



光触媒で CO₂ を燃料化する仕組みの謎を解明！

～表面酸素欠陥とニッケルとの役割連携が鍵～

■研究の概要

千葉大学大学院融合理工学府博士後期課程 2 年の原 慶輔氏、博士前期課程 2 年の平山瑠海子氏、大学院理学研究院の二木かおり助教、泉 康雄教授らの研究グループは、酸化ジルコニウム(ZrO₂)とニッケル(Ni)からなる光触媒を用いた CO₂ 光還元反応の機構を検討しました。

その結果、ZrO₂ 表面で酸素原子を失ったサイト（以下□と表す）が二酸化炭素(CO₂)を捕らえ、紫外可視光の力で一酸化炭素(CO)に変え、CO を Ni に受け渡してメタン(CH₄)を生成することを明らかにしました。この結果を基に、新たなカーボンニュートラルサイクルが実用化され、持続可能社会につながる事が期待されます。

本研究成果は、2023 年 1 月 19 日に、米国化学会 The Journal of Physical Chemistry C 誌にて電子出版され、2023 年 2 月 2 日号（2023 年 4 号）の表紙にも掲載されます。

■研究の背景

化石燃料の消費により地球上での CO₂ 濃度が高くなってきていますが、CO₂ を燃料に戻すことができればこの問題の解決に近づきます。いわゆるカーボンニュートラルサイクルですが、燃料に戻す反応には再生可能エネルギーを用いることと、反応で用いる試薬や設備はなるべく安価であることが求められます。

太陽光から地球に届く光エネルギーは 1 時間あたりで、人類が 1 年間に消費する全エネルギーに相当するため、光エネルギーは再生可能エネルギーとして大いに期待できますが、CO₂ による環境問題に活用するためには、光反応システム^{注1)} (図 1)の効率化が最大の鍵となります。

本研究グループは先行研究（参考論文情報参照）において、ZrO₂ と Ni とを組み合わせた光触媒が CO₂ から光触媒 1 グラムあたり毎時 0.98 ミリモルのメタンを生成する、世界最高レベルの触媒活性を報告していますが、なぜ ZrO₂ を用いたときだけ、CO₂ から CH₄ が選択的に得られ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化銅 (TiO₂、ZnO、Cu_xO (x = 1, 2)) を用いたときには不純物からの CH₄ が多く見られるのか、大きな謎でした。

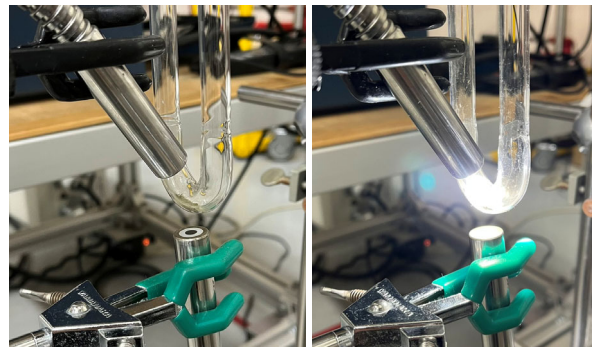


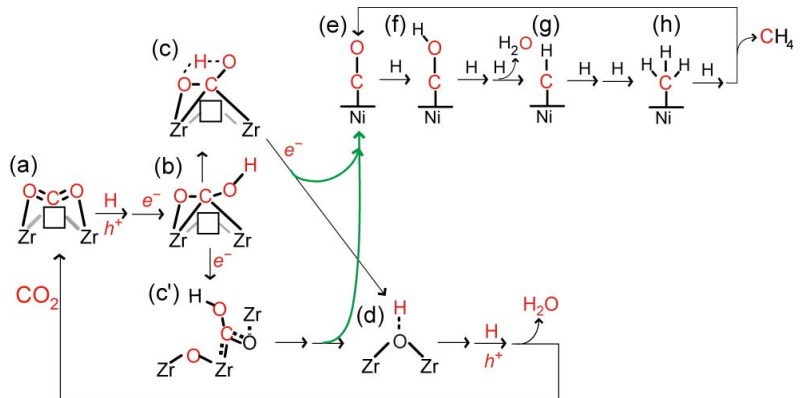
図 1. 光反応システム（リアクター部分）。触媒（左図）に光照射します（右図）。

■研究の成果

本研究ではまず、CO₂ を捕らえる役割をもつ、ZrO₂ 表面の□サイトの濃度を求めました。同位体標識^{注2)}した ¹³CO₂ の光還元反応試験後、真空にし、¹²CO₂ を入れることで□サイトに吸着^{注3)}した ¹³CO₂ が脱離^{注3)}するのを見ました。脱離する速度は非常に遅く、□サイトの濃度は 1 ナノメートル（10 億分の 1 メートル）四方当たり 0.96 個と求められました。

