

Review

Special articles : Recent Advances in Photocatalysis for Efficient Solar Energy Utilization

特集：太陽光利用技術：光触媒

Photocatalytic Reduction of CO₂

Kentaro TERAMURA *1*2

(Received December 12, 2011)

光触媒を用いた二酸化炭素の光還元

寺村謙太郎*1*2

Chemical fixation of CO₂ in the presence of a heterogeneous photocatalyst is a promising method for converting it into other carbon sources. The photocatalytic reduction of CO₂ using reductant is desirable; therefore, it is important to replicate the same system as that used by plants. We have found that CO is generated as a result of the photocatalytic reduction of CO₂ in the presence of H₂ or CH₄ over MgO and Ga₂O₃, these solid materials exhibit the properties of solid base catalysts; therefore, CO₂ can be adsorbed on the surface of these materials. We have insisted on the importance of CO₂ adsorption on the surface because this makes CO₂, which is a stable and linear molecular, into an active species which provides abundant reactivity for the photocatalytic reduction of CO₂.

Key Words

CO₂, Photocatalyst, CO, Chemical fixation

1. はじめに

CO₂の排出量は他の温室効果ガスと比べ格段に多いため、その削減は国際的な問題となっている。これまで我が国はCO₂の排出の問題に対して、省エネルギー技術や原子力発電を積極的に用いることによって「なるべくCO₂を排出しない(つまり、化石燃料をなるべく使用しない)」という政策を推進してきた。しかし、東北地方太平洋沖地震による福島第一原子力発電所の被害を受けて、我が国における原子力発電所の新規建設計画はほぼ凍結されようとしている。そのため、現政権が掲げる「CO₂をはじめとする温室効果ガスを、2020年までに1990年比で25%削減する」という国際公約の達成は非常に難しいことは自明である。一方、CO₂の排出削減を大規模に行うために海中・地中への貯蔵技術やCO₂分離膜・吸収剤の開発が行われているが、これらの技術はCO₂自体を地球上から除去する技術ではないため、廃棄物としてのCO₂をどのように扱うかという将来的な問題が残る。このように、人為的二酸化炭素排出の規制には限界があり、既存

技術によるCO₂の分離回収には将来的な問題が残るとするならば、排出されるCO₂を別の物質へ変換せざるを得ない。菌類などによる生物学的変換も研究されているが、大規模に展開するのであれば化学的な変換を検討する必要がある。高分子合成・直接水素化・電気化学還元など現在検討されているCO₂の化学的変換技術は多岐にわたる。しかし、これらの変換技術においては多くのエネルギーを必要とするため、CO₂の再資源化を目標とするのであれば、循環可能な自然エネルギーを用いることが必須となる。その候補としては使用可能なエネルギー量を考慮すると太陽光が最も望ましいと考えられ、CO₂の光化学還元(人工光合成)が近年盛んに研究されている。

筆者は「固体表面上での分子の光活性化」をメインテーマとして研究を行っており、その光活性化機構において固体表面上への分子の吸着がキーステップであることを見出している¹⁾²⁾。例えば、TiO₂を用いたNH₃を還元剤としたNOの光分解(NH₃-SCR)においては、TiO₂のルイス酸点にNH₃が吸着され、光照射によって吸着されたNH₃

* 1 Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University
Kyoto University, Kyotodaigaku Katsura, Nishikyō-ku, Kyoto 615-8510, Japan

* 2 Precursory Research for Embryonic Science and Technically, Japan Science and Technology Agency
4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

* 1 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻
〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

