

二酸化炭素の資源化による水中結晶光合成を利用した高機能金属ナノ炭酸塩の創製

北海道大学工学研究院エネルギー・マテリアル融合領域研究センター*

張 麗華

1. はじめに

地球温暖化問題は、気温の上昇、海面の上昇、干ばつの増加や、それに伴う生態系への影響、農作物への影響があるとして、現在世界規模で解決に取り組まれている問題である。しかし、2022 年の世界二酸化炭素排出量は 368 億トンであり、地球温暖化問題を促進させているとして削減が求められている。この問題を解決するために、電気自動車の普及による脱炭素化を図る研究、二酸化炭素の回収・貯蔵技術の研究、二酸化炭素の有効利用についての研究などがされている。その中に、二酸化炭素の資源化についての研究が多くの研究者に注目されている。

二酸化炭素の資源化とは、従来廃棄物として扱われてきた二酸化炭素を、資源として有効活用するという考え方を指す。このアプローチは、地球温暖化の主因とされる温室効果ガスの削減や、資源循環型社会の構築に寄与するものとして注目を集めている。

本研究では、二酸化炭素と鉄などの金属スクラップの有効活用を目指し、炭酸水中での光照射に基づく水中結晶光合成法（通称 SPSC, Submerged Photosynthesis of Crystallites）を利用して、水と二酸化炭素、そして金属から、高付加価値である高機能性金属炭酸塩ナノ粒子の創製に挑戦した。

SPSC とは、金属の光照射下での腐食を利用したナノ材料作製法である。SPSC では、水溶液中での光照射によって、ナノフラワーやナノロッド(図 1 [1])などの多様な金属化合物ナノ構造

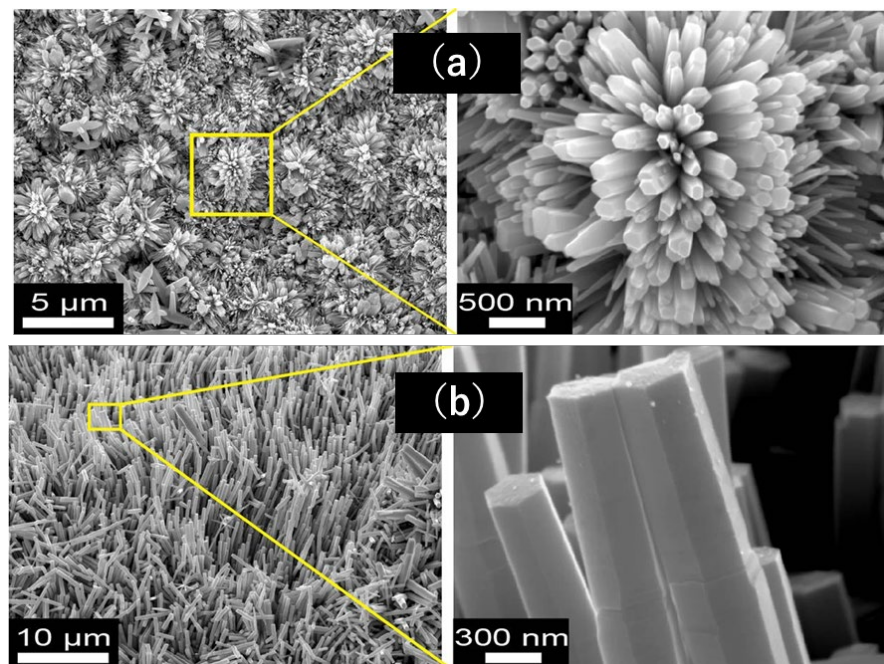
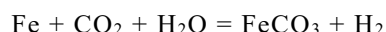


図 1. SPSC より作成した ZnO ナノフラワー (a) とナノロッド (b) の SEM 像

体を作製することができる。また、SPSC では、反応系によっては水素を生成することも可能であり、高機能材料の作製と同時にエネルギーを合成することができる。[2]

従来のナノ材料作製法には、プロセスが複雑で不純物が混入しやすく、高温・高圧、真空環境が必要となるなど、反応条件が厳しいという課題が存在する。一方で、SPSC は、原料として金属試料と水のみを使用することで、不純物の混入を抑えつつ、常温常圧でも反応が進行するという特長を有している[3]。このように、簡便かつ高純度なナノ材料の合成が可能である点から、SPSC は新たなナノ材料作製法として近年注目を集めている。

