

42. カーボンニュートラルに資する人工光合成系による二酸化炭素再資源化

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 教授 寺村 謙太郎

概要

様々な金属をドーピングした SrTiO₃ 光触媒の CO₂ 光還元活性を評価したところ、Al ドープ SrTiO₃ と Mg ドープ SrTiO₃ が高い活性を示すことを見出した。光触媒表面に吸着した CO₂ 種を詳しく分析したところ、CO₂ 種の吸着量が CO₂ 光還元活性を左右する重要な因子であることが示唆された。また、疑似太陽光照射下での CO₂ 光還元成功した。

背景および目的

我々は、SrTiO₃ の Ti サイトの一部を Al で置換した Al ドープ SrTiO₃ (Al-STO) が、水中での CO₂ 光還元活性を示し、CO₂ の還元生成物として CO が生成することを報告した^{1,2)}。これまで開発してきた、300 nm よりも短波長の光のみに応答する光触媒群と比べると、Al-STO は 365 nm 単波長 LED を光源に用いて CO₂ 光還元を駆動させることができ、長波長応答化に向けた重要な発見と位置付けている。本研究では、Al 以外の金属をドーピングした種々の M-STO (M はドーピング金属) を合成し、CO₂ 光還元活性を評価するとともに、ドーピング金属による活性の違いを検討した。

方法

STO は固相法で合成した。TiO₂ と SrCO₃ をアルミナ乳鉢で 15 分間混練し、アルミナるつぼに移した後、空気流通下で 1373 K で 10 時間焼成した。得られた粉末を 353 K の純水で洗浄し、室温で乾燥させた。STO への金属ドーピングはフラックス法で行った。STO にドーピング源として各種金属酸化物 (STO に対して 4 mol%)、及び SrCl₂ フラックスを混合し、アルミナ乳鉢で 15 分間混練した。粉末をイットリア製るつぼに移し、1418 K で 15 時間焼成した。得られた粉末を 353 K の純水で洗浄し、M-STO (M = Li, Mg, Al, Ca, Mn, Zn, Y, W) とした。また、同様の方法でドーピング金属を加えずにフラックス処理した STO (u-STO) を作製した。光触媒への Ag 及び Co 助触媒の担持は、化学還元法を用いて行った。光触媒粉末を純水に分散させ、金属前駆体として 0.1 M AgNO₃ 水溶液、及び 0.1 M Co(NO₃)₂ 水溶液、還元剤として 0.4 M NaH₂PO₂ 水溶液を加え、353 K で 1.5 時間攪拌した。得られた粉末を 1 L の純水を用いて濾過して回収し、室温で保存した。合成した光触媒の H₂O を電子源とする CO₂ 光還元活性は、ガス流通型回分式反応装置を用いて評価した。光触媒を 0.1 M NaHCO₃ 水溶液 (200 mL) に分散させ、CO₂ (99.999%) を 30 mL min⁻¹ で流通させながら、反応管の外部から 365 nm 単波長の LED ランプ (IRS-1000、セルシステム) を光源として光を照射した。反応装置の出口ガスに含まれる生成物を、熱伝導度検出器を備えたガスクロマトグラフ (TCD-GC) 及びメタナイザー付き水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ (FID-GC) を用いてオンラインで定量分析した。

結果および考察

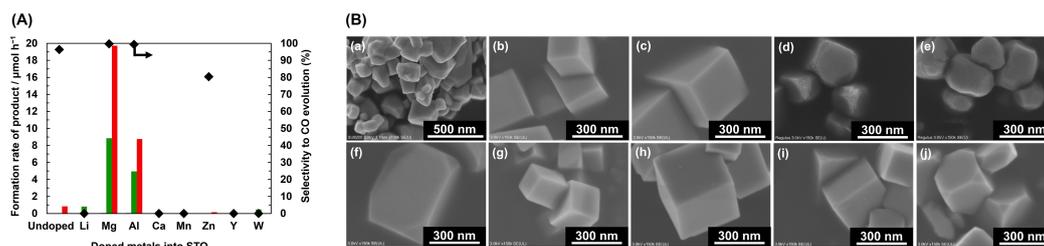


図 1. (A) 各種 M-STO の CO₂ 光還元活性、(B) 各種 M-STO の SEM 像 (a) STO、(b) u-STO、(c) Li-STO、(d) Mg-STO、(e) Al-STO、(f) Ca-STO、(g) Mn-STO、(h) Zn-STO、(i) Y-STO、(j) W-STO