* 2 科学技術振興機構さきがけ
〒332-0012 埼玉県川口市本町4-1-8

のN2pからTiO₂のTi3dへの電荷分離が起きるため、長波長側でアクションスペクトルはTiO₂の紫外可視拡散反射スペクトルに一致しない^{3) 4)}。また、Nb₂O₅を用いたアルコールの選択酸化においても同様なアクションスペクトルのシフトを確認している⁵⁾。つまり、CO₂の光還元を実現するためにはCO₂が化学吸着可能な表面の構築が重要である。これまでに我々は還元剤としてH₂を用いたCO₂の光還元反応がZrO₂上において常温常圧下で進行し、生成物としてCOが選択的に得られることを明らかにした^{6) 7)}。触媒探索を行った結果、ZrO₂以外に固体塩基と呼ばれるMgOやCaOが高い活性を示した。さらにGa₂O₃はMgOやZrO₂に比べてCO₂吸着量が少ないにもかかわらず、CO₂光還元反応においてはMgOとほぼ同じ活性を示した。一方、固体酸として知られている酸化物では全く活性を示さなかった。つまり、固体表面上の塩基点へのCO₂の吸着がCO₂の光還元のドライビングフォースであると予想される。本稿ではMgOとGa₂O₃上でのCO₂の光還元について解説する。

2. MgO上でのCO₂の光還元^{8) 9)}

Fig. 1はMgO上でのH₂を還元剤としたCO₂の光還元におけるCOの生成量とH₂の消費量の経時変化である。CO₂とH₂が1:1で反応してCOとH₂Oが生成すると考えるとH₂の消費量は化学量論から大きくずれており、この反応が単純なH₂によるCO₂の還元のみで進行しているわけではなく、反応中間体を経てCOが生成していると予想される。そこでMgO表面上に残存する種を同定するために、光還元後に気相中の基質および生成物をすべて排気して、MgOを加熱したところCOと少量のH₂が検出された。Fig. 2はCO₂の導入量に対する光還元によって生成されたCOの量および反応後に触媒を加熱して生成されたCOの量である。MgOを加熱して生成したCOの量はMgO上に生成された

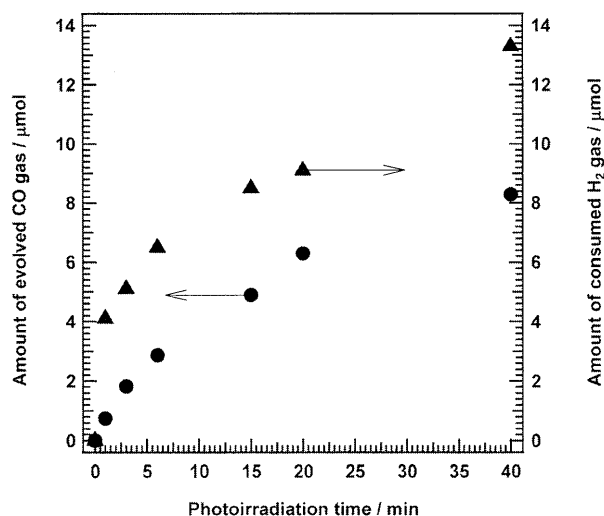


Fig. 1 Time dependence of the amount of CO evolution (circle) and H₂ consumption (triangle)

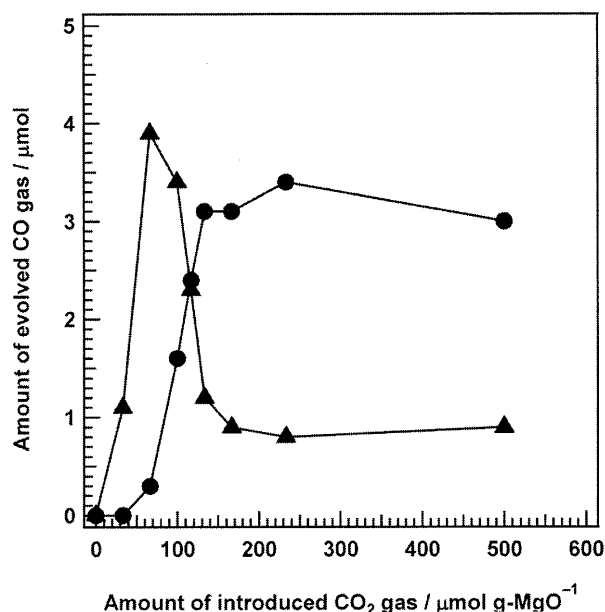
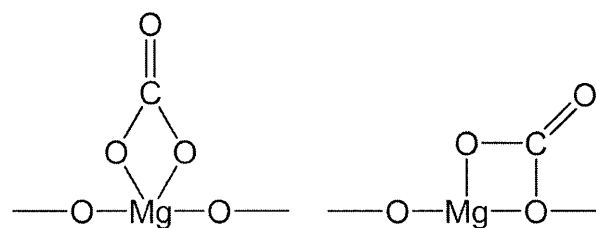


