

可視光応答型ビスマスオキシハライド新規光触媒の開発と 選択的な二酸化炭素の光還元

東京理科大学 工学部 工業化学科 永田衛男

Selective Photocatalytic CO₂ Reduction in the Presence of
BiOI/TiO₂ Composite Photocatalyst

Morio Nagata

Department of Industrial Chemistry, Graduate School of Engineering,
Tokyo University of Science

21世紀の世界的な課題として、化石燃料の枯渇や地球温暖化があげられる。この課題の解決策として、光エネルギーを利用した人工光合成が近年注目を集めている。二酸化炭素を有用な炭素資源に変換できる光触媒を用いた光還元は、再生可能エネルギーサイクルを構成できるため、大気中の二酸化炭素濃度を下げるだけでなく、燃料枯渇の問題を部分的に軽減することができる。実用化を見据えた二酸化炭素還元研究では、「可視光を利用した反応」「水を電子源とした反応」「還元生成物の選択性の向上」などが求められている。本研究ではBiOI/TiO₂複合材料を使用して純水中でのCO₂からCOへの選択的還元に成功した。また、Bi金属をCO₂還元の助触媒として用いることで、液相での還元生成物としてギ酸を選択的に得られる可能性があることがわかった。

Some of the most significant challenges of the 21st century is related to energy exhaustion and global warming. In order to overcome these issues, artificial photosynthesis utilizing light energy has attracted a great deal of recent research attention. CO₂ photoreduction that can convert CO₂ into valuable carbon resources for fuel can not only lower the concentration of CO₂ in the atmosphere but also partially mitigate the issue of fuel depletion, because it can constitute a renewable energy cycle. We studied CO₂ photoreduction using BiOI/TiO₂ composite and successful reduction of CO₂ to CO selectively in pure water. In this work, we will identify the reduction products in the liquid phase, elucidate the selectivity characteristics of the complex for carbon dioxide reduction, and investigate its principle. As a result, we succeeded in the determination of formic acid in the liquid phase, and it was found that the selectivity characteristics of carbon dioxide may be retained by Bi metal that is degraded and precipitated by BiOI.

1. はじめに

産業革命以降の人類の活動により大気中のCO₂濃度は急激に上昇し、それと共に気温も上昇している。これらは石油、石炭、天然ガスなどの古代の生物の生命活動により蓄積された化石燃料の使用が原因とされ、近年これらの化石燃料などの枯渇が資源・エネルギー問題として深刻化している。また、政府間パネル (IPPC) において、「人間活動が20世

紀半ば以降に観測された温暖化の主な要因であった可能性が極めて高い」と報告がなされ、CO₂の排出は環境問題の課題の1つでもある。CO₂を排出しないという地球温暖化対策上のメリットがある原子力発電は、2011年3月11日の東日本大震災の際に起こった福島第1原子力発電所事故から、その安全コストや放射性廃棄物処理の問題が指摘されている。このような背景から、光触媒を利用した人工光合成に注目が集まっている。特に近い将来、実現が期待される水素社会のために、水の光分解による水素発生が活発に研究されている。それに対して、天然の光合成が水とCO₂から酸素と糖類を合成していることから、水を電子源とするCO₂の固定化反応系の構築が人工合成の目標の1つとなっている。

「CO₂還元反応」はCO₂を直接還元する反応であり、還元にかかわる電子数により還元生成物が異なる。CO₂は、電気化学的に一電子還元することによりCO₂ラジカルアニオン(CO₂^{-•})を生成する。この還元には-1.9 V vs. NHEという非常に高い還元力を必要とする上、生成したCO₂^{-•}は反応性が高く、後続反応を制御して選択的な生成物を得ることが難しい。そこで電気化学分野では、触媒を利用したCO₂の多電子還元が活発に利用されてきた。CO₂の多電子還元にはプロトンが必要であり、二電子還元によりギ酸(HCOOH)あるいは一酸化炭素(CO)、四電子還元によりホルムアルデヒド(HCHO)、六電子還元によりメタノール(CH₃OH)、八電子還元によりメタン(CH₄)が生成する。これらの平衡電位(V vs. NHE (pH 7))は多電子還元になるほど正側にシフトする。化学反応を進行させるためには活性化エネルギーに対応するエネルギーを加える必要があり、電気化学反応では平衡電位より高いエネルギーすなわち負の電位が必要となり、これを過電圧という。この過電圧を低く抑え、出来るだけ平衡電位に近い電位でCO₂還元を行うことができる優れた還元触媒を開発する必要がある。また4電子以下のCO₂還元反応の平衡電位は、プロトンの還元による水素発生電位より負側であることから、CO₂還元より水素発生が起こりやすい。そのため、水素発生を抑えCO₂を選択的に還元する触媒が望まれている。

