

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 12 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420921

研究課題名(和文) 高い光吸収性と二酸化炭素改質性能を有するハイブリッド光触媒の開発と反応機構解明

研究課題名(英文) Development and Reaction Mechanism Clarification on Hybrid Photocatalyst Having High Light Absorption and Carbon Dioxide Reforming Performance

研究代表者

西村 顕 (Nishimura, Akira)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60345999

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではCO₂/H₂O/H₂が存在する系でCO₂の改質・資源化とH₂の貯蔵を同時に実現する新しい可視光応答型光触媒開発を行った。その際に、透明多孔質繊維を基材とし、その細孔内に担持遷移金属とPdをTiO₂と共にコーティングした。高い光応答性とCO₂改質・H₂貯蔵性能の評価ならびに向上を研究目的とした。その結果、以下の知見を得た。CO₂/H₂O系：金属担持によるCO₂改質性能向上が認められた。重ねあわせの効果を検証したところ、効果は十分に得られなかった。CO₂/H₂系、CO₂/H₂O/H₂系：Fe担持によるCO₂改質性能促進効果は得られたが、H₂添加による性能向上効果は得られなかった。

研究成果の概要(英文)：This study carried out the development of new visible light-driven photocatalyst realizing CO₂ Reforming/Recycling as well as H₂ Stock at the same time for the system CO₂/H₂O/H₂. Transparent porous fiber (TPF) was selected as a basis and a loaded transition metal and Pd were coated with TiO₂ inside the porous of TPF. The aim of this study is to evaluate and improve the high light absorption, CO₂ reforming and H₂ stock performance of the developed photocatalyst. As a result, the following conclusions have been obtained: (1) CO₂/H₂O system: It is acknowledged that the CO₂ reforming performance of prepared photocatalyst was improved by metal loading. The overlapping effect on CO₂ reforming performance was not obtained well. (2) CO₂/H₂ system, CO₂/H₂O/H₂ system: Though the effect of Fe loading on the CO₂ reforming performance improvement was obtained, the effect of H₂ addition on the improvement was not obtained.

研究分野：エネルギー工学

キーワード：光触媒 二酸化炭素改質 可視光応答 還元剤 重ね合わせ

1. 研究開始当初の背景

CO₂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、TiO₂光触媒によるCO₂の改質・資源化に着目した。CO₂、H₂O共存下でTiO₂に388nm以下の波長の紫外光を照射すると、CO₂が実験条件によってCO、CH₄、C₂H₄、C₂H₆、CH₃OH等の燃料に改質される (Anpo et al., 1995; Dey et al., 2004; Kaneco et al., 1997; Ozcan et al., 2007 等)。また、H₂Oの代わりにH₂を用いた場合、CH₄、C₂H₄、C₂H₆といった炭化水素系燃料に改質される (Yang et al., 2011)。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・資源化に関する研究は、主に各種金属を担持したTiO₂粉末をCO₂溶存溶液に混入し、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、CO₂改質による生成物濃度は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)。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%、CH₄:5.3vol%、C₂H₆:3.0vol%)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。

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作製条件を種々検討することで生成燃料(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。しかし、前述の目標濃度をクリアするにはさらなる性能向上が必須であり、光触媒作製手法に関する新たな戦略が必要である。

そこで、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・資源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、還元性能の高いPdを主担持触媒とした上で、吸収光波長域拡大用にCr、Cu、Fe、V等の遷移金属を副担持触媒としてそれぞれTiO₂に担持したハイブリッド光触媒を新規作製する。Cr、Cu、Fe、V等の遷移金属は表1に示したようにそれぞれ可視光域に吸収波長域を有することから、最適な組み合わせを探索し、TiO₂が応答する紫外光域と可視光域を幅広く網羅する高度入

