



厚さ 1.6 ナノメートルの炭化チタン膜が CO₂ 光還元を促進

光由来の電子を高速で CO₂ に輸送

■研究の概要：

千葉大学理学部4年の阿部一響氏、大学院融合理工学府博士前期課程1年の大弓知輝氏、博士前期課程2年(当時)の石井蓮音氏、博士後期課程3年の原慶輔氏、大学院理学研究院の泉康雄教授は、成都バイオガス科学研究所(中国)の張宏偉准教授と共同で、MXene(マキシム)と呼ばれる近年盛んに研究されている新たな2D材料「炭化チタン超薄層化合物 Ti₃C₂X_y (X = O, OH, F, or Cl) 注¹⁾」を用いた CO₂ を光燃料化する光触媒注²⁾について研究しました。その結果、Ti₃C₂X_y は電気を通す効果があり、複合した酸化ジルコニウム(ZrO₂) に紫外可視光を照射することで生じた電子を高速に伝達し、CO₂ を CO に還元することが分かりました。

この結果により、Ti₃C₂X_y を初めとする新規金属炭化/窒化超薄層化合物を用いることで、効率が問題になっている光触媒の電荷分離注³⁾効果を高め、持続可能な CO₂ 光燃料化の実現につながることを期待されます。本研究成果は、2024年2月16日に、アメリカ化学会刊行の Langmuir 誌にウェブ公開されました。

■研究の背景：

光エネルギーなどの持続可能なエネルギー源を基にして、CO₂ を燃料や有用な化学原料に変換できれば、新たなカーボン・ニュートラル・サイクルを形成することができ、CO₂ 削減の有力なオプションとなります。

光触媒を用いて CO₂ を燃料や有用な化学原料(CO, メタノール, 酢酸等)に変換する研究が広く進められていますが、光由来で光触媒(半導体)内部に生じた電子とホール(電荷分離)を効率よくそれぞれ CO₂ および還元剤(H₂O, H₂, アルコール等)にまで導く効率が問題になっています。この効率が悪ければ、持続可能エネルギーである光エネルギーによって生じた光触媒内の電子とホールが再結合して、消えてしまいます(電荷再結合)。

研究チームは、CO₂ 光燃料化の研究を継続しており、これまでの成果で ZrO₂ に有効性を見出してきました。注⁴⁾ 本研究では電荷再結合の問題を解決するために、電気を通しやすいことが示唆されている MXene Ti₃C₂X_y を、CO₂ 光燃料化に有効性があると期待されている ZrO₂ と組み合わせたとときの光触媒反応について検討しました。

■研究の成果：

まず、合成した MXene Ti₃C₂X_y の構造を確かめました。すると、図1のように Ti 層が3層、間に2層の C 層がサンドイッチされた配位構造が示され、両側に主に F あるいは O 原子が結合することで、超薄層を形成していることが分かりました。この1単位の層が3層重なり、厚みが1.6ナノメートル注⁵⁾の層を成していました。一方、超薄膜は数100ナノメートルに広がっていました。

半導体である ZrO₂ はこの MXene Ti₃C₂X_y 層上に5~10ナノメートルの大きさに粒子状に散りばめられていることが分かりました。この MXene Ti₃C₂X_y-ZrO₂ 複合体に紫外可視光を照射すると CO₂ から CO が定常的に得られました。さらに光反応経路を確かめるために、炭素の同位体注⁶⁾である ¹³C を含む ¹³CO₂ を反応させると、¹³CO が得られました(図2(A))。

