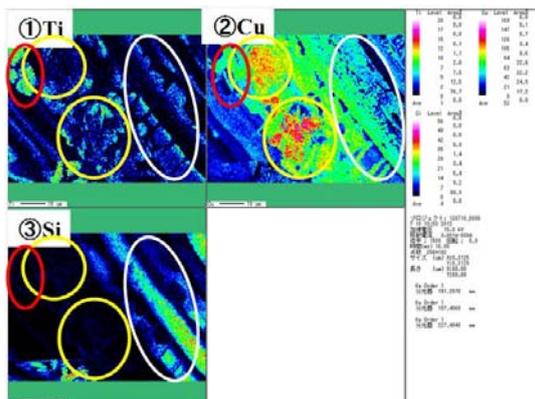


図 3 Cu10wt%混入条件の倍率 1500 倍の EPMA データ

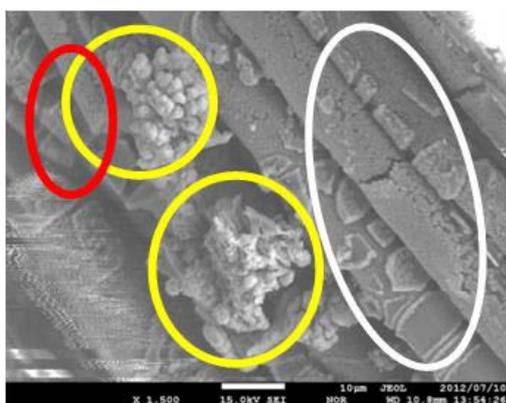


図 4 Cu10wt%混入条件の倍率 1500 倍の SEM データ

(2) EPMA による定量分析

定性分析と同じ条件で定量分析を行い、網目状シリカ繊維上の TiO₂ と担持金属の付着

割合の評価を行った。その結果を、表 1 に示す。

表 1 各条件の担持金属と TiO₂ の重量比

TiO ₂ のみ[wt%]		Al ₂ O ₃ +Pd10wt%投入条件[wt%]		
Ti	Si	Ti	Al	Pd
13.92	86.08	92.91	6.70	0.39

Cr10wt%投入条件[wt%]		V10wt%投入条件[wt%]	
Ti	Cr	Ti	V
96.82	3.18	84.82	15.18

Cu10wt%投入条件[wt%]		Fe10wt%投入条件[wt%]	
Ti	Cu	Ti	Fe
43.19	56.81	96.49	3.51

この評価では、担持金属の種類以外はコーティング条件は全て同一としており、担持金属の種類に関わらず網目状シリカ繊維上の Ti の量は全て同じであると仮定して分析した。なお、TiO₂ のみのコーティング条件は担持金属を含まない分、他と重量比が異なるがここでは参考として挙げる。

本表より、担持金属の重量比の値について比較すると、Cu>V>Fe>Cr>Pd (Al は除く) となった。Cu の担持量が多くなったが、これは図 3、4 で示したように、塊状の物質に加えて粉状に大量に付着していることが理由として考えられる。

なお、TiO₂ ゾル溶液中の金属混入量 (=10wt%) と EPMA で検出された重量比が異なるが、これは TiO₂ と担持金属との密度が異なるため、TiO₂ ゾル溶液中で均一に金属が分散せず、網目状シリカ繊維を含浸した際に十分に付着しないためと考えられる。

(3) 広波長光照射 CO₂ 改質実験

担持金属を Cr、Cu、Fe、V、Pd (Al₂O₃ との混合粉末で、Pd の割合は 5wt%) と変化させて網目状シリカ繊維にコンバインド TiO₂ 光触媒をコーティングし、CO₂ 改質実験を行った。その際に、紫外光を含む広波長域光 (波長域: 185nm~2000nm) をキセノンランプにて照射した。図 5 に、ランプ 72 時間照射後の燃料の生成濃度を各担持金属条件で比較した結果を示す。

