

高効率で二酸化炭素を再資源化する光触媒の合成に成功

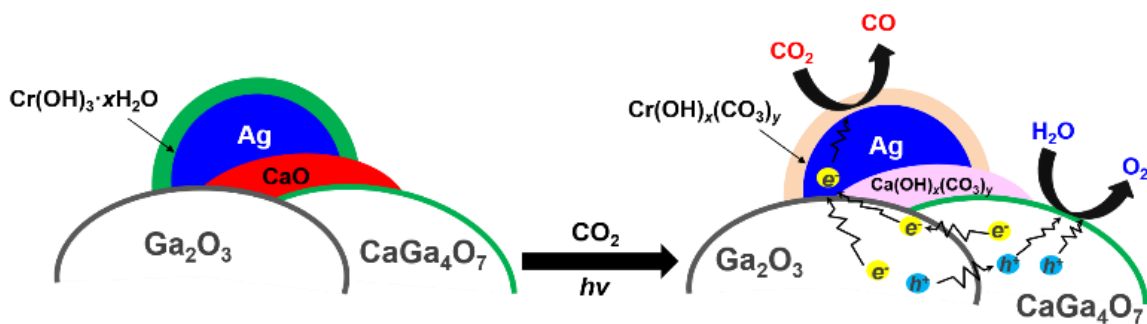
—CO₂を“ひかり”と“みず”でリサイクル—

概要

京都大学大学院工学研究科 Rui Pang 博士課程学生（研究当時、現：産業技術総合研究所博士研究員）、寺村謙太郎 同准教授、田中庸裕 同教授の研究グループは、水と光を使って二酸化炭素を有効な資源にリサイクルする光触媒の合成に成功しました。

水（H₂O）を電子源とする二酸化炭素（CO₂）の光還元は、植物が行う光合成を模倣した CO₂ 再資源化システムであり、いわゆる人工光合成の一つとしてよく知られています。このシステムの問題点は、①生成する生成物が微量であること、②H₂O が電子源として機能しないこと、③CO₂ ではなく H₂O が光還元されてしまうことでした。つまり、CO₂ はかなり安定な分子であるため、H₂O を使って CO₂ を還元しようとしても、CO₂ は傍観者となり、H₂O のみが還元されてしまいます。今回本研究グループが開発した光触媒を使うと、H₂O が電子源として機能し、CO₂ を選択的に還元して一酸化炭素へと還元できることを見出しました。CO₂ が還元される効率（転化率）は 1.2% に達し、H₂O ではなく CO₂ が還元される効率（選択率）は 95% でした。これは他の報告例に比べて非常に高い効率です。

本成果は、2020 年 10 月 9 日に国際学術誌「Communications Chemistry」にオンライン掲載されました。



本光触媒を用いた水を電子源とする二酸化炭素の光還元反応のメカニズム

1. 背景

現在、パリ協定での温室効果ガスの削減目標を達成するため、各国で温室効果ガスの代表とされる二酸化炭素 (CO₂) の排出を抑制しようとしており、我が国でも例外ではありません (日本は 2030 年までに 2013 年比で温室効果ガス排出量を 26%削減)。現状では CO₂ 排出抑制の切り札は CO₂ Capture & Storage (CCS: 二酸化炭素回収・貯留)とされており、発電所や製鉄所から排出される大量の CO₂ を地中深く埋めることが計画されています。しかしながら、狭い国土である我が国では土地の制限があるため、CO₂ を利用する CO₂ Capture & Utilization (CCU: 二酸化炭素回収・活用)が検討されています。本研究グループは、そこから一歩先に進んだ、CO₂ を我々の生活に有用な燃料や化成品へと再資源化する CO₂ Capture & Conversion (CCC: 二酸化炭素回収・変換)を提案しています。非常に安定な分子である CO₂ を還元して再資源するためにはエネルギーの投入と電子源が必要です。本研究グループは植物の光合成に倣い、太陽光をエネルギー源として、水 (H₂O) を電子源として利用する人工光合成に着目し、CO₂ を“ひかり”と“みず”でリサイクルできる材料 (光触媒) を研究開発してきました。