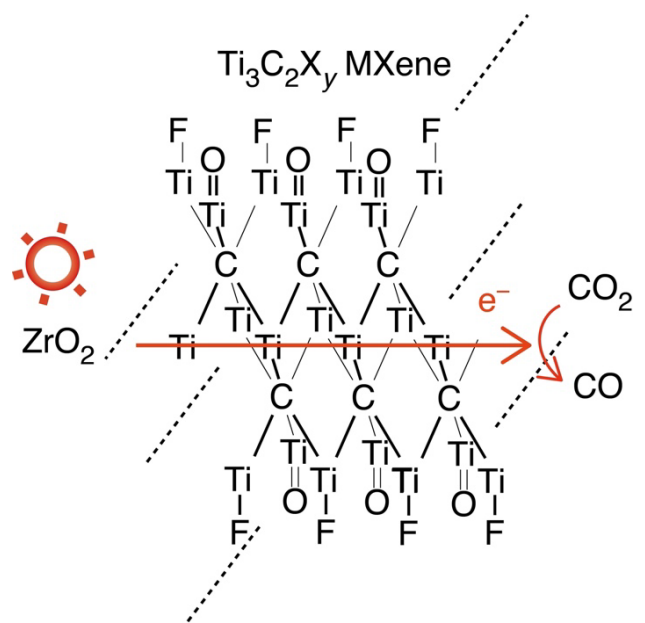


図1. Ti₃C₂X_y (X = O, F) の構造図と光由来の電子により CO₂ 光還元を促進する反応経路の概念図。

しかし、これは H_2 ガスを $^{13}\text{CO}_2$ と一緒に光触媒に導入した場合で、 H_2O ガス（水蒸気）を $^{13}\text{CO}_2$ と一緒に光触媒に導入した場合には、 ^{13}C が含まれる還元生成物はほとんど得られず、 $^{12}\text{CH}_4$ （メタン）、 H_2^{12}CO （ホルムアルデヒド）、 ^{12}CO が得られました（図 2(B)）。すなわち、MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_y$ が H_2O と光により部分的に分解したことを示しました。

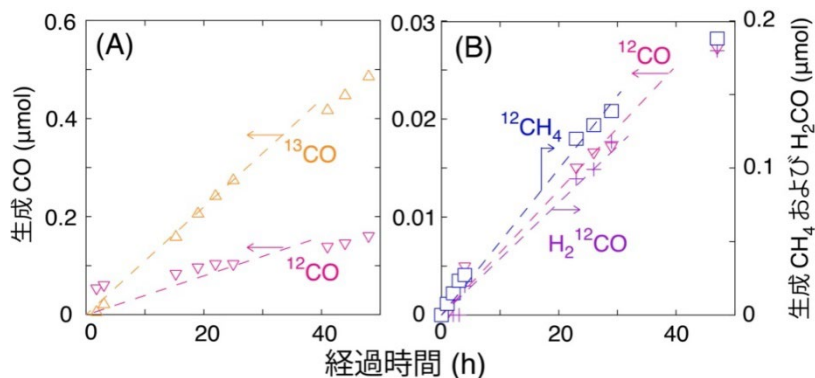


図 2. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_y$ MXene と ZrO_2 とを複合した光触媒を用いた $^{13}\text{CO}_2$ 還元反応試験の経時変化図。(A) $^{13}\text{CO}_2$ に H_2 ガスを加えて紫外可視光照射した場合、(B) $^{13}\text{CO}_2$ に H_2O ガスを加えて紫外可視光照射した場合。

■今後の展望

以上のように、本研究により還元剤を H_2 とする、あるいは最初に H_2O を光で電気により H_2 に分解してからという条件付きではありますが、 ZrO_2 の電荷再結合の問題を MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_y$ の電気伝導性が解決することが示されました。半導体および MXene は ZrO_2 および $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_y$ に限定されないため、さらに高効率の CO_2 光燃料化/資源化触媒の開発につながることが期待されます。

■用語解説

注 1) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_y$: チタン 3 層、炭素 2 層、X は O, OH, F, もしくは Cl から成る層状化合物。

注 2) 光触媒 : 光を照射することにより触媒作用を示す物質。光触媒を基板上に塗布し、電極化したものを光触媒電極と言ひ、光電極とも呼ばれる。本研究では、 CO_2 を還元する反応に光触媒を用いている。

注 3) 電荷分離 : 光由来で光触媒（半導体）内部に生じた電子とホール（電荷）が空間的に分離された状態。

注 4) 詳細は以下を参照。

①二酸化炭素 (CO_2) を光の力で燃料に再生！「 CO_2 光燃料化」反応経路を初めて解明（2021 年 2 月 5 日）

<https://www.chiba-u.ac.jp/about/files/pdf/20210205co2.pdf>

②光触媒で CO_2 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～（2023 年 1 月 27 日）

https://www.chiba-u.ac.jp/about/files/pdf/20230127_1.pdf

注 5) 1.6 ナノメートル : 0.000 000 0016 メートルのこと。言い換えると、6 億分の 1 メートル。

注 6) 同位体 : 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のこと。

■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 CO_2 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 : Photocatalytic CO_2 Reduction Using $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_y$ (X = Oxo, OH, F, or Cl) MXene- ZrO_2 : Structure, Electron Transmission, and the Stability

著者 : Hongwei Zhang, Ikki Abe, Tomoki Oyumi, Rento Ishii, Keisuke Hara, and Yasuo Izumi

雑誌名 : Langmuir

DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03883>

<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