すでに報告されている高効率かつ高選択なCO₂還元能を両立した例として、半導体粉末と単核の金属錯体光触媒を複合化した系¹、超分子光触媒を組み合わせた複合光触媒系²、Ru(II)-Re(I)超分子錯体光カソードとCoO_x担持TaON光アノードを複合化した系³などがあげられる。しかしながら、上述した金属錯体光触媒と半導体を鑑みた複合光触媒の研究では、高価値な金属錯体を用いていることからコスト面に問題がある。そこで、本研究では安全安価でありCO₂還元が可能なビスマスオキシハライド(BiOX X=Cl, Br, I)に着目し、その中でもより効率的に還元可能なBiOIを用いて研究を試みた。BiOI単体の性能は金属錯体触媒に比べ還元物質の生成量が少なく、また生成した正孔によって自己溶解が起きてしまうため安定性の面で欠点を持つことが知られている。そこでTiO₂と複合することによるZスキームを構築した。p型半導体であるBiOIは価電子帯に近い場所に、n型半導体であるTiO₂は伝導帯に近い場所にフェルミ順位を持つ。これらを複合することでp-nヘテロ接合することでフェルミ準位が揃い、BiOIの伝導帯がCOの還元電位をカバーすることによる還元量の上昇、TiO₂の励起電子とBiOIで生成したホールの再結合により自己溶解を防ぐことが期待される。

2. 実験方法

BiOIの作製

エチレングリコール 20 ml に Bi(NO₃)₃·5H₂O (0.485 g) と KI (0.166 g) をそれぞれ加え、

30分攪拌し溶解させた。KI溶液を $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液に攪拌しながらゆっくりと滴下した。テフロン加工のオートクレーブ(50cc)に移し、電気炉に入れ、 160°C で6時間加熱した。加熱後、室温まで冷却して得られた固体を超純水、エタノールで数回洗浄した。その後 70°C で乾燥させた。

$\text{BiOI}/\text{TiO}_2(1:x \ x=1, 5, 15, 30, 60)$ の作製

エチレングリコール 20 ml に $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.485 g) と KI (0.166 g) をそれぞれ加え、30分攪拌し溶解させた。KI溶液を $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液に攪拌しながらゆっくりと滴下した。混合溶液に $\text{TiO}_2(x \text{ mmol})$ 加え30分間攪拌し、その後超音波処理を10分間行った。テフロン加工のオートクレーブ(50cc)に移し、電気炉に入れ、 160°C で6時間加熱した。加熱後、室温まで冷却して得られた固体を超純水、エタノールで数回洗浄した。その後 70°C で乾燥させた。

CO_2 光還元測定

超純水 30 ml に炭酸ガスをバブリング (10 ml/min) した。バブリングした超純水 3 ml, 光触媒 (0.05 g), 攪拌子をセルに入れ、光照射 (Xe ランプ: $\lambda > 250 \text{ nm}$) を5時間行った。一時間ごとに気相からシリンジで 0.1 ml とり、ガスクロマトグラフィーで定量を行った。

3. 結果と考察

3.1 $\text{BiOI}/\text{TiO}_2(1:x \ x=1, 5, 15, 30, 60)$ のキャラクタリゼーション

図 1a に作製した $\text{BiOI}/\text{TiO}_2(1:x \ x=1, 5, 15, 30, 60)$ の XRD パターンの結果を示した。 BiOI 単体のピークに関して、 $29.6^\circ, 31.7^\circ, 45.5^\circ, 55.2^\circ$ 付近に広い回折ピークが確認でき、それぞれ (012), (110), (004), (212) 面と対応している。 TiO_2 単体のピークに関して、P25 特有のアナターゼ型とルチル型の 2 種類のピークが確認できた。 $25.9^\circ, 37.0^\circ, 37.8^\circ, 38.6^\circ, 48.0^\circ, 53.9^\circ, 55.1^\circ, 62.7^\circ$ 付近に回折ピークが確認でき、それぞれ (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204) 面と対応しており、アナターゼ型由来のピークである。 $27.4^\circ, 36.1^\circ, 39.2^\circ, 41.2^\circ, 44.1^\circ, 54.3^\circ, 56.6^\circ, 62.7^\circ, 64.1^\circ, 69.0^\circ$ 付近にピークが確認でき、それぞれ (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (301) 面と対応しており、ルチル型由来のピークである。複合した光触媒のピークに関して、

