

可視光透明化カーボンナノチューブでつくる高効率光触媒

名古屋工業大学 大学院工学研究科 川崎晋司

A High-Efficiency Photocatalyst Made with Visible-Light-Transparent Nanotubes

Shinji Kawasaki

Nagoya Institute of Technology

持続可能な社会の構築に向けて、CO₂ 排出の削減に加え、大気中の CO₂ を吸収・分解するネガティブエミッション技術が重要である。その中でも、太陽光を利用した CO₂ 還元(SCO₂RR)触媒が注目されている。これまでに単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を用いた CO₂ 還元(SCO₂RR)触媒光触媒を報告しているが、可視光吸収が課題となっていた。本研究では、炭素骨格全体を窒素とホウ素で置き換えた窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)を用いることで可視光吸収の問題を解決し、より高い性能の CO₂ 還元光触媒を開発することを目指した。

BNNT に溶液法でヨウ素を約 6wt% 導入した。このヨウ素含有 BNNT を硝酸銀溶液と反応させることで AgI/BNNT (BNNT 光触媒)を含む光触媒を作製した。AgI の生成は SEM による直接観察に加えてラマン、XRD、XPS などの分光法で確認した。また、BNNT が可視光透過性が高いことは UV-Vis 測定で確認した。BNNT 光触媒は CO₂ を効率的に還元し、一酸化炭素(CO)を生成することがわかった。BNNT 光触媒は AgI/SWCNT/AgIO₃ 触媒と比較して約 11 倍の CO₂ 還元性能を有し、少なくとも 72 時間の間劣化しないことが明らかになった。

To build a sustainable society, it is essential not only to reduce CO₂ emissions but also to develop negative emission technologies that can absorb and decompose atmospheric CO₂. Among these technologies, sunlight-driven CO₂ reduction (SCO₂RR) catalysts have garnered significant attention. Previous studies have reported SCO₂RR photocatalysts using single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), but their visible light absorption has been a challenge. This study aims to address the issue of visible light absorption by replacing the entire carbon backbone with nitrogen and boron, utilizing boron nitride nanotubes (BNNTs) to develop a more efficient CO₂ reduction photocatalyst.

Iodine was introduced into BNNTs via a solution method, achieving an iodine content of approximately 6 wt%. By reacting the iodine-containing BNNTs with a silver nitrate solution, photocatalysts containing AgI/BNNT (BNNT photocatalyst) were successfully synthesized. The formation of AgI was confirmed through direct SEM observation as well as spectroscopic techniques such as Raman spectroscopy, XRD, and XPS. Additionally, UV-Vis measurements verified the high visible light transparency of BNNTs. The BNNT photocatalyst was found to efficiently reduce CO₂, producing carbon monoxide (CO). It was revealed that the BNNT photocatalyst exhibited approximately 11 times higher CO₂ reduction performance compared to the AgI/SWCNT/AgIO₃ catalyst and showed no signs of degradation for at least 72 hours.

1. はじめに

環境・エネルギー問題の抜本的解決のためにカーボンニュートラルを実現する持続可能社会構築が求められている。地球温暖化は近年の異常気象の大きな要因と考えられ適切な対応が求められている。そのためには化石燃料の使用を減らし自然エネルギーの活用を促進することでCO₂の排出を抑えることはもちろん重要であるがそれだけでは十分ではない。なぜならば、すでに大気中に占める温室効果ガスであるCO₂の割合は400ppmを超えるレベルまで高くなっているからである。単にCO₂の排出を抑えるだけでなく、大気中のCO₂を吸収・分解していくネガティブエミッション技術を高めていくことが必要である。こうしたネガティブエミッション技術の中でも自然エネルギーを利用してCO₂を有用な材料に変換する太陽光CO₂還元(SCO₂RR)触媒への期待は大きい。

私はヨウ素を内包した単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を硝酸銀と反応させるとヨウ化銀(AgI)とヨウ素酸銀(AgIO₃)が析出することならびに生成したAgI/SWCNT/AgIO₃複合体がSCO₂RR光触媒として機能することを2021年に報告している。^[1]しかし、この複合体光触媒においてはSWCNT自身の可視光吸収が問題でCO₂還元性能が低いことが課題であった。この課題解決のためにSWCNTの可視光吸収を抑制しCO₂還元性能を高めるという研究を提案した。SWCNTの可視光吸収の抑制に対してはさまざまなことを試みたが、炭素骨格の一部あるいはすべての炭素を窒素やホウ素で置換することが有効であることがわかってきた。本稿では炭素骨格のすべての炭素を窒素とホウ素で置き換えた窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)のCO₂還元光触媒の性能評価を中心に議論をする。