Fig. 2 Dependence of the amount of CO evolved by the photocatalytic reaction (circle) by the heat treatment after photocatalytic reaction (triangle) on the initial amount of introduced CO₂

反応中間体の量を反映していると考えられる。MgOを加熱して生成したCOの量はCO₂の初期導入量66 μmol·g-MgO⁻¹で最も高い値を示すが、この場合は光還元によって生成したCOは少量である。CO₂の初期導入量が66 μmol·g-MgO⁻¹ (しきい値1) を超えるとMgOを加熱して生成したCOの量は減少し、その一方で光還元によって生成したCOの量が増加する。さらにCO₂の初期導入量が130 μmol·g-MgO⁻¹ (しきい値2) を超えると、どちらの量も一定となった。MgO上のCO₂の吸着等温線を測定したところ、CO₂の化学吸着量は130 μmol·g-MgO⁻¹と見積もられた。これがFig. 2におけるしきい値2と一致することから、光還元によって生成されたCOの量はMgO上におけるCO₂の化学吸着量に依存すると結論付けた。MgO上にCO₂を導入したときの赤外吸収スペクトルの変化から、CO₂の初期導入量が少ない場合はFig. 3に示すcarbonate Aが増加し、CO₂の初期導入量が66 μmol·g-MgO⁻¹ (しきい値1) を超えるとcarbonate Aに代わってcarbonate Bが生成し始めることを明らかにした。CO₂の初期導入量と光還元



Carbonate A

Carbonate B

Fig. 3 Two bidentate carbonate species on MgO

よって生成したCOの量の関係から、CO₂の初期導入量が少ない間に生成される carbonate AはCO₂の光還元には不活性な種であり、その後生成量が増加する carbonate BからCO₂の光還元活性な反応中間体が形成されると考えられる。

我々はTPDおよび赤外吸収スペクトルの結果からこの反応中間体がformateであると結論した。MgO上のformateは熱分解してCOとH₂が生成することが報告されており、先に述べたよう光還元後の触媒を加熱するとCOと少量のH₂が脱離する結果と矛盾しない。MgOにHCHOを吸着させると、formateがMgO表面上に生成することがすでに報告されている。また、実際にHCHOをMgO上に吸着させて赤外吸収スペクトルを測定したところ、formateの生成を確認した。そこで、反応中間体であるformateが反応にどのように関わっているかを調べるため、HCHOを基質とした反応を行った。HCHOのみを基質として導入し、光照射を行ったがCOの生成は見られなかった。また、HCHOとH₂の共存下で光照射を行っても同様な結果を得た。このことより、本反応の最終生成物であるCOはMgO上のformate自身が光分解して生成しているのではないと結論した。一方、HCHOとCO₂の共存下で光照射を行ったところ、COの生成が見られた。暗中にはこの反応は進行しないことから、formateは光照射下でCO₂と反応してCOが生成していることがわかった。さらに生成したCOの炭素源を調べるために同位体を用いた実験を行った。¹³CO₂とH¹²CHOを用いた実験ではほぼ¹³COのみの生成を確認した。このことからMgO上でのH₂を還元剤としたCO₂の光還元において生成するCOは反応中間体のformateではなく気相のCO₂由来であると結論した。

formateの生成過程を考えた場合、MgO上に吸着したCO₂が光励起され、気相中のH₂と反応して、formateが生成されるというプロセスが最も妥当である。Fig. 4はMgO上に吸着したCO₂のEPRスペクトルである。暗中にCO₂を導入してもスペクトルに変化は観察されなかった。しかし、光照射を行うと $g = 1.998$, 2.002 および $g = 2.007$, 2.011 , 2.022 にCO₂⁻およびCO₃⁻ラジカルに帰属されるシグナルが観察された。このような光活性種はZrO₂やCaO上でも確認しており、固体表面上での分子の光活性化に化学吸着が大きく影響していることを示している。これらのシグナルは光照射を止めて、暗中で放置しても安定に存在することから、MgO上のCO₂⁻およびCO₃⁻ラジカルは長寿命な種であると考えられる。これらのラジカル種に対してH₂を導入すると、シグナルは速やかに減少した。現在、活性種と考えている carbonate Bが電子を受容すればCO₂⁻ラジカルとなるため、CO₂⁻ラジカルからformateが生成していると結論した。また、我々はりん光スペクトルによる光活性種の検討を行っている。Fig. 5はMgOの450 nmのりん光の発光をモニターしたときの励

