

# 液中プラズマ処理を施した酸化チタンの二酸化炭素電解還元における触媒担持体への利用

○高木 海<sup>1,2</sup>, 栗山 晴男<sup>2</sup>, 早川 壮則<sup>2</sup>, 芹澤 和泉<sup>2</sup>, 鈴木 孝宗<sup>3</sup>, 寺島 千晶<sup>1,3</sup>, 藤嶋 昭<sup>3</sup>  
(東理大院理工<sup>1</sup>, (株)オーク製作所<sup>2</sup>, 東理大総研<sup>3</sup>)

Use of In-liquid Plasma Treated Titanium Dioxide as a Catalyst Support in the Carbon Dioxide Electrolytic Reduction  
Kai Takagi,<sup>1,2</sup> Haruo Kuriyama,<sup>2</sup> Takenori Hayakawa,<sup>2</sup> Izumi Serizawa,<sup>2</sup> Norihiro Suzuki,<sup>3</sup> Chiaki Terashima,<sup>1,3</sup>  
Akira Fujishima,<sup>3</sup> (TUS,<sup>1</sup> ORC MFG.,<sup>2</sup> TUS RIST,<sup>3</sup>)

## 1. 目的

昨今、電解還元による二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の有用資源化が盛んに研究されている。導電性カーボンは、金や鉛などの助触媒を担持させることで還元生成物の選択性を上げられるが<sup>1</sup>、耐久性に乏しいのが難点である。そこで、安価で高耐久な代替材料として、酸素欠損により導電性を付与した酸型チタン (TiO<sub>2</sub>) に注目した。最近、水溶液中でプラズマを発生させ、水由来の水素から粉末の TiO<sub>2</sub> を酸素欠損化できることが報告されている<sup>2</sup>。本研究では、液中プラズマ処理で得られた酸素欠損 TiO<sub>2</sub> が CO<sub>2</sub> 電解還元における触媒担持体として適応可能か検証を行った。

## 2. 実験

Fig. 1 に本研究で使用した液中プラズマ装置の模式図を示す。5%-NH<sub>4</sub>OH 溶液 (200 ml) 中に TiO<sub>2</sub> 粒子 (P25) を 2.0 g 分散させ、ペリスタティックポンプを用いて反応器内を循環させた。冷却器を用いて溶液を常に 4°C に保った他、粒子の沈殿を防ぎ、プラズマ反応場に導入させるために、磁気攪拌子による攪拌を行った。ピーク電圧 4 kV、周波数 100 kHz、パルス幅 0.5 μs の交流パルス電場を電極間距離を 1 mm にしたタングステン棒電極に印加することで、溶液中にプラズマを発生させた。4 時間プラズマ処理を施した試料 (P-P25) の他、比較用に還元焼成法<sup>3</sup>を用いて酸素欠損 TiO<sub>2</sub> (B-P25) を合成した。各試料の表面形状と結晶構造はそれぞれ SEM と XRD により評価した。

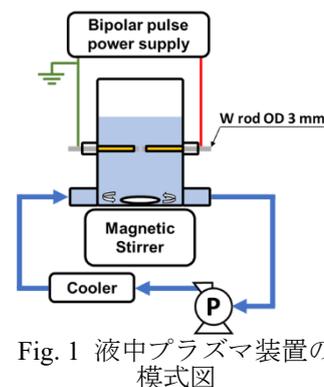


Fig. 1 液中プラズマ装置の模式図

## 3. 結果および考察

Fig. 2 に未処理の P25, P-P25 および B-P25 の写真と SEM 像を示す。P25 は白色であるが、酸素欠損の導入に伴い B-P25 では黒色に変化した。P-P25 は灰色であったことから、液中プラズマ処理により酸素欠損が P25 に軽度導入されたと推測された。各試料の粒子形状を SEM 像から評価したところ、B-P25 では粒子形状が乱れており、粒子同士で焼結が起きていた。一方、P-P25 は元の粒子形状を維持しており、液中プラズマ処理は形状に影響は与えなかった。

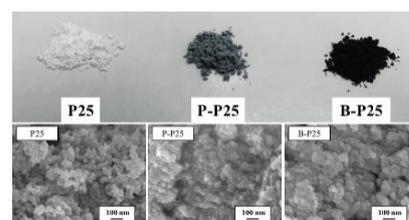


Fig. 3 各試料の写真と SEM 像

Fig. 3 に各試料の XRD スペクトルを示す。P25 は、アナターゼとルチルの結晶が 85 : 15 で混在していることを確認した。P-P25 のスペクトルは P25 のそれとほぼ同じであることから、液中プラズマ処理は結晶構造を維持しつつ、表面のみを酸素欠損化していると考察される。一方、B-P25 では、アナターゼとルチル由来のピークが大きく減少し、アモルファス層に変化した。これらの結果から、従来の還元焼成に比べ、液中プラズマ処理が優れていることを明らかにした。

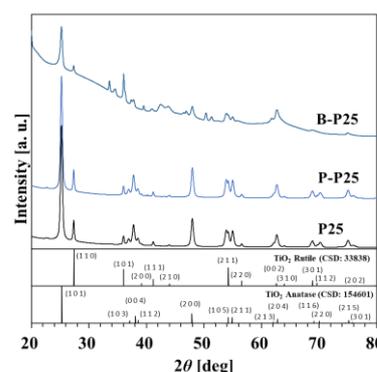


Fig. 3 各試料の XRD スペクトル

発表当日は、各試料の界面結合状態および電気化学特性について報告する。また、各試料に液相還元法を用いて銀を担持し、ガス拡散層に触媒を塗布した電極を用いた CO<sub>2</sub> 電解還元特性についても報告する。

- (1) S. Liang *et al.*, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **35**, 90 (2020).
- (2) Y. Mizukoshi *et al.*, *Applied Surface Science*, **489**, 255 (2019).
- (3) Jianle Xu *et al.*, *Nanotechnology*, **28**, 425701 (2017).