2. 実験

BNNTをヨウ素水溶液に3日間浸しI@BNNTを合成した。次にI@BNNTを20mM硝酸銀水溶液に24時間浸漬させることで上記複合体の合成を試みた。合成した試料はSEMによる直接観察を行い、ラマン分光法(励起波長785nm)とXPS、XRDによって得られた複合体の構造を評価した。また、作成した光触媒について、ソーラーシュミレーターを用いて光触媒性能の評価を行った。実験には犠牲剤となるトリエタノールアミン2mLとイオン交換水18mL(CO₂sat.)の混合液を使用した。混合液に複合体試料を入れ24時間の疑似太陽光照射実験を気密セル中で行った。気密セル内の気体をガスクロマトグラフィー(GC)測定により分析した。

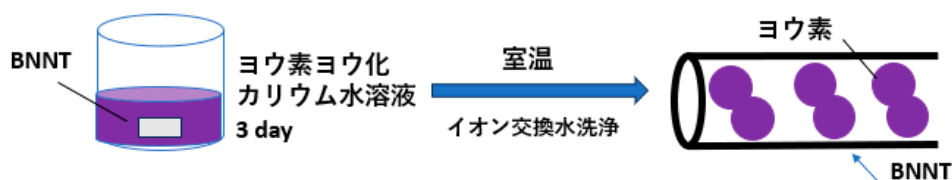


図1 BNNTへのヨウ素導入手順。

3. 結果と考察

今回の実験に使用したBNNTの平均直径はTEM観察により約20nmであることがわかった(図2)。また、UV-Vis吸収測定をおこなったところ吸収ピークは紫外域にあり、可視光部には吸収がないことが確認された(図3)。

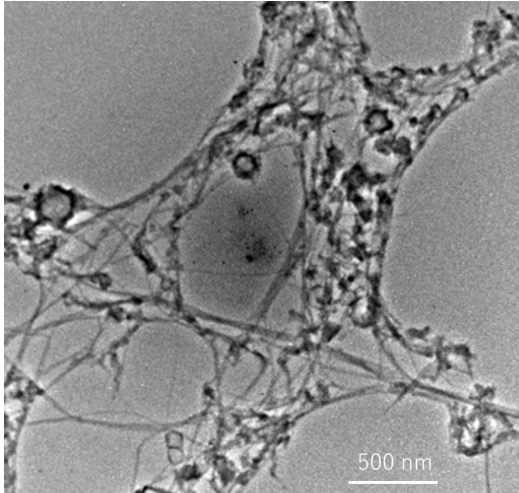


図2 BNNTのTEM像。

実験項の図1に示したような方法でBNNTにヨウ素を導入した。ヨウ素の導入量はTG測定により約6wt%と決定した。このヨウ素を導入したBNNTを硝酸銀に浸漬する手法でSWCNTの場合と同様な光触媒複合体の合成ができると考えていた。すなわち内包したヨウ素が不均化反応を起こし、ヨウ化銀(AgI)とヨウ素酸銀(AgIO_3)が生成する反応を予測していた。しかし、実際にはBNNTにおいてはSWCNTとは異なる反応が進行することが明らかになった。本稿ではヨウ素を内包したBNNTを硝酸銀と反応させて得られた試料を“BNNT光触媒”と呼ぶことにする。

ラマン分光測定による結果を図4に示す。AgI由来のピークは 120 cm^{-1} 付近に現れ、このピークが確認された。一方、 IO_3^- 由来の振動スペクトルは $306, 348, 745, 796\text{ cm}^{-1}$ に現れることが知られているが、これらのピークは確認されなかった。この結果から、BNNTの場合にはSWCNTの場合とは異なり AgIO_3 は合成されず、AgIのみが生成していると考えられる。このような違いが生じる原因は現時点で明確にはわかっていない。