起スペクトルである。MgOのみでは240 nm付近の励起光による発光が観察された。これはMgOの表面低配位サイトの光励起による発光に帰属されており、紫外可視拡散反射スペクトルにおいても同様な結果が得られる。この発光はCO₂を導入すると消光し、表面低配位サイトはCO₂と相互作用していると考えられる。一方、320 nm付近の励起光による発光が観察された。この結果はCO₂吸着によって新たな光活性種が形成されたことを示してお

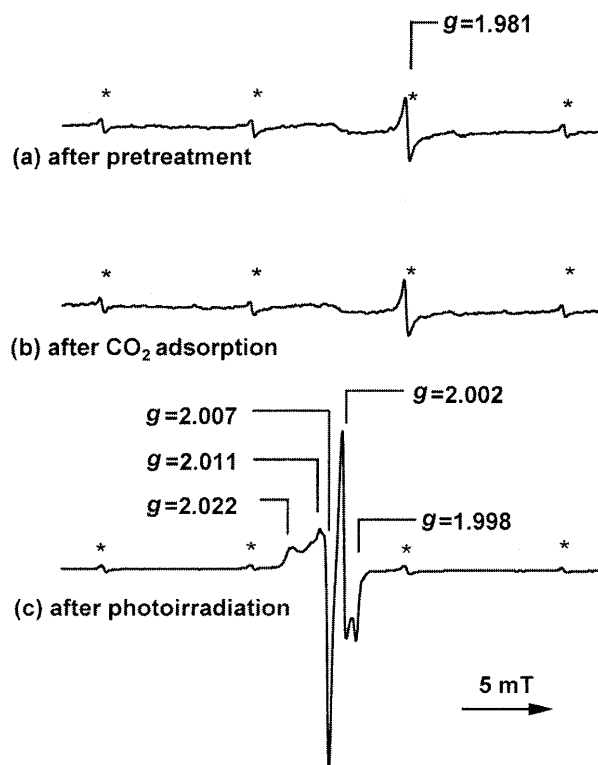


Fig. 4 ESR spectra of MgO (a) after pretreatment, (b) after CO₂ adsorption, and (c) after photoirradiation. Asterisks indicate Mn²⁺ impurity in MgO

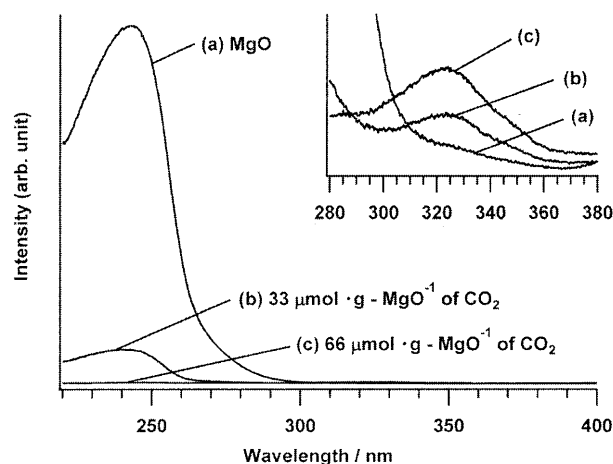


Fig. 5 Phosphorescence excitation spectra of MgO (a) after pretreatment, (b) after introduction of $33 \mu\text{mol} \cdot \text{g-MgO}^{-1}$ of CO₂, and (c) after introduction of $66 \mu\text{mol} \cdot \text{g-MgO}^{-1}$ of CO₂