図 1A に、AgCo 助触媒を担持した u-STO 及び M-STO (M = Li, Mg, Al, Ca, Mn, Zn, Y, W) の CO₂ 光還元活性を示す。u-STO、Li-STO、Ca-STO、Mn-STO、Zn-STO、Y-STO、W-STO がほとんど活性を示さなかった一方で、Mg-STO、Al-STO は CO₂ 光還元活性を示した。Mg-STO の CO 生成速度は、u-STO の約 23 倍、既報の Al-STO の約 2 倍に達した。いずれの場合も H₂ 生成がほとんど見られず、CO 選択率（還元生成物のうち CO が占める割合）は 99% 超であった。また、還元生成物（CO、H₂）と酸化生成物（O₂）の生成量から計算される励起電子と正孔の消費量が等量であったことから、この反応では H₂O が電子源およびプロトン源として機能していると考えられる。なお、反応後の反応溶液を HPLC で分析したところ、HCOOH や CH₃OH 等の液相生成物は見られなかった。図 1B に各種 STO の SEM 像を示す。固相法で合成した STO は不規則な粒子形状をしている一方で、フラックス処理後の u-STO はきれいな立方体形状であった。STO のフラックス処理により光触媒粒子が結晶成長し、熱力学的に最も安定な (100) 面のみが露出したと考えられる。Li-STO、Mn-STO、Zn-STO、Y-STO は u-STO と同様の立方体形状であり、Mg-STO、Al-STO、Ca-STO、W-STO は立方体の辺や頂点が削られ、(100) 面に加えて (110) 面が露出した形状を示した。光析出法により Ag (Ag⁺ が励起電子を受け取って Ag⁰ として析出する) と Co (Co²⁺ が正孔を受け取って Co³⁺ として析出する) を担持し、Ag 粒子及び Co 粒子を TEM 像で観察した。その結果、Ag 粒子は Mg-STO の (100) 面に、Co は (110) 面に選択的に担持されていることが分かった。よって、Mg-STO のバルクで生成した励起電子と正孔が、それぞれ (100) 面と (110) 面に異方的に移動し物理的に隔離されたことにより、電荷の再結合が抑制され、高い光触媒活性をもたらしたと結論した。

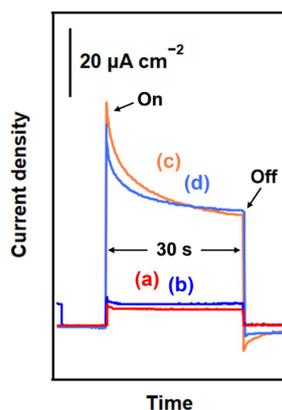


図 2. (a) Mg-STO、(b) Al-STO、(c) Co/Mg-STO、(d) Co/Al-STO のアノード光電流

各光触媒の電荷分離効率を比較するため、光触媒粉末を導電性ガラス基板である FTO に固定した光電極を作製し、光電気化学セルによりアノード光電流の大きさを測定した。図 2 に、Al-STO、Mg-STO、Co/Al-STO、Co/Mg-

STO について、0.2 V (vs.RHE, pH = 8.4) に電位を保持しながら 30 秒間光照射を行ったときのアノード電流の経時変化を示す。Al-STO と Mg-STO、及び、Co/Al-STO と Co/Mg-STO は、それぞれ同程度のアノード光電流を示した。また、Al-STO と Mg-STO に Co 助触媒を担持すると、アノード光電流が顕著に増大した。n 型半導体の性質を有する Al-STO や Mg-STO では、光照射によって生じた電子は導電性基板上に受け渡され、光触媒に残った正孔が表面に移動して H₂O を酸化する。光触媒上に担持した Co が正孔を捕捉し、H₂O 酸化反応を促進したと考えられる。Co のリン酸塩 (Co-Pi) や水酸化物 (Co(OH)_x や CoOOH) は、水電解のアノード触媒として有効であることが知られており、光触媒に担持された Co 種も H₂O 酸化反応の促進に寄与していると考えられる。