また、金属(Fe など)と CO₂、水の反応により、金属炭酸塩と水素が生成する[4]。例えば、Fe の場合、以下の反応が起こる。



この際、SPSC を適用し、光照射により針状金属炭酸塩ナノ粒子が晶出する。さらに、晶出した炭酸塩が高い触媒活性を持つため、通常の高温・高圧下のみで進行するメタネーション反応を室温で実現できる。



これにより二酸化炭素から高機能性を有する金属炭酸塩ナノ粒子を作製しながら、副産物である水素、メタンも同時製造できる金属再利用の循環型、持続可能な材料作製技術の応用開発を行うことを本研究の最終目的である。

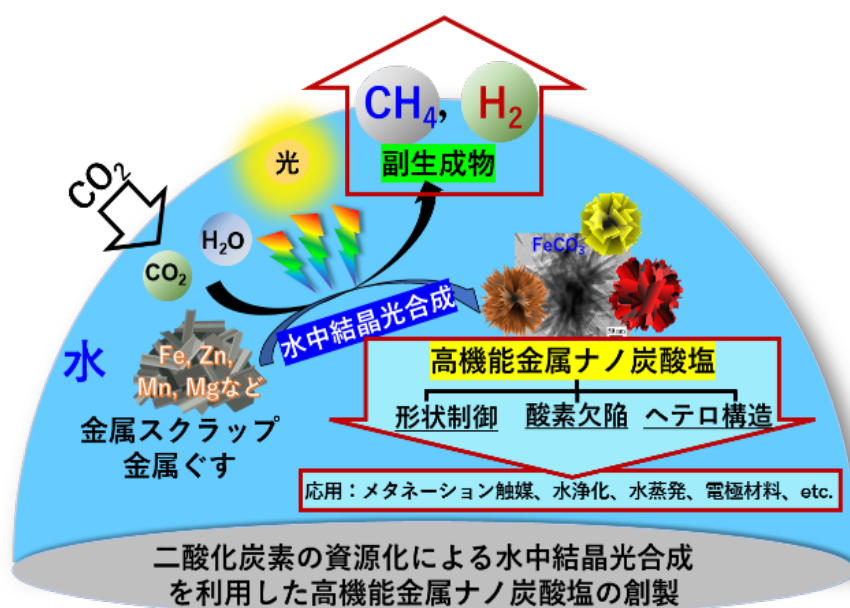


図2. 本研究の概要図

本研究では、二酸化炭素の資源化による水中結晶光合成を利用した高機能金属ナノ炭酸塩の創製を提案する(図2)。具体的には、SPSC 法を利用して、最も反応効率の高い諸条件を調査し、付加価値性の高い半導体機能性を有する炭酸塩ナノ粒子とグリーンエネルギーである水素、メタンを室温下でワンポット同時作製する。また、微細構造解析や物性評価、そして発生する水素とメタンガスの定量分析を行いながら、グリーンエネルギー生産技術の開発と環境調和・持続可能型のナノ材料の実現を目指す。

2. 実験方法

図3に示すように、光を透過できる反応容器に鉄などの金属粉末を入れ、炭酸水で満たした後、容器を密閉した。次に、紫外光(波長: 365 nm)、可視光(波長: 400~600 nm)などの光源を用いて光照射を行った。一定の反応時間後、水上置換法により発生した気体を捕集し、ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC-MS)を用いて生成ガスの種類を分析した。また、2024年度に導入したマイクロGCを用いて、ガスの定量分析を実施した。

生じた固体沈殿物は、純水で素早く3回洗浄した後、800rpmで10分間遠心分離し、真空乾燥することで固体試料を得た。得られた試料についてXRD、SEM、TEM等の手法を用いて成分および微細構造を解析した。

さらに、紫外可視近赤外(UV-VIS-NIR)分光法により生成された金属炭酸塩ナノ粒子の吸光度を測定し、Taucプロットを用いてバンドギャップを分析した。BET法によりナノ粒子の比表面積を測定した。また、ローダミンBの分解実験を実施し、炭酸鉄ナノ粒子の光触媒性能を評価した。