り、光照射下において電子がMgOから直接吸着CO₂種へ移動するプロセスも存在すると予想している。

3. Ga₂O₃ 上での CO₂ の光還元¹⁰⁾

H₂を還元剤としたCO₂の光還元において、各種のGa₂O₃を検討したところ、 β -Ga₂O₃が最も高い活性を示すことが分かった。Fig. 6は β -Ga₂O₃上でのH₂を還元剤としたCO₂の光還元におけるCOの生成量の経時変化である。主生成物としてCOが生成した。光照射時間とともにCOの生成量が増加し、光照射48時間後のCO₂の転化率は7.3%であった。Fig. 7にGa₂O₃へのCO₂導入圧に対するCO₂の吸着等温線から得た化学吸着量およびCO₂の光還元

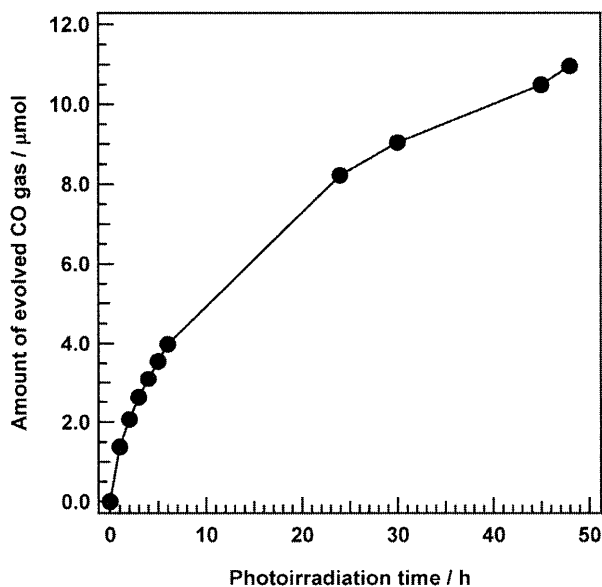


Fig. 6 Time dependence of the amount of CO gas evolved over Ga₂O₃ under photoirradiation

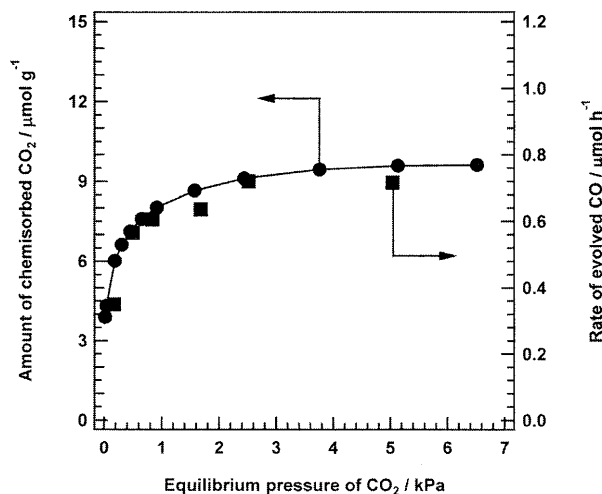


Fig. 7 Chemisorption isotherm of CO₂ on Ga₂O₃ (circle) and the relationship between the initial pressure of introduced CO₂ gas and the amount of CO gas evolved over Ga₂O₃ (square)

におけるCO生成速度の関係を示す。Ga₂O₃上のCO₂の化学吸着量はCO₂平衡圧2.5 kPa付近で飽和に達し、飽和吸着量は9.1 μmol·g-Ga₂O₃⁻¹であった。Ga₂O₃上のCO₂化学吸着量はMgO (130 μmol·g-MgO⁻¹)やZrO₂ (60 μmol·g-ZrO₂⁻¹)の場合に比べて圧倒的に少ない。CO₂光還元反応におけるCO生成量はGa₂O₃上に化学吸着したCO₂量に依存しており、Ga₂O₃上に化学吸着したCO₂が光還元されていると結論した。