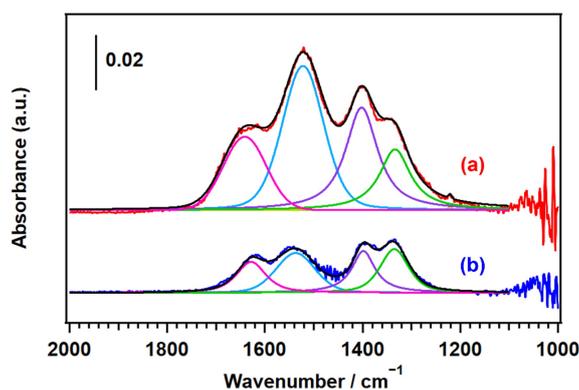


図 3. (a) Mg-STO および (b) Al-STO の表面に吸着した CO₂ 種の FT-IR スペクトル

一方、Al-STO と Mg-STO の電荷分離効率は同程度であり、バルク性質よりも表面性質が CO₂ 光還元活性に影響を与えている可能性が示唆された。図 3 に、Al-STO および Mg-STO の表面に吸着した CO₂ 種の FT-IR スペクトルを示す。加熱前処理後に室温で CO₂ を吸着させ、物理吸着した CO₂ を除去してから測定したものである。1521 cm⁻¹、1402 cm⁻¹ のバンドは monodentate carbonate (m-CO₃²⁻) の非対称伸縮振動 (ν_{asym}) と対称伸縮振動 (ν_{sym})、1640 cm⁻¹、1333 cm⁻¹ のバンドは bidentate carbonate (b-CO₃²⁻) の ν_{asym} と ν_{sym} に帰属される。また、Mg-STO の場合には、1221 cm⁻¹ に bicarbonate (HCO₃⁻) に帰属されるバンドが観察された。単位重量あたりの monodentate carbonate および bidentate carbonate に帰属される吸着種の量は Al-STO よりも Mg-STO の方が明らかに多かった。また、両者の比表面積はほぼ同等であるため、単位面積あたりの吸着種の量も Mg-STO の方が多いと考えられる。光触媒表面に吸着した CO₂ 量が多いほど CO₂ 光還元の反応速度や選択率が增大することがよく知られている。Mg-STO が Al-STO よりも高い CO 生成速度を示したのは、活性点近傍の吸着 CO₂ 量が多いためと結論した。

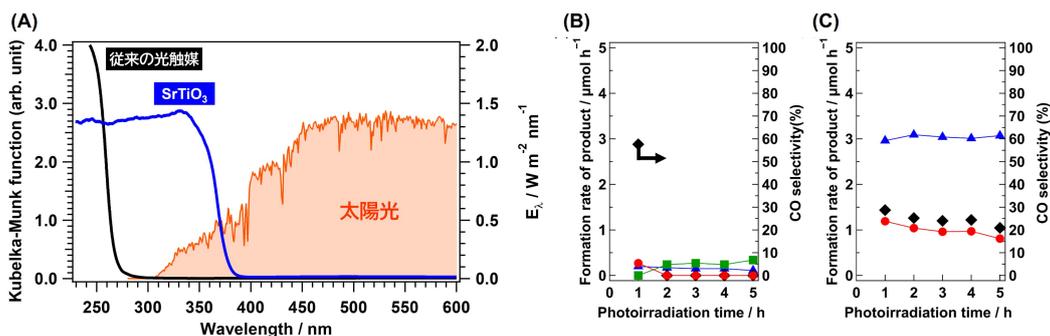


図 4. (A) 従来型光触媒および SrTiO_3 の吸収スペクトルと太陽光スペクトル、(B)(C) AgCo/Mg-STO の疑似太陽光照射下における CO_2 光還元活性、(B)通常条件、(C) 正孔捕捉剤添加

図 4A に、太陽光の照射スペクトルと Mg-STO の吸収スペクトルを示す。太陽光照射下で駆動する CO_2 光還元の実現に向けて多くの研究が進められているが、十分な CO_2 還元速度を達成した例はない。我々も、従来の 300 nm よりも短波長の光照射下での研究から、300 nm よりも長波長の光に応答する光触媒の開発に移行し、 Mg-STO の発見により長波長応答化を達成したものの、太陽光の利用に向けて解決すべき課題は多い。 Mg-STO は太陽光の紫外領域の光を吸収可能な光触媒であるが、AM1.5G 疑似太陽光を照射した場合には、ほとんど生成物が見られなかった (図 4B)。そこで、反応溶液中に正孔捕捉剤を添加したところ、 CO_2 の還元生成物として CO が生成することを見出した (図 4C)。疑似太陽光照射下で CO_2 光還元が進行した点が重要な知見であることはもちろんであるが、現状の AgCo 助触媒では、光照射により生成した励起電子と正孔の隔離が不十分であることを示している。電荷の再結合を効果的に抑制できる助触媒を開発すれば、太陽光照射下での CO_2 光還元を実現できることを強く示唆する結果である。

(完)

発表論文

- 1) K. Kawata et al., *ACS Catal.*, 2025, **15**, 4081.
- 2) K. Kawata et al., *Catal. Sci. Technol.*, 2024, **14**, 6207.
- 3) T. Nakamoto et al., *ChemCatChem*, 2024, **16**, e202400594.

引用文献

- 1) S. Wang et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, **9**, 9327.
- 2) S. Wang et al., *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 4940.