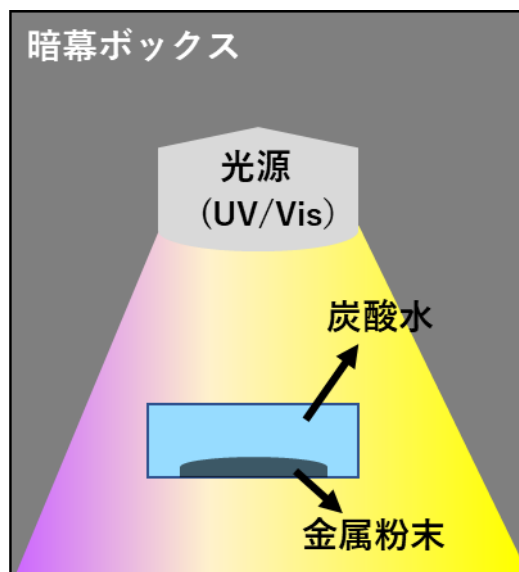


図3 水中結晶光合成実験の模式図

3. 実験結果

3.1 粉末試料の成分および微細構造

図4は試料の光条件を変化させた際のXRD分析結果である。紫外光(UV)照射、可視光(VL)照射と暗所(Dark)の条件で6時間反応より作った試料を見比べると、光照射を行った試料のみ炭酸鉄のピークが見られた。これは、光照射によりSPSC反応(結晶生成、結晶成長)が促進された結果だと考えられる。

図5(左)は、可視光3時間照射より生成された試料のSEM像である。球状の物質は原料鉄であると考えられ、その表面からナノスケールのプレート状物質が成長している様子が確認された。また、粒子同士の凝集も観察された。図5(右)は、暗所で生成された試料のSEM

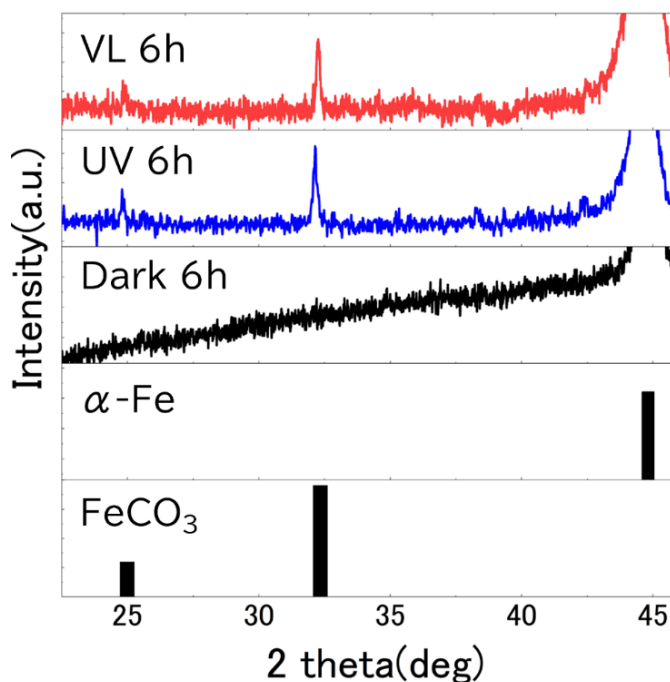


図4. 各条件6時間反応より生成された粉末試料のXRD結果

像である。球状粒子表面には、ナノサイズの粒状物質が確認された。それは、反応時間が短く、結晶が十分に成長しなかったことが原因であると考えられる。以上の結果から、光の効果により結晶生成および成長が促進されたことが示唆される。

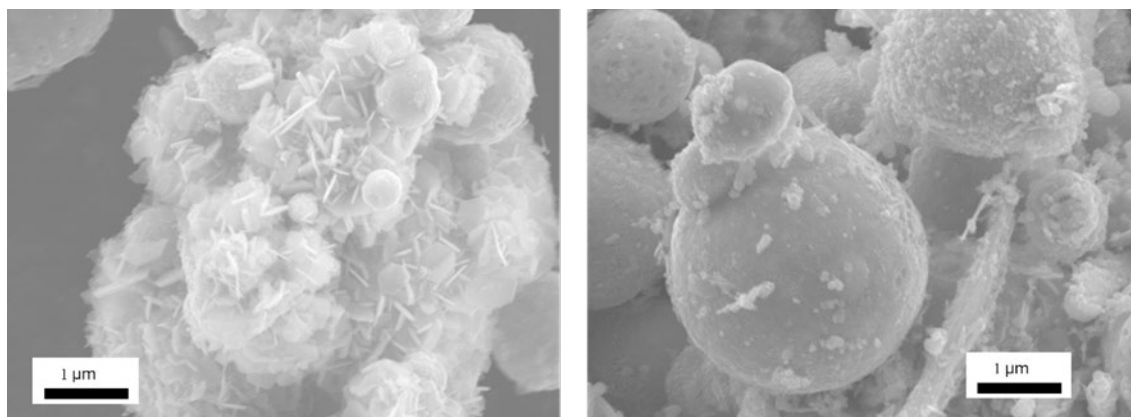


図 5. 可視光照射(左)、暗所(右)条件で生成された試料の SEM 像

3.2 水素とメタンの生成量の測定と制御

鉄粉 1g あたりから水素とメタン生成量の時間依存性を図 6 に示す。左のグラフから、可視光照射によりメタンと水素の生成が促進されていることが確認できた。また、反応は最初の 0～12 時間で最も進行することも分かった。右図では、メタンの光条件別の経時変化が示されている。光照射を行ったときメタンの生成量が増加することが確認できた。