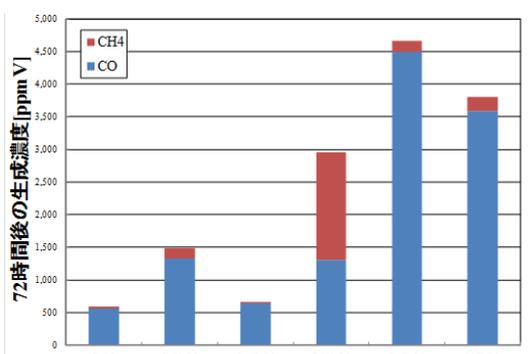


図 5 各金属担持条件での燃料生成濃度比較 (広波長域光照射条件)

また、図 6 には、同ランプ照射条件で、異なる金属を担持した TiO₂ 光触媒コーティング網目状シリカ繊維を重ね合わせた場合について燃料生成濃度を比較した結果を示す。

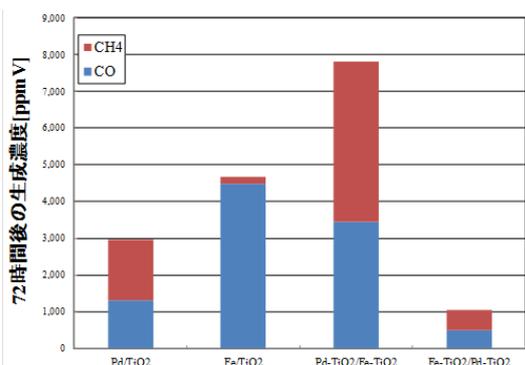


図 6 重ね合わせた条件での燃料生成濃度比較 (広波長域光照射条件)

ここに示した結果から、CO 生成濃度の最高値は Fe 担持条件で 4490ppmV が得られた。また、V 担持条件でもそれに次ぐ高い値が得られた。これは、遷移金属の中でも Fe、V はイオン半径が Ti と類似している (Ti⁴⁺: 74.5pm、Fe³⁺: 78.5pm、V⁵⁺: 68pm) ためと考える。イオン半径が類似している金属を使用することによって結晶欠損が少なく担持できるため、CO₂ 改質性能が高くなったと考える。

一方、CH₄ 生成濃度の最高値は Pd 担持 TiO₂ 光触媒と Fe 担持 TiO₂ 光触媒の組み合わせで、かつ Pd 担持 TiO₂ 光触媒を上配置した場合に、4350ppmV が得られた。Pd 担持 TiO₂ 光触媒を上配置した時に特に改質性能が良かったのは、まず紫外光が照射された時に高還元性能である Pd を担持した TiO₂ 光触媒が上であって、紫外光を十分吸収できることが挙げられる。そして、Pd 担持 TiO₂ 光触媒をコーティングした網目状シリカ繊維を通過して、光が減衰して長波長化したとしても可視光応答性のある Fe 担持 TiO₂ 光触媒が下にあり、改質反応が行われたと考える。また、Z スキームの考え方より、酸素生成光触媒である Fe 担持 TiO₂ 光触媒上で励起電子により電子伝達系の酸化体が還元体に還元され、正孔により水が酸化されて酸素が生成する。一方、水素生成光触媒である Pd 担持 TiO₂ 光触媒上で正孔により還元体が酸化され、励起電子により助触媒上で水を還元して水素が生成する。この Z スキームが構築される形でそれぞれの光触媒が配置されたことも高い改質性能が得られた一因と考える。

(4) 可視光照射 CO₂ 改質実験

担持金属を Cr、Cu、Fe、V、Pd (Al₂O₃ との混合粉末で、Pd の割合は 5wt%) と変化

させて網目状シリカ繊維にコンパインド TiO₂ 光触媒をコーティングし、CO₂ 改質実験を行った。その際に、紫外光領域はカットした可視光領域の波長光 (波長域: 400nm ~ 2000nm) をキセノンランプにて照射した。図 7 に、ランプ 96 時間照射後の燃料の生成濃度を各担持金属条件で比較した結果を示す。