射エネルギー利用型新光触媒を作製する戦略である。その際に、網目状透明多孔質繊維を基材とし、その多孔質体の表面や細孔内にPdや担持遷移金属をTiO₂と共にコーティングする。本基材は光透過性が高いため、光触媒全体に光が十分に照射される。

表1 本研究で対象とする金属種の特性

金属種	作製光触媒膜中の状態	吸収光波長 [nm]
Ti	TiO ₂	< 388
Cr	Cr ³⁺	400 - 550
Cu	Cu ²⁺	400 - 600
Fe	Fe ³⁺	400 - 550
V	V ⁵⁺	400 - 600
Pd	Pd ²⁺	吸収せず

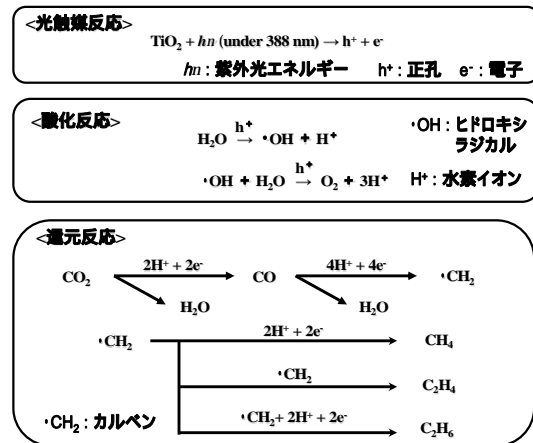


図1 TiO₂光触媒によるCO₂改質反応スキーム

図1に示すCO₂+H₂O系でのCO₂改質反応スキームから、燃料を生成する還元過程で電子とH⁺が必要となる。担持遷移金属から自由電子が放出されるため、この自由電子を還元反応促進に利用する。また、既往研究ではCO₂とH₂Oの組み合わせでの検討例が多いが、本研究では新たにCO₂、H₂O、H₂が共存する系で検討を行い、H⁺ソースとしてH₂OとH₂を同時利用し、CO₂改質・燃料生成を促進させる。CO₂の資源化と共に、H₂とCO₂を反応させて炭化水素系燃料に改質する。これにより、1mol当たりのH₂含有量の多い気体燃料に変換してH₂を貯蔵するシステムにもなる。

2. 研究の目的

本研究では、CO₂/H₂O/H₂が共存する系でCO₂の改質・資源化とH₂の貯蔵を同時に実現する新しい可視光応答型光触媒開発を行う。CO₂/H₂O/H₂系の混合気体からCH₄、C₂H₄、C₂H₆といった炭化水素に変換する効率を高めるため、可視光に吸収波長域を有するCr、Cu、Fe、Vといった遷移金属を還元性能の高いPdと組み合わせてTiO₂に共担持させることで、広範な波長光領域に応答するCO₂還元性能の高い新型光触媒の開発を目指す

す。その際に、透明多孔質繊維を基材とし、その細孔内に担持遷移金属、Pd を TiO_2 と共にコーティングする。光が基材を透過し、光触媒全体に十分に照射されるため、高い光応答性と CO_2 改質・ H_2 貯蔵性能の評価ならびに向上を研究目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、前述した研究目的を達成するため、4 つの研究課題を設定し、次のような研究計画および方法に基づき実施する。

