酸化チタンを担体とした CO2 資源化のための電極触媒

東京理科大学 創域理工学部 先端化学科 教授 てらしま ちょき 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 カーボンバリュー研究拠点 寺島 千晶

1. はじめに

大気中のCO₂濃度は1960年の310 ppmから 2023年には420 ppmに増加しています.CO₂は温 室効果ガスで地球温暖化の原因と言われています.地 球温暖化が進むと,高地の永久凍土が溶け,海面上昇 や異常気象を引き起こします.2020年の世界のエネ ルギー需要は557 EJで,80%以上が化石燃料によ るものでした.化石燃料は限られているため,再生可 能エネルギーへの移行が急務です.それと関連し持続 可能な技術開発が高く求められており,大気からCO₂ を分離・回収し有用な資源に変換する試みが活発に取 り組まれています.CO₂を資源に変換するプロセスに は,電解還元,人工光合成,プラズマ,熱触媒などが あります.特に電解還元法は,工業化しやすいことも あり注目されている技術です.

電解還元法では、Au、Ag、Cu、Sn などの触媒を使い、CO₂ を CO、HCOOH、CH₃OH などに変換できます.しかし、従来の電解還元法は溶液中で行われるため、CO₂ の溶解と拡散が律速となり効率が低いといっ



[【]図1】水中プラズマ装置の概略図

た課題がありました.近年,ガス拡散電極 (GDE) を 使う方法が研究され、3 次元構造の電解セルを利用す ることで高い効率が実現しています¹⁾.しかし、電解 還元法の還元電圧は依然として高く、新規触媒の開発 とガス拡散セルの設計が必要です.最近の研究では、 アルカリ電解質を使い過電圧を低減しています.また、 高電流密度下では触媒近傍の pH が高くなり、触媒と その担体が過酷な環境にさらされます.従来の GDE では、触媒の担体としてカーボンが使われていますが、 劣化が懸念されています.

そこで、自己ドープした酸素欠損 TiO₂ (TiO_{2-x})が 注目されています. TiO_{2-x}は、CO₂ の吸着を促進し、 電気伝導性が高いと報告されています. 本研究では、 TiO₂ の電気化学的特性を向上させるため、水中プラ ズマ法に着目しました. 水中プラズマ法は、TiO₂ の 特性を改善する可能性があります. 水中プラズマ処理 した TiO₂ の特性を従来法で作製した TiO_{2-x} と比較し 評価しました. また、それらを CO₂ 電解還元の触媒 担体として使用し、Ag ナノ粒子 (AgNPs) を触媒とし て CO₂ 電解還元特性を評価しました. 最後に、CO₂ 電解還元結果から水中プラズマ処理 TiO₂ のメカニズ ムを考察しました².

2. 水中プラズマ処理とは

【図 1】は水中プラズマ装置の概略図を示していま す. 直径 3 mm のタングステン棒電極(W 棒電極)を, 電極間距離が 2 mm になるように対向配置しました. W 棒電極は,プラズマの安定化と電場の集中を電極 先端に集めるために絶縁管で被覆し,先端を 1.5 mm 露出させました. 2.0 gの P25 (TiO₂)を 200 mLの 5 wt%-NH4OH 溶液に分散させ,4℃に設定した冷却 器で常時冷却し,マグネチックスターラーで 200 rpm で攪拌しました.攪拌とポンプの速度は水 中プラズマが安定するように設定しました.バイポー ラパルス電源を使用し,印加電圧4 kV,周波数 100 kHz,パルス幅 0.5 μ s で 2 時間水中プラズマを 発生させました. その後,水中プラズマ処理した溶液



【図 2】未処理の P25、水中プラズマ処理後の P25 (P-P25)、還元焼成後の P25 (B-P25)の写真と SEM 像

を 15,000 rpm で 1 時間遠心分離し,脱イオン水で 2 回洗浄しました.吸引ろ過で固液分離を行い,得られ た固形物を 80℃ の真空乾燥機で 1 時間乾燥させまし た.乾燥させた固形物をメノウ乳鉢で粉砕し P-P25 としました.比較として,還元焼成法で Black-TiO₂ (B-P25) を合成しました.