一方、Ga₂O₃上ではCO₂だけではなくH₂も吸着される。H₂の吸着等温線は解離吸着を伴うLangmuir型の吸着等温線にフィッティングすることができ、H₂はGa₂O₃表面上に解離吸着すると結論した。また、Ga₂O₃上のH₂の飽和吸着量は7.1 μmol·g-Ga₂O₃⁻¹であると算出された。次に、反応中におけるH₂の吸着量と吸着H₂の光還元への関与を検討するためにCO₂存在下でのH₂の吸着等温線を測定した。CO₂化学吸着後のH₂吸着量は平衡圧2.5 kPa付近で飽和に達し、飽和吸着量は1.2 μmol·g-Ga₂O₃⁻¹であった。CO₂の化学吸着によってH₂の吸着曲線が変化し、CO₂化学吸着後のH₂の飽和吸着量(1.2 μmol·g-Ga₂O₃⁻¹)は前処理後のGa₂O₃上のH₂の飽和吸着量(7.1 μmol·g-Ga₂O₃⁻¹)に比べて減少した。このようなCO₂によるH₂吸着等温線の変化はCO₂とH₂が同じサイトに吸着されることを示している。また、CO₂光還元におけるCO生成量の変化はH₂の吸着量の変化に一致した。これはGa₂O₃上に吸着したH₂によってCO₂がCOに還元されることをしており、先に示したCO₂の吸着過程を含めて考えると、Ga₂O₃上でのCO₂の光還元はLangmuir-Hinshelwood型の反応機構で進行していると予想される。

Fig. 8にGa₂O₃上へのCO₂導入後のFT-IRスペクトルが

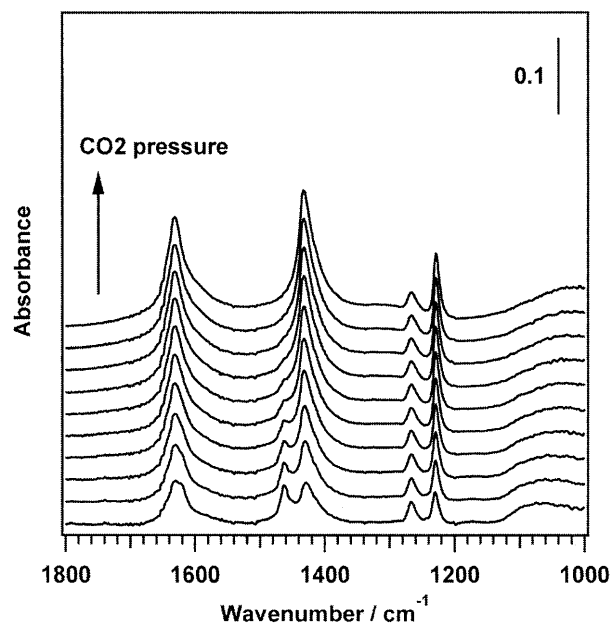


Fig. 8 Difference IR spectra of the adsorbed CO₂ species on Ga₂O₃

ら前処理後のスペクトルを差し引いた差スペクトルを示す。400度で加熱処理をした Ga_2O_3 に対して CO_2 を導入すると、1634, 1463, 1431, 1228 cm^{-1} に吸収バンドが観察された。1634および1228 cm^{-1} の吸収バンドはそれぞれ bicarbonate の CO_3 非対称伸縮振動 [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$] および OH 変角振動 [$\delta(\text{OH})$] に由来する吸収バンドであると同定した。1463および1431 cm^{-1} の吸収バンドはそれぞれ bidentate bicarbonate および monodentate bicarbonate の CO_3 対称伸縮振動 [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3)$] に由来する吸収バンドであると同定した。1431 cm^{-1} の吸光度は CO_2 導入圧の増加に伴い増大し、 CO_2 導入圧が2.5 kPaを超えると一定となった。一方、1463 cm^{-1} の吸光度は CO_2 導入圧の増加に伴い減少し、 CO_2 導入圧が2.5 kPaを超えると吸収バンドが消失した。このことから、 CO_2 導入量が増加するにしたがって Ga_2O_3 上の bicarbonate が bidentate から monodentate へと変化すると結論した。また、Fig. 7で示したように、 CO_2 の光還元におけるCO生成量は CO_2 導入圧の増加に伴い増加し、導入圧2.5 kPaを超えると一定となることから、 Ga_2O_3 上での CO_2 光還元反応に関与する吸着 CO_2 種は monodentate bicarbonate であると考えられる。