BNNT光触媒中にAgIが含有していることはX線回折実験からも確認することができる。図5はBNNT単体およびBNNT光触媒のX線回折図形を示しているがBNNT光

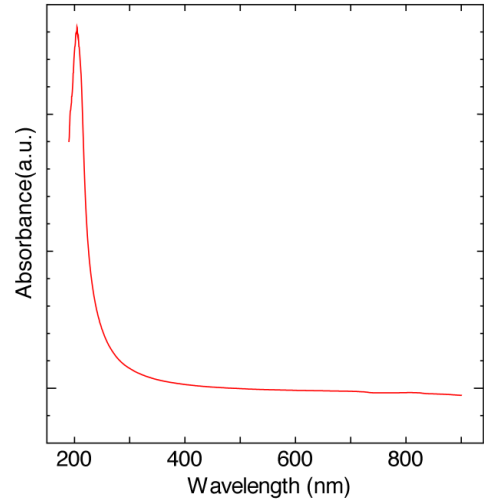


図3 BNNTのUV-Visスペクトル。

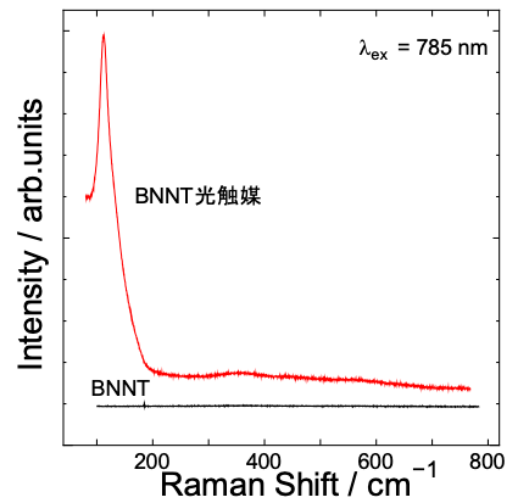


図4 BNNT単体およびBNNT光触媒のラマンスペクトル。

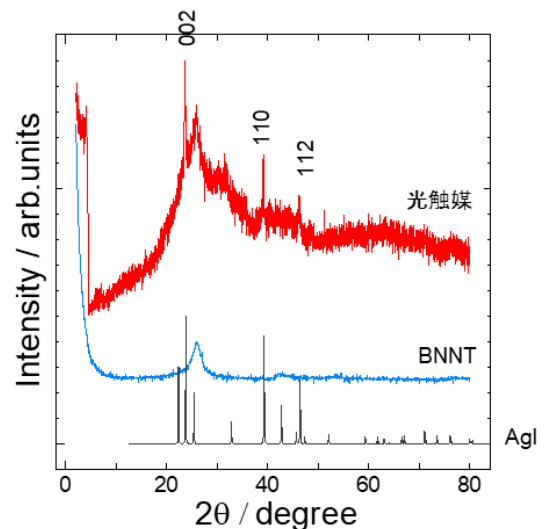


図5 BNNT単体およびBNNT光触媒のX線回折図形。AgIの回折図形は結晶構造から計算したもの。

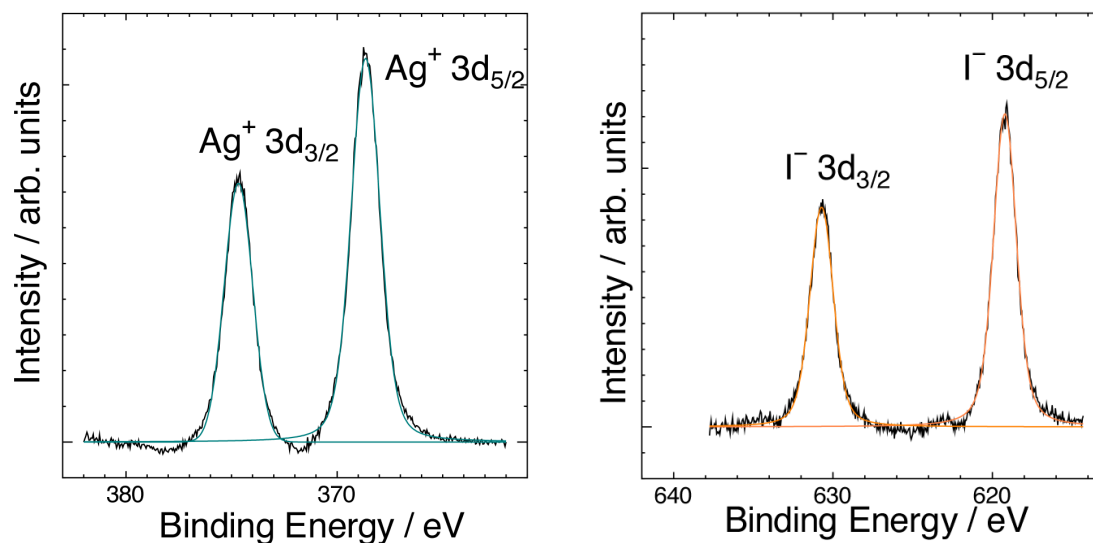


図6 BNNT光触媒のAg 3dならびにI 3d XPSスペクトル。

触媒のほうにはシャープな回折線が複数本観測されており、いずれもAgI結晶の回折線として説明できる。X線回折線が観測できるほどの大きさのAgI結晶がBNNTに担持されていることが図5で確認できる。

合成したBNNT光触媒の化学的な状態を調べるためにXPSを行った。図6には測定した、Ag 3d、I 3d XPSスペクトルを示している。Ag 3d XPSスペクトルからはAgが+1価の状態であることがわかる。一方、I 3d XPSスペクトルにおいては I^- とアサインされるピークが観測されている。SWCNTに内包したヨウ素を硝酸銀と反応させた場合には I^- 以外に I^{5+} のピークが観測されていたがBNNT光触媒ではそれが観測されていない。すでにラマンのところでも議論したようにBNNTの場合にはAgIと AgIO_3 の両方が生成するのではなくAgIのみが生成するということがXPSからも確認された。