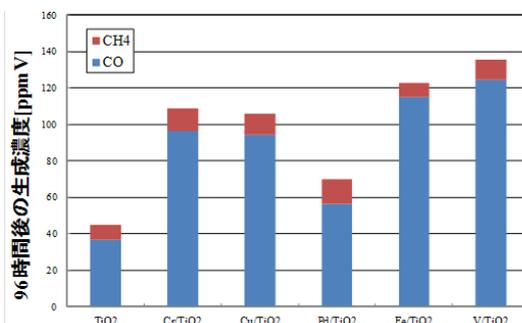


図 7 各金属担持条件での燃料生成濃度比較 (可視光照射条件)

また、図 8 には、同ランプ照射条件で、異なる金属を担持した TiO₂ 光触媒コーティング網目状シリカ繊維を重ね合わせた場合について燃料生成濃度を比較した結果を示す。

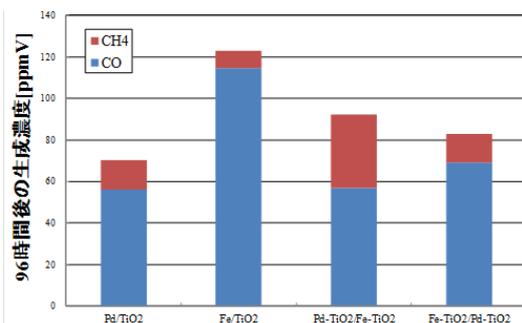


図 8 重ね合わせた条件での燃料生成濃度比較 (可視光照射条件)

ここに示した結果から、CO 生成濃度は V 担持条件や Fe 担持条件で高い値が得られた。これは、前述したように、担持金属のイオン半径が Ti と類似しているため、結晶欠損なくドーピングできていることが理由として考えられる。

一方、CH₄ 生成濃度の最高値は、広波長域光照射条件と同様に、Pd 担持 TiO₂ 光触媒と Fe 担持 TiO₂ 光触媒の組み合わせで、かつ Pd 担持 TiO₂ 光触媒を上配置した場合で、35ppmV が得られた。これは、前述した重ね合わせの効果によると考える。ただし、Fe 担持 TiO₂ 光触媒単独の場合よりも生成燃料が下回った。これは水素生成光触媒である Pd 担持 TiO₂ 光触媒を上配置しないと Z スキームの効果を得られないが、Pd 担持 TiO₂ 光触媒の可視光応答性が不確定であり、還元反

応が十分に起きていないことが理由と考える。今後異なる金属を担持した TiO₂ 光触媒コーティング網目状シリカ繊維を重ね合わせた場合の反応メカニズムについて詳細に検討する必要がある。

(5) まとめ

ゾルゲル・ディップコーティング法により、可視光に応答するコンパインド TiO₂ 光触媒の作製に成功した。金属を担持することにより、TiO₂ のみの場合に比べて、CO₂ 改質性能の向上が得られた。遷移金属を担持した TiO₂ 光触媒と高還元性能を有する Pd を担持した TiO₂ 光触媒を重ね合わせることで、CO₂ 改質性能の向上が可能であることを確認した。広波長域光照射条件と比べ、可視光照射条件の CO₂ 改質性能が低いことから、得られた効果としては金属担持による電荷分離促進の方が可視光吸収性向上より高いと判断される。今後、コーティング条件やコーティング方法をさらに精査することで、一層の性能向上を図る必要がある。また、H₂ の生成の確認にまで至らなかったため、今後還元性能をより高める取り組みが必要である。

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 1 件)

- ① Akira Nishimura, Wataru Fujita, Katsuya Nakamura, Masafumi Hirota and Eric Hu, CO₂ Reforming Characteristics of Metal-Doped TiO₂ Coated on Netlike Glass Fiber under Visible Light, *Journal of Photocatalysis Science*, 査読有, Vol.3, No.2, 2012, pp.81-94

[学会発表] (計 1 件)

- ① 中村克也、藤田渉、西村顕、廣田真史、銅円板および網目状繊維基材にコーティングした金属担持 TiO₂ 光触媒の CO₂ 改質、化学工学会第 77 年会、工学院大学、2012 年 3 月 15 日 - 17 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西村 顕 (NISHIMURA AKIRA)
三重大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号： 60345999

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者
なし ()

研究者番号：