Ga_2O_3 に CO_2 と H_2 を順に導入し、光照射を行った後の赤外吸収スペクトルから前処理後のスペクトルを差し引いた差スペクトルをFig. 9に示す。 CO_2 の導入後に観察される monodentate bicarbonate に由来する吸収バンド(1634, 1432, 1229 cm^{-1})は H_2 を導入しても変化はなかった。 CO_2 および H_2 導入下で光照射を行うと monodentate bicarbonate 由来の吸収バンドは減衰し、光照射12時間後には完全に消失した。その一方で、光照射後には水酸基の伸縮振動 [$\nu(\text{OH})$] に由来するブロードな吸収が増大した。この水酸基由来の吸収の増加は CO_2 の光還元反応($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)の進行に伴う H_2O の生成を示し

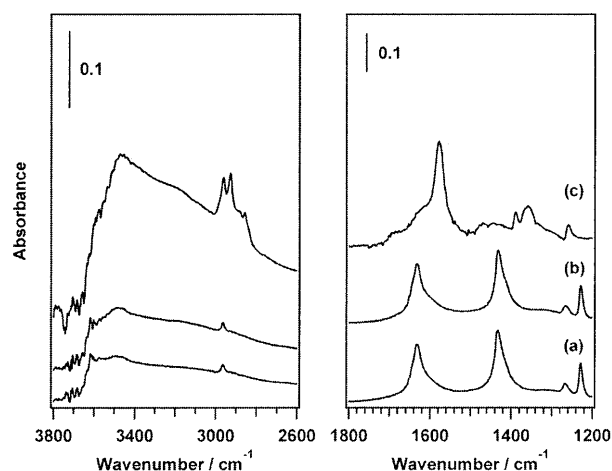


Fig. 9 Difference IR spectra of the adsorbed species on Ga_2O_3 (a) after the introduction of 6.0 kPa of CO_2 , (b) after the introduction of 5.8 kPa of H_2 , and (c) under photoirradiation for 12 h

ている。さらに 2962, 2927, 2857, 1578, 1389, 1359 cm^{-1} に別の吸収バンドが現れた。これらの吸収バンドは Ga_2O_3 上にHCHOを吸着させた場合に現れる吸収バンドと一致した。金属酸化物上にHCHOを吸着させた場合、表面に formate が生成することがよく知られており、 Ga_2O_3 上に CO_2 と H_2 を導入し光照射を行うと bidentate formate が生成すると結論した。実際、HCHOを基質として Ga_2O_3 に導入し、光照射を行うと、COが生成した。暗中には反応はほとんど進行しなかったことから、bidentate formateは光照射によって分解し、COが生成されたと結論した。

一方、 H_2 の吸着に関しても赤外吸収スペクトルによって検討を行った。 Ga_2O_3 に H_2 と CO_2 を順に導入し、光照射を行った後の赤外吸収スペクトルから前処理後のスペクトルを差し引いた差スペクトルをFig. 10に示す。 H_2 を導入すると Ga-H に由来する 1973 および 1949 cm^{-1} の吸収バンドは高波数側にシフトし、1988 cm^{-1} に吸収バンドが現れた。光照射を行うと 1988 cm^{-1} の吸収バンドが減衰し、光照射12時間後には完全に消失した。 CO_2 を導入すると monodentate bicarbonate に由来する 1630, 1433, 1230 cm^{-1} の吸収バンドおよび bidentate bicarbonate に由来する 1459 cm^{-1} の吸収バンドが現れた。これらの吸収バンドのほかに 1580 cm^{-1} にも吸収バンドが現れた。光照射を行うと 1580 cm^{-1} の吸収バンドは増大し、1389 および 1361 cm^{-1} にも吸収バンドが現れた。1580, 1389, 1361 cm^{-1} に現れた吸収バンドは bidentate formate に帰属される。一方で monodentate bicarbonate および bidentate bicarbonate に由来する吸収バンドは光照射に伴い減少し