H₂O を電子源として CO₂ を太陽光で再資源化するためには、これまで多くの問題点がありました。まず、CO₂ も H₂O も非常に安定な分子であるため、この反応自体がほとんど進行しません。また、H₂O が電子源として機能しないことも多いです。反応が進行するようになったとしても、CO₂ は H₂O よりも安定な分子であるので、CO₂ は単なる傍観者となってしまい、H₂O のみが還元されてしまう例がほとんどでした。今回本研究グループが研究開発した光触媒を使うと、H₂O が電子源として機能し、H₂O ではなく CO₂ が選択的に還元されて、一酸化炭素 (CO) が高効率で生成することを見出しました。

2. 研究手法・成果

これまでに、酸化ガリウムという白色の粉末に銀のナノ粒子を修飾した光触媒が、H₂O を電子源とする CO₂ の光還元活性を示すことが報告されていました。しかしながら、この光触媒を用いると CO₂ ではなく H₂O が還元されやすいことが問題でした。本研究グループは、この光触媒に水酸化クロムを添加すると選択的に CO₂ が還元できるようになることを報告していました。但し、CO₂ を変換する効率は依然低いまでした。今回、この光触媒にカルシウムを添加すると飛躍的に CO₂ が還元される効率 (転化率) が向上することを見出しました。この反応では、CO₂ から合成ガスの原料となる一酸化炭素が生成物として得られます。この光触媒を用いたときの出口ガスの一酸化炭素の濃度は 1.2%に達します。この濃度は実際に使用されている合成ガス (一酸化炭素と水素の混合ガス) の濃度に近い値です。また、同時に発表した動画を見ていただくと一目瞭然ですが、毒性が高いとされている一酸化炭素の検知器が反応開始すぐに鳴動しており、高濃度の一酸化炭素が生成していることがわかります (<https://youtu.be/u4qAw2nlRik>)。この時の H₂O ではなく CO₂ が還元される効率 (選択率) は 95%でした。すなわち、本研究グループの開発した光触媒は、H₂O を電子源とする CO₂ の光還元を選択的に実現することができます。

活性向上のポイントは 2 段階のカルシウム種の添加です。硝酸ガリウム水溶液に少量の塩化カルシウムを加えて、アンモニア水を滴下することで得られる水酸化物前駆体を高温で焼成すると、ガリウムとカルシウムの複合酸化物である CaGa₄O₇ が酸化ガリウム表面上に形成されます。この光触媒に酸化カルシウムを物理混合して、銀と水酸化クロムを修飾すると高い光触媒活性を示すようになります。現在、どのような機構で反応が進行しているかを調べています。

3. 波及効果、今後の予定

これまで報告されている H₂O を電子源とする CO₂ の光還元においては、測定装置の検出限界に近い活性の変化を議論していました。しかしながら、今回の結果を含めた本研究グループによる報告によって、現実的な光触媒活性が得られることが分かってきました。すなわち、植物の模倣をするという人工光合成が夢の反応ではないということを示しています。一方で、今回本研究グループが見出した光触媒システムは、植物のように可視光では機能しません。今後は太陽光に多く含まれる可視光領域の光で駆動するようなシステムにすることが重要です。また、CO₂ を還元するとメタンやメタノールなど様々な物質を得られますが、現状では一酸化炭素のみが得られます。この還元生成物のバラエティーを増やすことも今後の目標です。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

- ・ 文部科学省元素戦略プロジェクト研究拠点形成 京都大学 実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点
- ・ 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用に向けての異分野融合

<研究者のコメント>

CO₂ から一酸化炭素を作っていると言うと危なそうなものを作っているイメージですが、一酸化炭素と水素の混合ガスは合成ガスとしてよく知られています。合成ガスからはガソリンやメタノールなどの様々な化学工業製品が作られるため、化学産業のコメといってもよいでしょう。そのような物質を“CO₂”と“みず”と“ひかり”で安全に作り出すことができれば、資源循環型社会に大きく貢献できると考えています。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Enhanced CO Evolution for Photocatalytic Conversion of CO₂ by H₂O over Ca Modified Ga₂O₃

著者：Rui Pang, Kentaro Teramura, Masashige Morishita, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka

掲載誌：Communications Chemistry DOI：10.1038/s42004-020-00381-2