【課題 1：高い CO_2 改質性能を有するハイブリッド光触媒作製技術の構築】

研究代表者は、各種光触媒の作製経験を踏まえて、今回新たに作製するハイブリッド光触媒では、光触媒単位体積当たりの光吸収性能を向上させるため、光が漏れなく照射されるように透明基材に担持金属と TiO_2 を均一にコーティングすることに注力する。研究代表者が十分な経験を有するゾルゲル法を用い、 TiO_2 ゾル溶液にナノサイズの Pd 粉末を混合させたものと、Cr、Cu、Fe、V 等のナノサイズの遷移金属を混合させたものを別々に作製し、それぞれの溶液に基材（網目状透明多孔質繊維）を別々に浸漬させてコーティングし、電気炉で焼成を行った後、図 2 に示すように、積層する。この際に、金属混入 TiO_2 ゾル溶液を基材の細孔内に浸み込ませる毛細管力に影響する基材の含浸時間と引き上げ速度をパラメータに設定する。また、光吸収性能に大きく寄与すると考えられる、各種金属の TiO_2 ゾル溶液混合割合も変化させ、その影響を評価すると共に各金属で異なると考えられる最適値を選定する。作製したハイブリッド光触媒について、 CO_2 改質性能の支配因子であるコーティング TiO_2 量、 TiO_2 の粒子径・結晶性、担持金属の結晶・結合状態、ならびに TiO_2 と担持金属の吸収光波長域について、SEM、AFM 等による表面観察、EDX、XRD、EPMA 等による組成・結晶性分析、ならびに UV-VIS スペクトルによる吸収光波長域分析で評価し、高性能ハイブリッド光触媒の作製条件および作製技術を多角かつ効率的に選定・構築する。

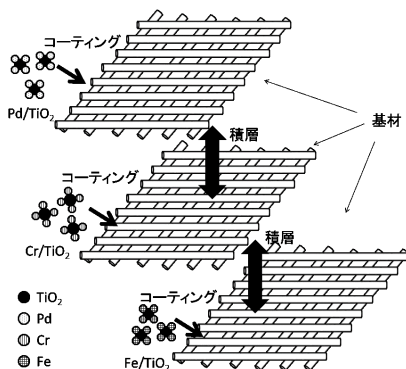


図 2 本研究で提案するハイブリッド光触媒

【課題 2：ランプ照射条件下での CO_2 改質性能評価と照射光波長特性との相関解明】

課題 1 で作製したハイブリッド光触媒を組み込んだ CO_2 改質実験装置を図 3 に示すように設計・製作し、課題 1 の分析結果から高性能が期待できる作製条件のハイブリッド光触媒について CO_2 改質性能・ H_2 貯蔵性能評価を行う。光源には、太陽光に類似した広波長光域を有するキセノンランプを使用する。シャープカットフィルタで照射光波長を制御して、 CO_2 改質性能および生成燃料種と応答光波長の相関について基礎特性を評価する。特にハイブリッド光触媒は積層構造を有するため、異なる複数の金属種が光吸収特性を示しているか確認すると共に、光吸収に最適な構造を検討する。課題 1 の分析結果から高性能を予想した作製条件で高い CO_2 改質性能および H_2 貯蔵性能が得られなかった場合は、その結果を課題 1 にフィードバックさせて、作製条件や作製方法を見直し、再度 CO_2 改質実験で検証する。

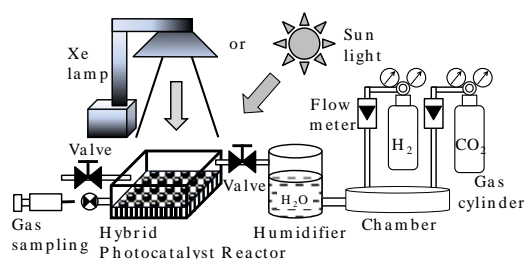


図 3 CO_2 改質実験装置

【課題 3：初期ガス組成比が CO_2 改質性能に及ぼす影響評価とその反応メカニズム解明】

$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ が共存する系での TiO_2 光触媒の CO_2 改質性能評価を行った研究例がなく、ましてや本研究で提案するハイブリッド光触媒での評価例はない。そこで、課題 1、2 で得られた高性能ハイブリッド光触媒を用い、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ の初期ガス組成比を変化させてランプ照射下で CO_2 改質実験を行い、 CO_2 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。図 1 に示した $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系では、 CO_2 が 1mol に対して、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 の生成に必要な H^+ 量はそれぞれ 8mol、12mol、14mol であり、それに対応する H_2O 量は 4mol、6mol、7mol である。これに H_2 を加えれば還元雰囲気となり、炭化水素生成の還元反応の促進が期待される。ただし、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ が共存する系の反応メカニズムはこれまで未解明であるため、ガス分析で被反応物、生成物、副反応物の収支をとり、反応スキームを新たに構築する。