次に、□サイトに吸着した CO₂ がどのように反応するか、コンピューターを使って調べました。光触媒や CO₂ に含まれる電子のエネルギーや分布についての式をコンピューターで解きました。

その結果、図 2(a)のように CO₂ はまず



峠の高さが 5.6 - 3.9 = 1.7 eV で進みやすいのが鍵！

図 2. ZrO₂ と Ni を複合させた光触媒で CO₂ からメタンへと光燃料化される推定反応経路。なお、右の二次元コードからこの図のアニメーションと分子模型立体図での反応アニメーションが見られます。



□サイト上に捕らえられ、次に水素(H)原子と反応し OCOH(b)となり、四角形状に形を変え(c)、さらに□サイトに水酸基(OH)が入り込むと同時に CO を生成することが分かりました(d)。この CO が ZrO₂ 表面の□サイトから近くのニッケルに移る(e)ことで、メチン(g)、メチル(h)を経てメタンを生成します。

触媒として進むためには、**図 2(d)から(a)の□サイトが再生されて、図 2 の反応サイクルが繰り返されることが必要です。(d)の O 原子が H₂O として抜けるには 5.6 エレクトロンボルト(eV)^{注4)} 必要ですが、ZrO₂ の□サイトに CO₂ が吸着する際に 3.9 eV の熱を出してくれるため、差し引き 5.6 - 3.9 = 1.7 eV 与えるだけで□サイトが再生されることが分かりました。TiO₂, ZnO, Cu_xO (x = 1, 2)では 1.7 eV よりずっと大きなエネルギー供給が必要です。まとめると、**ZrO₂のみで CO₂ 光燃料化が進む鍵は、この 3.9 eV のエネルギー供給により□サイトが再生されるためである、**ことが初めて明らかになりました。**

■今後の展望

解明された反応経路や有効なサイトの情報を基にさらに有効な CO₂ 光燃料化、あるいは CO₂ 光資源化（光エチレンや光プロピレン）反応設計が可能になり、再生可能社会への実用化が期待できます。

■用語解説

注1) 光反応システム：光触媒に紫外可視光を照射して反応させる装置で、ここでは CO₂ を含む反応ガスを入れて、メタンガスを得る。

注2) 同位体標識：原子核に含まれる陽子の数で元素の種類が決まるが、陽子の数が同じで中性子の数が異なる原子同士を同位体と呼ぶ。同位体原子を含む分子を同位体標識、という。たとえば ¹³C は陽子 6 個、中性子 7 個含む同位体で、通常の ¹²C は陽子 6 個、中性子 6 個含むため、¹³CO₂ は ¹³C 標識されている。

注3) 吸着、脱離：分子が固体表面に結合すること。逆に、結合した分子が、固体表面から離れて自由になること。

注4) エレクトロンボルト：電子が 1V の電位差を通過するときを得るエネルギーで、96 kJ/mol に相当。

■研究プロジェクトについて

本研究は、科学研究費助成事業 基盤研究 B「合金ナノ粒子-超薄層半導体複合表面での CO₂ 光多電子還元と同位体標識種時分割追跡」(20H02834) の支援を受けて行われました。

■論文情報

タイトル：Adsorbed CO₂-Mediated CO₂ Photoconversion Cycle into Solar Fuel at the O Vacancy Site of Zirconium Oxide

著者：Keisuke Hara, Misa Nozaki, Rumiko Hirayama, Rento Ishii, Kaori Niki, and Yasuo Izumi

雑誌名：The Journal of Physical Chemistry C

DOI：<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06048>

■参考論文情報

タイトル：Efficient and Selective Interplay Revealed: CO₂ Reduction to CO over ZrO₂ by Light with Further Reduction to Methane over Ni⁰ by Heat Converted from Light

著者：Hongwei Zhang, Takaomi Itoi, Takehisa Konishi, and Yasuo Izumi

雑誌名：Angewandte Chemie International Edition

DOI：<https://doi.org/10.1002/anie.202016346>

<研究に関するお問い合わせ>

千葉大学大学院理学研究院 教授 泉 康雄

TEL: 043-290-3696 メール：yizumi@faculty.chiba-u.jp

<広報に関するお問い合わせ>

国立大学法人千葉大学 広報室

TEL: 043-290-2018 メール：koho-press@chiba-u.jp