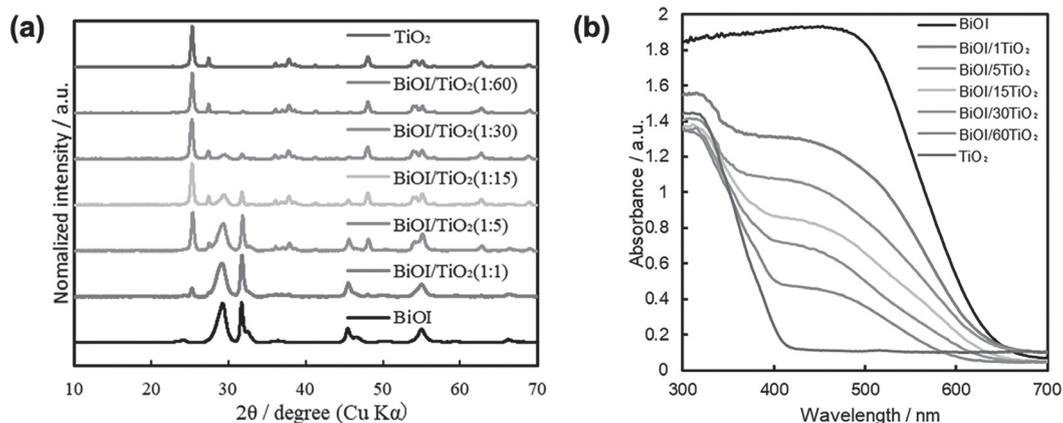


図 1 BiOI/TiO_2 複合体の (a) XRD パターン, (b) UV-Vis スペクトル

BiOI, TiO_2 それぞれのピークが確認できた。加えて TiO_2 のモル比が増えるほどにBiOIのピークの強度が小さくなり、 TiO_2 のピークの強度が大きくなることも確認できた。

また、図1bにDRS測定の結果を示した。複合した光触媒の吸収スペクトルではBiOI由来の630 nm付近までの吸収と TiO_2 由来の410 nm以下の吸収が確認された。また、 TiO_2 の複合比を増やすにつれて、BiOI由来の吸収が減少していることがわかる。吸収端から計算されるBiOIと TiO_2 のバンドギャップはそれぞれ1.97 eVと3.02 eVであり、特にBiOIで可視光域の吸収が顕著であった。

3.2 BiOI/ TiO_2 の CO_2 還元光触媒活性評価

BiOIと TiO_2 の仕込み量を変え様々な比率の光触媒を合成し、各光触媒のCOの生成量の経時変化を図2に示した。BiOIと TiO_2 を複合することでCOの還元量が大きく上昇し、比率が1:30の時に単体の時の125倍のCOを還元することができた。1:30の比率が最も良い結果となった理由として、BiOIの量が過剰な場合 TiO_2 とのZスキームが構築されないこと、触媒表面のBiOIの存在量が過剰なため TiO_2 が光吸収出来ず性能が下がると考えられる。一方、 TiO_2 が過剰な場合、純水中での TiO_2 単体の活性はないため性能は下がり、かつ反応の活性点として機能していると考えられるBiOIの存在量が少ないため性能が落ち込むと考えられる。反応効率の上昇が見られた一方、どの比率においてもCOの生成量が定常的に増加せず活性の低下が確認された。このことからBiOIが光照射によって自己溶解している、もしくは TiO_2 の励起キャリアによってBiOIが分解されている可能性が考えられる。

複合光触媒の CO_2 還元を選択性を見るために、COと H_2 の生成量を比率ごとにまとめたものを図3に示した。BiOI単体、1:1、1:5の比率においてはCOの生成のみが確認でき、1:15、1:30の比率では H_2 の生成が確認できたがCOの生成量の方が多く、選択性を保持しているといえる。1:60の比率ではCOの生成量が1:30の比率と比べ減少し、また H_2 生成量がCO生成量よりも多い結果となり選択性低下が見られた。これは、 TiO_2 の割合が多い条件では、 TiO_2 上で直接水素生成反応が進行している可能性があるためである。また、反応中に触媒の黒色化が一部確認された。これはBiOIの自己還元によって単体のBiが析出した可能性がある。Biは光触媒反応の助触媒になりうる物質で、同時に、水素と酸素から水が生成する逆反応を促進する。これによって最終的な結果としてCOの生成量が H_2 の生成量を上回り選択性を保有しているように見えたと考えられる。