【課題 4：太陽光照射条件下での CO_2 改質性能評価と高性能化のための採光機構改善】

課題 1、2、3 で得た知見を基に、まずはキセノンランプで照射光に規則的時間変動を与えて、次に太陽光照射条件下で、それぞれ

CO₂改質性能を評価する。キセノンランプの光強度は太陽光中の値と同程度とし、太陽光照射条件への移行をスムーズにする。表1に示したように本研究で担持金属に採用する遷移金属の吸収光波長域は400~600nm程度であり、太陽光のエネルギーは500nm帯近傍の波長で最大になることから、太陽光エネルギーの高度利用が期待される。ここで得た結果と課題2で得た基礎特性の評価結果とを比較し、照射光の時間変動性に起因した反応メカニズムやCO₂改質性能の変化を調べ、光照射条件とCO₂改質性能の因果関係を整理する。生成燃料濃度が低い場合には、朝晩や曇天時の光強度低下が主因と想定できるため、太陽光集光装置を本実験装置の採光部に組み込むことで照射光強度の時間変動を解消し、生成燃料濃度の増加を図る。

4. 研究成果

(1) 作製光触媒の表面分析

担持金属をFe、Cu、Pdと変化させて網目状繊維に金属担持TiO₂薄膜コーティングを施し、SEM、EPMAで定性・定量分析を行った。その結果を図4~7に示す。これらの図より、全ての条件において本研究の作製手順で網目状繊維上に金属担持TiO₂薄膜をコーティングできた。ゾルゲル・ディップコーティング法では、Tiが繊維の周りに歯のような形状で付着し、担持金属は塊状になって付着していた。1次粒子径が10μm以下の粒子を使用したか、凝集が認められた。一方、パルスアークプラズマガンでFe担持したところ、Feはナノレベルのサイズで細かく付着していることが分かった。これは、金属棒をプラズマで溶融し微粒子にして飛散させて担持させるため、ゾルゲル・ディップコーティング法より担持金属径が小さくなったと考えられる。

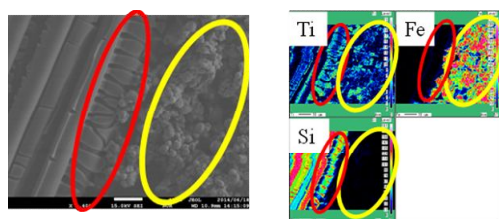


図4 Fe/TiO₂(ゾルゲル・ディップコーティング法で作製)

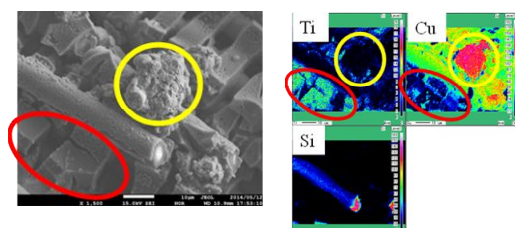


図5 Cu/TiO₂(ゾルゲル・ディップコーティング法で作製)

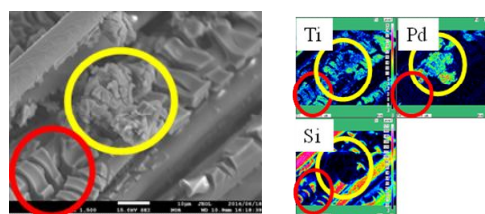


図6 Pd/TiO₂(ゾルゲル・ディップコーティング法で作製)