ここからはBNNT光触媒の CO_2 還元性能について述べる。BNNT光触媒にソーラーシミュレーターからの擬似太陽光を照射した際の放出ガスをガスクロで評価したところ CO_2 の還元生成物としてCOが検出された。それ以外の還元生成物(CH_4 など)は確認されていない。図7はBNNT光触媒の光照射時間とCO発生量の関係を示している。図7に示す

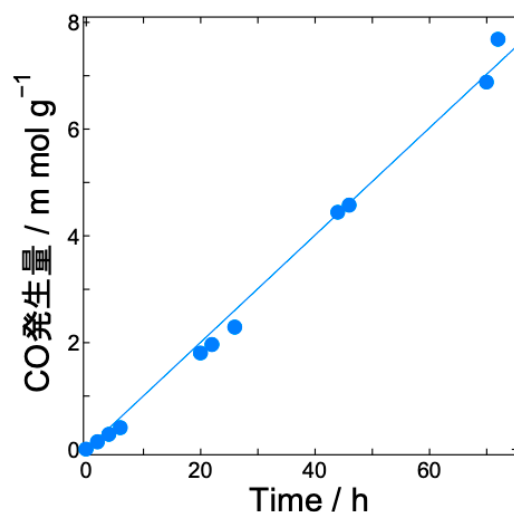


図7 BNNT光触媒の光照射時間とCO発生量の関係。

ように照射時間にほぼ比例して CO の発生が確認されている。測定を行った時間範囲内ではこの直線性からのずれは小さく、この 72 時間の間の触媒劣化はなかったと考えられる。

最後に合成した BNNT 光触媒と過去に報告した AgI/SWCNT/AgIO₃ 光触媒の CO₂ 還元性能の比較を図 8 に示す。図 8 に示すように BNNT 光触媒のほうが AgI/SWCNT/AgIO₃ 光触媒に比べて約 11 倍還元性能が高いことがわかった。これは BNNT が可視光に透明であり擬似太陽光の可視光部を有効に利用できたからではないかと考えている。

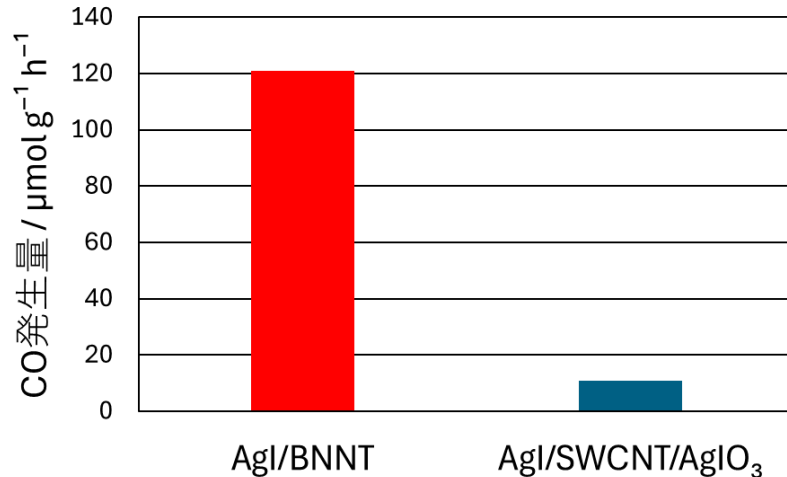


図 8 BNNT 光触媒と AgI/SWCNT/AgIO₃ 光触媒の光照射時間と CO₂ 還元性能の比較。

4. 結論

これまでに開発してきた単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を用いた CO₂ 還元(SCO₂RR)触媒光触媒は可視光吸収が課題であった。本研究では、炭素骨格全体を窒素とホウ素で置き換えた窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)を用いることで可視光吸収の問題を解決し、より高い性能の CO₂ 還元光触媒を開発することを目指した。

BNNT に溶液法でヨウ素を約 6wt% 導入した。このヨウ素含有 BNNT を硝酸銀溶液と反応させることで AgI/BNNT (BNNT 光触媒) を含む光触媒を作製した。AgI の生成は SEM による直接観察に加えてラマン、XRD、XPS などの分光法で確認した。また、BNNT が可視光透過性が高いことは UV-Vis 測定で確認した。BNNT 光触媒は CO₂ を効率的に還元し、一酸化炭素(CO)を生成することがわかった。BNNT 光触媒は AgI/SWCNT/AgIO₃ 触媒と比較して約 11 倍の CO₂ 還元性能を有し、少なくとも 72 時間の間劣化しないことが明らかになった。

5. 謝辞

本研究は令和 4 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] A. Al-zubaidi, et al., *Sci. Rep.*, **11**, 10140-10145, (2021).