3. 水中プラズマ処理した酸化チタン

白色であった未処理のP25は、水中プラズマ処理 (P-P25)により青灰色に変わり、還元焼成(B-P25)に より黒色になりました【図2】. B-P25が黒色となっ たのは、水素化によって結晶格子が破壊され、その結 果、B-P25の表面が可視光や赤外光を吸収するように なったためです. P-P25は、未処理のP25と同じ粒 子形状を保っており、平均粒子径は25 nmのままで した.対照的に、B-P25は粒子同士が結合して焼結が 生じ、粒子径が大きくなっていました.これは、還元 焼成においては粒子が凝集した状態で行われるため、 粒子間の焼結が起きたと推察されます.したがって、 水中プラズマ処理は粒子形状を乱すことなく、粒子径 を維持しつつP25の外観を変化させることができま した.他方、物性については元素分析を行い、水中プ

した. 他方,物性については元素分析を行い,水中ノ ラズマ処理後には Ti に対して 0.16% の W が含まれ ることが分かりました. この W は水中プラズマ装置 の電極から付着したと考えられます. 酸化タングステ ン (WO₃) は自己ドーピングされ深い青色を呈するこ



【図3】P25、P-P25、B-P25、CBを電極として測定したサイクリッ クボルタモグラム

とが知られています. プラズマ処理中に WO_{3-x}が TiO₂ 表面に付着した可能性を考えています. また, X 線回折により結晶構造を評価したところ, 処理前後で 同じ X 線回折パターンを示し, 格子定数は変わりま せんでした. WO₃ 由来のピークも観察されませんで した. B-P25 は, 結晶ピークの強度が減少し, 結晶構 造が大きく乱れました. 還元焼結により, TiO₂ 中の 酸素結合が除去され, その結果, TiO₂ は結晶構造を 維持できずにアモルファス相に変化したと推察されま す. X 線光電子分光法による界面結合状態の評価では, P-P25 が P25 と比較して OH, 酸素欠損, Ti³⁺が増加



【図 4】P-P25、Ti、W を電極として測定したサイクリックボルタモグ ラム

すること, B-P25 では酸素欠損と Ti³⁺は微増であるこ とがわかりました. Ti³⁺は反応性が高く酸素と結合し やすいため、表面の変化は小さいと考えられます.加 えて,各サンプルの評価を電気化学手法で行いました. 電気化学的特性は、従来の3 電極セルを用いて評価 しました. 【図 3】には, P25, P-P25, B-P25, およ び CB でコーティングした GC 電極のサイクリックボ ルタモグラム (CV) が示されています. P25 の CV は, -0.95 Vと-1.15 Vに酸化還元ピークを示し、これ らはそれぞれ Ti³⁺→Ti⁴⁺および Ti⁴⁺→Ti³⁺の反応に対 応します.興味深いことに、P25で観察された酸化 還元ピークは P-P25 では検出されませんでした. さ らに、P-P25の電流密度は-0.87 Vから顕著に増加 し、電極表面に大量の水素ガスが発生しました。P25 と同様に、B-P25 でも TiO2 由来の酸化還元ピークが 観察されましたが、ピーク位置がシフトし、ピーク面 積が減少しました. B-P25 の電流密度は P25 に比べ て増加していますが、P-P25 ほど顕著ではありません でした. P-P25の水素生成電位は、Ti³⁺の含有量が多 い B-P25 よりもプラス側にシフトしました. 【図 4】 には、P-P25 と Ti および W 金属電極 (\$ 3 mm) のサ イクリックボルタモグラムが示されています. 水素生 成における P-P25 のオンセットポテンシャルは、Ti とW金属電極の中間に位置していました. これらの 物理化学的および電気化学的特性の結果から、P-P25 の表面には水中プラズマ処理によって形成された還元 性の Ti と、水中プラズマ電極に由来する W が混在し ていると結論付けられます.