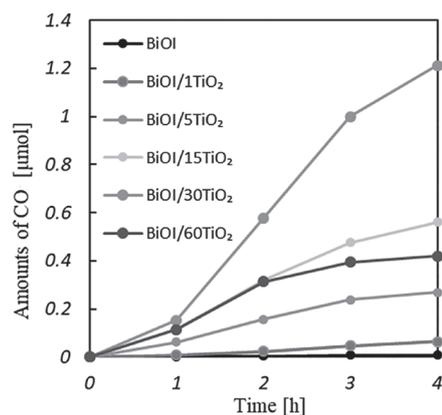


図2 BiOI/ TiO_2 複合光触媒を用いた二酸化炭素還元による一酸化炭素の生成

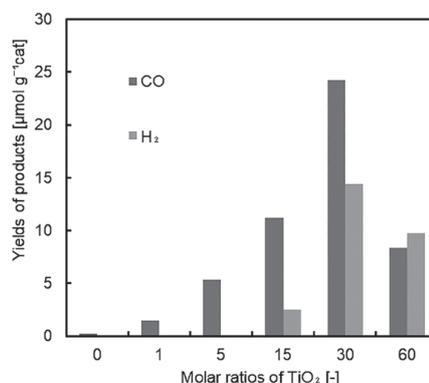


図3 水素と一酸化炭素の還元選択性

3.3 Bi/TiO₂の還元選択性の検討

BiOIの安定性を確認するため、使用前後のXRDパターンを比較した(図4)。最も活性の高かった1:30の複合体では、BiOI由来のピークが小さく安定性は明らかではなかったが、単体のBiOIでは使用前後で変化があり、劣化が確認された。

劣化の過程で析出したBi助触媒にCO₂還元にも有用である可能性を検討するため、各種TiO₂に対して担持量を変えてBi/TiO₂光触媒を調製し、CO₂還元を犠牲剤存在下で行なった(図5)。その結果、2wt%のBiを担持したBi/TiO₂(P25)を使用した際に、ギ酸を選択的に得られることが明らかとなった。現在詳細な反応機構を調査中である。

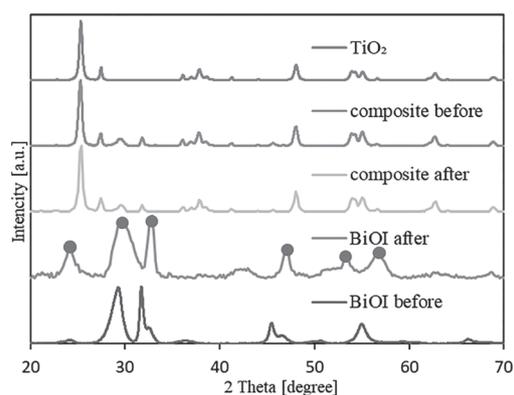


図4 BiOI/TiO₂の使用前後におけるXRDパターン

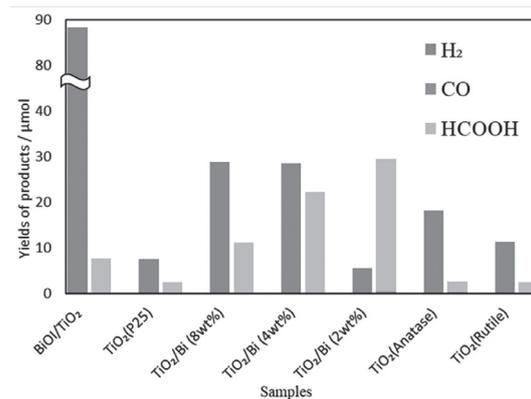


図5 Bi/TiO₂の二酸化炭素還元選択性

4. 結論

CO₂の選択的な還元反応を実現するため、BiOI/TiO₂およびBi/TiO₂を作製し、CO₂還元反応への活性評価を行なった。その結果、BiOIにはCOへの選択性が、Biにはギ酸への選択性があることが確認された。BiOIは使用環境において光照射による劣化が生じることから、耐腐食性を実現するアプローチが必要となる。また、CO₂還元選択性がどのような原因で発言しているのかは明らかになっておらず、今後更なる検討が必要である。

5. 謝辞

本研究は、平成30年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) K. Maeda, K. Sekizawa, O. Ishitani, *Chem. Commun.* **49**, 10127 (2013).
- 2) K. Sekizawa, K. Maeda, K. Koike, K. Domen, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4596 (2013).
- 3) G. Sahara, R. Abe, M. Higashi, T. Morikawa, K. Maeda, Y. Ueda and O. Ishitani, *Chem. Commun.*, **51**, 10722 (2015).