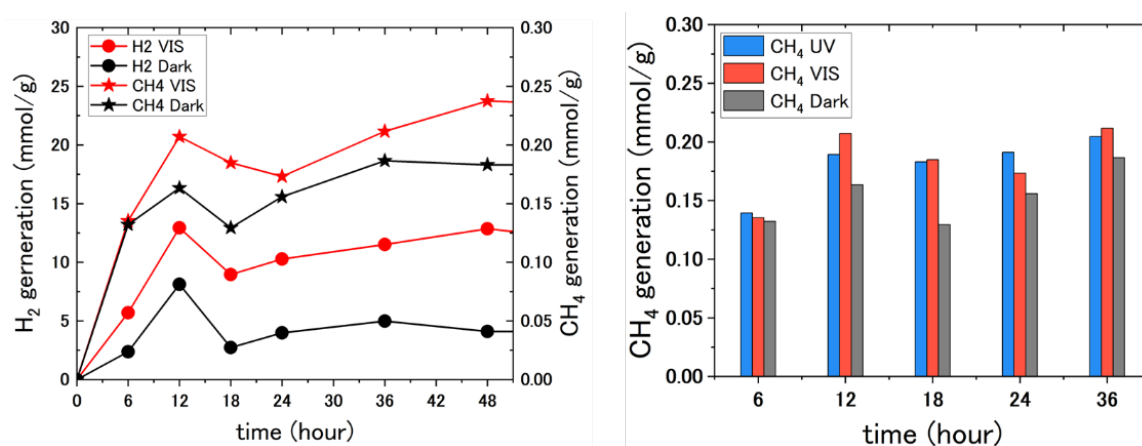


図 6. 鉄粉 1g あたりから水素とメタン生成量の時間依存性

光の強度変化によるメタンの生成量を図 7 に示す。紫外光、可視光共に強度を上げるとメタンの生成量が増加することが確認された。しかし、今後はさらに詳細なプロットを行い、最適な光強度を見つける必要がある。

また、鉄以外の金属からの炭酸塩ナノ粒子と水素、メタンガスの作製について、Mg, Al, Mn, Zn, Ni, Co を使用して実験を行った。その結果は図 8 に示す。金属 1g あたりの水素の生成量は Mg>Fe>Zn>Mn>>Co, Ni の順である。メタンの生成について、Fe と Mg のみからメタンの生成が検出された。