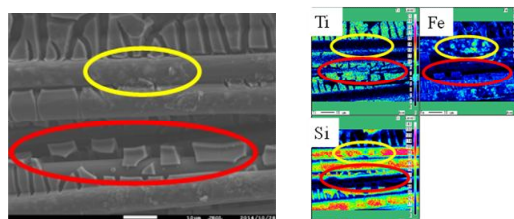


図7 Fe/TiO₂(パルスアークプラズマガンで作製；パルス回数1000回)

(2) CO₂改質性能評価

CO₂/H₂O系

図8に、照射する光源の波長の制御は行わず、紫外光を含む広波長域光(185nm~2000nm)を照射してCO₂改質実験を行った結果を示す。この時、いずれも基材は1枚である。同図では、キセノンランプ72時間照射後の生成燃料濃度を示した。なお、本研究では生成燃料としてCO、CH₄、C₂H₆、C₂H₄が得られたが、COが他の燃料に比べて100倍程度大きかったため、COについて結果を整理した。

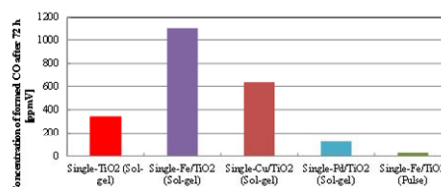


図8 各金属担持条件でのCO生成濃度比較(広波長域光照射条件)

本図より、ゾルゲル・ディップコーティング法でFeやCuを担持した場合に、金属未担持TiO₂よりCO生成濃度が高くなり、金属担持によるCO₂改質性能向上が認められた。一方、Pdを担持した場合に低性能となった理由としては、本研究ではAl₂O₃を主成分とした粉末(Pdの内訳5wt%)をPd担持に用いたため、そもそものPd担持量が少なかったことが考えられる。また、パルスアークプラズマガンでFe担持した場合に低性能になったのは、図7に示したように、Feは十分に担持されているが、本研究ではゾルゲル・ディップコーティング法でTiO₂薄膜をコーティングしてからパルスアークプラズ

マガンで金属を担持しており、担持金属である Fe が TiO₂ 薄膜表面を覆ってしまい、被反応物である CO₂ や H₂O との接触や光照射が不十分になり、TiO₂ の光触媒としての性能が十分に得られなかったと推察する。Fe/TiO₂ と Cu/TiO₂ を比較すると、Fe を担持した方が高性能になった。これは、イオン半径を比べると、遷移金属の中でも Fe の方が Cu より Ti と類似している (Ti⁴⁺ = 74.5pm、Fe³⁺ = 78.5pm、Cu²⁺ = 68pm) ためと考えられる。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、電荷分離が促進され CO₂ 改質性能が高くなったと考えられる。

図 9 に、広波長域光照射条件で、重ね合わせの効果を検証した結果を示す。基材 1 枚 (Single) 基材 2 枚の重ね合わせで上側、下側共に表面のみコーティング (Double)、基材 2 枚の重ねあわせで上側の基材のみ裏表面両面コーティング (Double (both sides)) について、キセノンランプ 72 時間照射後の CO 生成濃度を示した。

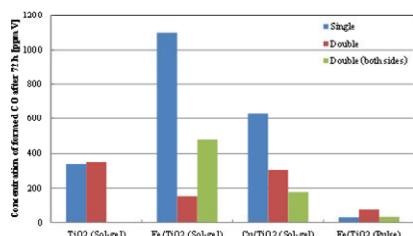


図 9 重ね合わせの効果の検証 (広波長域光照射条件)

本図から、Single の条件で金属担持した場合に高い CO₂ 改質性能を示し、重ねあわせによる効果は得られなかった。重ね合わせることで 2 枚の基材間で生成物が滞留を起し、その結果逆反応が起こり、72 時間後では CO 生成濃度が減少したと考えられる。また、必ずしも上側の基材を両面コーティングしても電子の受け渡しが活発になるわけではなく、コーティングの方法や金属によって性質が異なると考えられる。しかし、重ね合わせた条件でも 24 時間照射までの CO 生成速度は高いことが別途確認されており、短時間での CO₂ 改質性能向上方法として今後期待できるのではないかと考える。