【図 5】ガス拡散セルを用いた CO2 電解還元の模式

Ag 助触媒を担持した水中プラズマ処理酸化 チタンを電極とした CO₂ 電解還元

各処理を施した P25 の CO2 電解還元における触媒 としての特性評価を行うため、触媒を市販の GDE (ガ ス拡散電極) にスプレー塗布し, CO2 電解還元を実施 しました. 触媒として、COの選択性が高いAgナノ 粒子 (AgNP) を 40 wt% で担持しました. CO2 電解還 元は、【図5】に示す3室系で、既報の方法に従って 行いました. P25, 40 wt%-Ag/P25, 40 wt%-P-P25, 40 wt%-B-P25, および 40 wt%-CB (カーボンブラック) 電極の還元生成物とファラデー効率 (FE) を調査しま した. 全ての電極において, 電位が-0.5 Vから-2.0 Vに上昇するにつれて、ガス生成物の量が増加し ました. -0.5 V では, FE は約 50~60% であり, よ り高い電圧 (-1.0 V) では 80% まで増加しました. AgNP は低電位で CO₂を還元できないため, FE が低 くなると考えられます. P25 では, -1.0 V 以上で H2 と微量の CO が生成され, Ti³⁺と Ti⁴⁺の酸化還元サイ クルにより CO2 が還元されたと推察されます. P25 は、AgNPsを担持することでCO生成量が大幅に増 加しました. -2.0 V における 40 wt%-Ag/P25 の CO 生成量は 379 µmol で,同電位のカーボンブラック の 354 μ mol に匹敵しました. H₂ 生成量は,水中プ ラズマ処理と還元焼成処理によって増加しました. 前 者は水中プラズマ電極に由来するWの付着,後者は TiO2の還元による還元性 Ti によって水素生成が促進 されたと考えられます. Wは、電極触媒において水 分解の活性サイトとして機能し、H2 生成を促進しま す.H₂とCOの混合ガスは合成ガスと呼ばれ,液体 燃料の原料となります. 合成ガス中のH₂とCOのモ



【図 6】水中プラズマ処理した Ag ナノ粒子担持 TiO2 を用いた CO2 電解還元の模式図

ル比は重要であり,通常2対1です.H₂/CO比は, AgNPs を担持した未処理の P25 では 4.2 であったの に対し,水中プラズマ処理および還元焼成処理を施し た P25 では約1に低下しました. したがって, 触媒 の担体として水中プラズマ処理および還元焼成処理後 の TiO₂ を使用することで、H₂ および CO 生成を任意 の比率で制御できる可能性が示唆されます.【図6】 は、AgNPs を担持した水中プラズマ処理 TiO2 を用い たCO2電解還元の模式図です. 既報では、TiO2を AgNPs の担体として使用すると、酸化還元カップル の Ti⁴⁺/Ti³⁺が CO₂ 還元反応の中間体を安定化させ, その結果, TiO2 電極上で CO2 電解還元が進行すると 報告されています、本研究では、TiO2表面にWが付 着することで水分解の活性サイトが形成され、CO2 還 元サイトが減少したことにより,H2の生成量が増加 したと考察されます.

5. おわりに

本研究では、CO2 電解還元で使用するカーボンの代 替材料として、水中プラズマ処理した TiO2 を触媒の 担体として利用し、以下の成果を得ました.

①水中プラズマにより, TiO₂の表面形状と結晶構造 を保ちつつ, 粒子の外観を変化させることができまし た.

②元素分析と界面結合状態の評価から,TiO₂の酸化 状態がTi⁴⁺からTi³⁺に変化し,微量のWが検出され ました.

③水中プラズマ処理した TiO2 は、TiO2 由来の酸化還

元ピークが消失し,水素過電圧が Ti 電極と W 電極の 中間にシフトしていました.

④ AgNPs を担持した水中プラズマ処理および還元焼 結処理後の TiO² では,前者では TiO² 表面の W,後 者では還元性 Ti の増加により水素生成が増加しまし た.

⑤ CO₂ 電解還元で生成されたガスは H₂ と CO の混合 ガスで,これは液体燃料の出発物質として工業的価値 は高いです.

以上より,水中プラズマ法は,従来の還元焼結法や 化学合成法に比べて比較的安価で安全に,ナノ粒子の 表面および電気化学的特性を向上させる有望な方法で あると期待されます.

謝辞

本研究の一部は,JST-OPERAの支援を受けました. また、本稿の研究内容は東京理科大学の高木海氏(博 士課程3年)の成果です.ここに感謝の意を表します.

[参考文献]

- Mark Sassenburg *et al.*, ACS Applied Energy Materials, 5 (2022) 5983.
- Kai Tagaki *et al.*, Science of the Total Environment, 902 (2023) 166018.