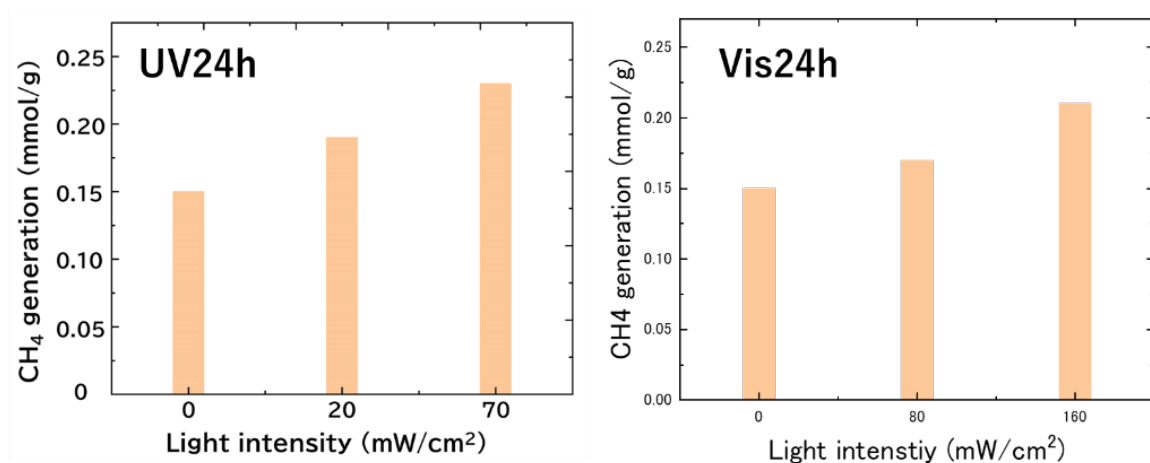


図 7. 光の強度変化によるメタンの生成量変化

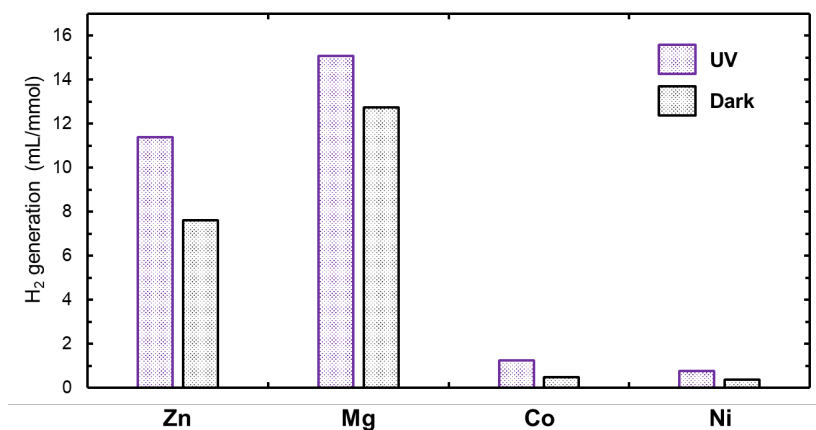


図 8. 24 h 光照射時の金属 1 mmol あたりの水素発生量

3.2 金属ナノ炭酸塩の光触媒特性

UV 照射 12 時間行って作成した炭酸鉄を用い、ローダミン B(RhB)の分解実験を実施し、炭酸鉄ナノ粒子の光触媒特性を評価した。図 9 に示すように、FeCO₃ と H₂O₂ の両方を添加した場合に最も分解速度が高く、約 80% の RhB が分解された。この結果から、フォトフェントン反応により分解効率が向上することが確認された。

さらに、UV-Vis 吸光度の測定の結果、生成された炭酸鉄は可視光域および近赤外光域で高い吸光度を示したことから、光触媒としての応用が期待される。

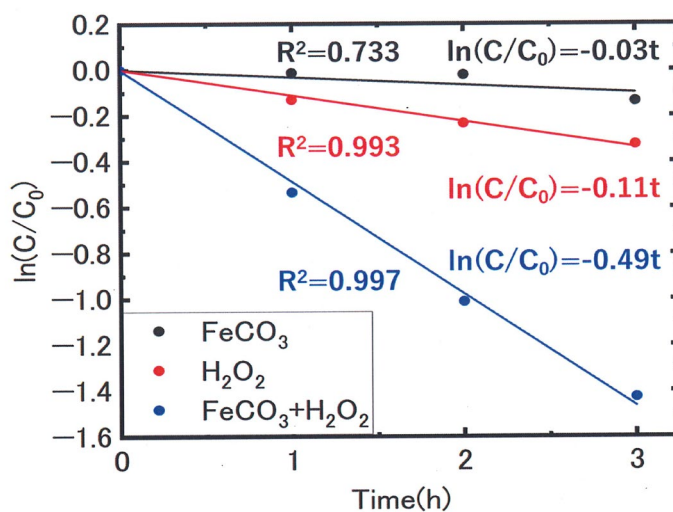


図 9. RhB 分解実験結果

4. まとめ

本研究では、二酸化炭素と鉄などの金属スクラップの有効活用を目指し、炭酸水中での光照射に基づく水中結晶光合成法を利用して、水、二酸化炭素、金属から高付加価値である高機能性金属炭酸塩ナノ粒子の創製および水素、メタンの生成を行った。光照射により、炭酸鉄ナノ粒子の生成が促進され、水素およびメタンの生成も促進された。また、色素分解実験により、炭酸鉄が光機能材料としての応用が期待できることが示唆された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所からご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- [1] M. Jeem, M.R. bin Julaihi, J. Ishioka, S. Yatsu, K. Okamoto, T. Shibayama, T. Iwasaki, T. Kato, S. Watanabe, A pathway of nanocrystallite fabrication by photo-assisted growth in pure water, *Sci. Rep.* 5 (2015) 11429.
- [2] L. Zhang, M. Jeem, K. Okamoto, S. Watanabe, Photochemistry and the role of light during the submerged photosynthesis of zinc oxide nanorods, *Sci. Rep.* 8 (2018) 177.
- [3] L. Zhang, M. Jeem, K. Okamoto, S. Watanabe, Fabrication of Iron Oxide Nanoparticles via Submerged Photosynthesis and the Morphologies under Different Light Sources, *ISIJ Int.* 59 (2019) 2352-2358.
- [4] H. Eba, K. Sakurai, Fixation of Carbon Dioxide and Production of Hydrogen Gas by Iron Powder at Room Temperature, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* 32 (2007) 725-727.