次に、シャープカットフィルタを用いて、400nm 以下の紫外光をカットし、可視光領域以上の波長光のみ (401nm ~ 2000nm) を照射して CO₂ 改質実験を行った。図 10 では、キセノンランプ 96 時間照射後の生成燃料濃度を示した。なお、本研究では生成燃料として CO、CH₄、C₂H₆、C₂H₄ が得られたが、可視光領域以上の波長光では CH₄、C₂H₆、C₂H₄ の生成濃度はごくわずかであったため、ここでは CO について結果を整理した。

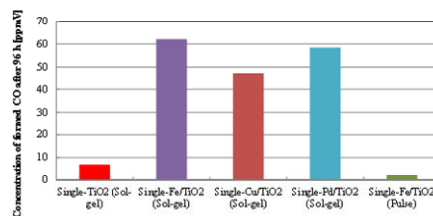


図 10 各金属担持条件での CO 生成濃度比較 (可視光域以上光照射条件)

本図から、いずれの金属を担持した条件でも可視光応答性が発現し、本研究の手順で可視光応答型光触媒の作製は可能であることが分かった。また、可視光域以上の光を照射する条件では、紫外光を含む広波長域光を照射した条件と比べると CO 生成濃度が最大値に至るまでの時間が長くなった。一般に光触媒は、活性が低いと反応平衡に達するまでに長時間を要するという特徴があるため、紫外光をカットした本実験系では、光触媒の活性が低下したと考える。

可視光域以上の光を照射する条件についても、重ね合わせの効果を検証した。図 11 に、その結果を示す。

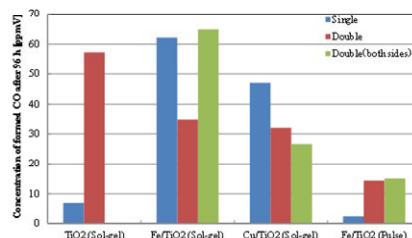


図 11 重ね合わせの効果の検証 (可視光域以上光照射条件)

本図から、広波長域光照射条件同様、重ねあわせによる CO₂ 改質性能の向上は必ずしも全ての条件では認められなかった。重ねあわせの効果十分に得られなかった理由として、重ね合わせることで上下の基材間で相乗効果を期待したが、反対に 2 枚の基材間で生成物が滞留してしまい逆反応が起きてしまっていると考えられる。しかし、重ね合わせた条件でも 24 時間照射までの CO 生成速度は高いことが別途確認されており、短時間での CO₂ 改質性能向上方法として今後期待できるのではないかと考える。

CO₂/H₂系、CO₂/H₂O/H₂系

まず混合気体組成が CO₂ 改質性能に及ぼす影響を評価した。TiO₂ を用い、広波長域光照射条件について検討した。CO₂ の mol 量を 1 として CO₂ と H₂ のモル比を変化させて CO₂ 改質実験を行ったところ、CO₂/H₂ 系では、反応式から示される理論 mol 比は CO 生

成では $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:1$ 、 CH_4 生成では $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:4$ であるのに対し、本研究の実験結果によると最適 mol 比は CO 生成では $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:2$ となり、 CH_4 生成では各 mol 比で有意な差は認められなかった。一方、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 系では、反応式から示される理論 mol 比は CO 生成では $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:1$ 、 CH_4 生成では $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:4$ であるのに対し、本研究の実験結果によると最適 mol 比は CO 生成では $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:4$ となり、 CH_4 生成では各 mol 比で有意な差は認められなかった。本研究において CO 生成で H_2 の量が理論値より多く必要になった理由として、理論値では十分な還元雰囲気にならなかったためと考える。 CH_4 生成については、光触媒の反応性をより改善してガス組成の影響が発現し易くした上で、再検討する必要がある。