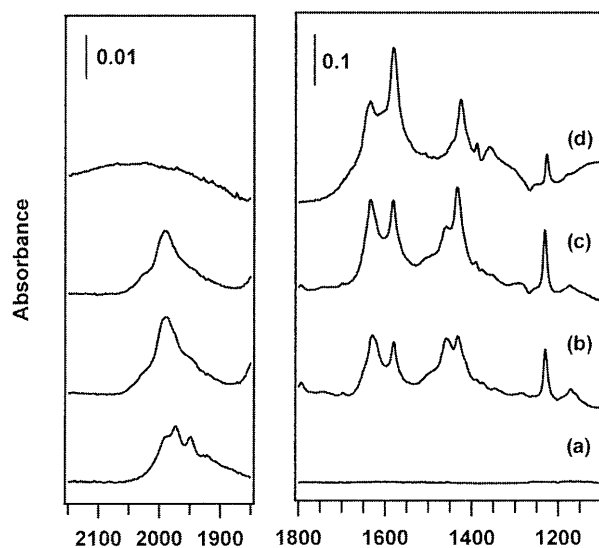
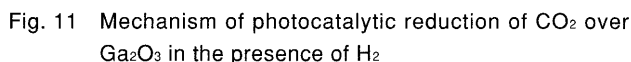


Fig. 10 Difference IR spectra of the adsorbed species on Ga_2O_3 (a) after the introduction of 10.0 kPa of H_2 , (b) after the introduction of 6.0 kPa of CO_2 , (c) under photoirradiation for 1 h, and (d) under photoirradiation for 12 h



これらの結果から提案される Ga_2O_3 上での CO_2 光還元反応機構を Fig. 11 に示す。前処理後の Ga_2O_3 上には水酸基が存在しており、 CO_2 は Ga_2O_3 表面上の水酸基と相互作用し、monodentate bicarbonate が生成する。一方 H_2 は Ga_2O_3 上に不均一解離吸着し、 Ga-H および Ga-OH が生成する。光照射下で解離吸着した水素が monodentate bicarbonate と反応し、反応中間体である bidentate formate が生成する。 Ga_2O_3 上の bidentate formate は光照射下で分解し、気相中に CO が生成する。つまり、 Ga_2O_3 上での CO_2 光還元反応は MgO および ZrO_2 上での CO_2 の光還元とは異なり、 Ga_2O_3 上の吸着 CO_2 種と解離吸着した水素が反応する Langmuir-Hinshelwood 型の機構で進行すると結論した。

光触媒の分野においては電荷分離の効率が重要視されるため、バルクの物性について検討されることが多い。しかし、光触媒反応は気固または液固界面で進行するため、光触媒表面と基質分子との相互作用が光触媒活性に大きく寄与することは明らかである。本稿では固体表面での

本研究は、京都大学大学院工学研究科分子工学専攻触媒反応化学研究室のスタッフ・学生の協力のもと、科学振興調整費および科学研究補助金を用いて行われた。本稿を執筆するにあたり、有益かつ貴重なお助言をいただいた田中庸裕教授・宍戸哲也准教授に厚く御礼申し上げます。

- 1) Teramura, K., Tanaka, T., *ACS Symp. Ser.*, **1056**, 15 (2010)
- 2) Shishido, T., Teramura, K., Tanaka, T., *Catal. Sci. Technol.*, **1**, 541 (2011)
- 3) Teramura, K., Tanaka, T., Funabiki, T., *Langmuir*, **19**, 1209 (2003)
- 4) Yamazoe, S., Teramura, K., Hitomi, Y., Shishido, T., Tanaka, T., *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14189 (2007)
- 5) Shishido, T., Miyatake, T., Teramura, K., Hitomi, Y., Yamashita, H., Tanaka, T., *J. Phys. Chem. C*, **113**, 18713 (2009)
- 6) Kohno, Y., Tanaka, T., Funabiki, T., Yoshida, S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 1875 (1998)
- 7) Kohno, Y., Tanaka, T., Funabiki, T., Yoshida, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2635 (2000)
- 8) Kohno, Y., Ishikawa, H., Tanaka, T., Funabiki, T., Yoshida, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1108 (2001)
- 9) Teramura, K., Tanaka, T., Ishikawa, H., Kohno, Y., Funabiki, T., *J. Phys. Chem. B*, **108**, 346 (2004)
- 10) Tsuneoka, H., Teramura, K., Shishido, T., Tanaka, T., *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8892 (2010)