次に、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系、 CO_2/H_2 系、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 系について、 TiO_2 と Fe/TiO_2 を用いて広波長域光照射条件と可視光域以上光照射条件で CO_2 改質実験を行い、得られた生成燃料濃度を比較した。図 12 に広波長域光照射条件で得られた最大生成燃料濃度を、図 13 に可視光域以上光照射条件で得られた最大生成燃料濃度をそれぞれ各条件で比較した結果を示す。

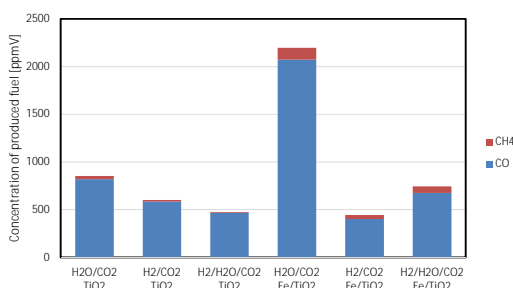


図 12 還元剤の影響評価
(広波長域光照射条件)

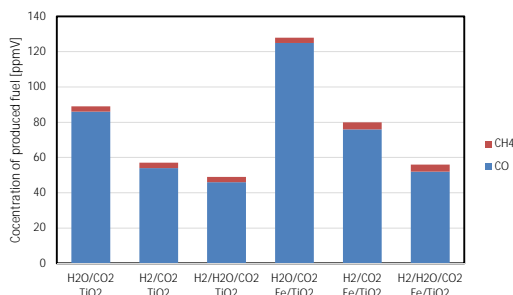


図 13 還元剤の影響評価
(可視光域以上光照射条件)

この結果から、広波長域光照射条件、可視光域以上光照射条件共に最高濃度は $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 系で Fe/TiO_2 を用いた場合に得られることが明らかとなった。Fe 担持による CO_2 改質性能促進効果は得られたが、 H_2 添加による性能向上効果は得られなかった。Fe 担持による反応系への電子供給量増加に対

して、 H^+ 量が不十分な可能性が考えられ、今後還元剤と CO_2 の組成費、ならびに金属担持量の最適化についての検討が必要である。

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 0 件)

[学会発表](計 6 件)

西村 颯、Zhao Xuyan、石田教晃、立松大智、廣田真史、異種基材コーティング金属担持 TiO_2 の配置条件が CO_2 改質性能に及ぼす影響、化学工学会第 81 年会、関西大学(大阪府)、2016 年 3 月 13 日、1P

立松大智、西村 颯、石田教晃、Zhao Xuyan、廣田真史、異種基材にコーティングした Fe/TiO_2 の配置条件が CO_2 改質性能に及ぼす影響、第 18 回化学工学会学生発表会、静岡大学(静岡県)、2016 年 3 月 5 日、1P

Akira Nishimura, Takuya Hayakawa, Xuyan Zhao, Taiga Kitazumi, Masafumi Hirota, Akira Koshio and Fumio Kokai, CO_2 Reforming into Fuel by Metal-loaded TiO_2 Photocatalyst Driven by Visible Light, The 10th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy & Environmental Technologies, Seoul(Korea), July 3, 2015, 4P

西村 颯、早川拓也、Zhao Xuyan、石田教晃、立松大智、廣田真史、小塩明、小海文夫、化学工学会第 47 回秋季大会、北海道大学(北海道)、2015 年 9 月 10 日、1P

Zhao Xuyan、早川拓也、北住大雅、西村 颯、廣田真史、化学工学会第 80 年会、芝浦工大(東京都)、2015 年 3 月 20 日、1P

[図書](計 0 件)

[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

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西村 颯 (NISHIMURA, Akira)

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60345999

(2) 研究分担者

なし ()

(3) 連携研究者

なし ()