



CO₂還元を促進する半導体光触媒への銀ナノ粒子担持効果

大阪市立大学 山本 宗昭

水を電子源とした二酸化炭素の光還元反応は、植物が行う光合成を模倣した二酸化炭素再資源化システムであり、人工光合成の一つとして最近注目を集めている。この反応においては水の還元と二酸化炭素の還元が競合して起きてしまうため、選択的に二酸化炭素を還元するための助触媒の担持が重要となる。これに関して 2011 年に東京理科大学 工藤先生の研究グループが、BaLa₄Ti₄O₁₅、CaLa₄Ti₄O₁₅、SrLa₄Ti₄O₁₅などの半導体光触媒に Ag、Au、Co、Ru などの様々な金属助触媒を担持し比較した結果、二酸化炭素還元には Ag が最も有効な助触媒であると結論している[1]。その後、Ag 助触媒を担持した半導体光触媒による二酸化炭素還元に関する報告は多数されているが、Ag 助触媒が反応活性点であるのか、またなぜ Ag 助触媒を担持した場合に特異的に二酸化炭素還元能が発現するのかという本反応の根本については統一的な見解が得られていない。筆者らは、半導体光触媒の一つである Ga₂O₃に担持された Ag 助触媒を対象に、その構造や電子状態が二酸化炭素還元に及ぼす影響や、反応中の担持状態変化について研究を続けてきた。

はじめに、Ag 助触媒担持 Ga₂O₃ (Ag/Ga₂O₃) 光触媒の二酸化炭素還元反応メカニズムについて調べるため、in-situ FT-IR 測定により光触媒表面に吸着した二酸化炭素分子の吸着挙動を観察し、反応メカニズムを提案した。すなわち、Ga₂O₃ 表面の水酸基や酸素欠陥に CO₂ 分子が吸着することによって生成した monodentate bicarbonate や bidentate carbonate が、紫外光照射によって反応中間体の bidentate formate に変換され、この bidentate formate が水分子と直接作用し

ている時に光照射をすると CO が生成されるという機構である。これを踏まえて、Ga₂O₃に担持された Ag 助触媒の構造や電子状態が、反応メカニズムや二酸化炭素還元活性 (CO 生成活性) に及ぼす効果について調べた。活性の高い Ag/Ga₂O₃ 光触媒では、Ga₂O₃ 担体の表面上に 1 nm 程度の Ag クラスターが高分散に担持されており、XAFS 測定から担体と強く相互作用していることが示唆された。この光触媒は反応中間体 bidentate formate の生成を大きく促進させた。一方で活性の低い Ag/Ga₂O₃ 光触媒では、金属 Ag 粒子のほかに Ga₂O₃ 担体と複合酸化物を形成した Ag 粒子が存在しており、この粒子は二酸化炭素を強く吸着するが、光照射による反応中間体の生成はあまり促進されなかった[2]。以上のように、Ag 助触媒の構造や電子状態が反応中間体生成に大きな影響を与えることが明らかとなった。そのほか、自作した in-situ UV-Vis 拡散反射測定システムを用いて Ag 助触媒が反応中に変化していく過程を観察し、光照射による Ag 助触媒の還元、酸化・溶出、凝集過程が反応ガスの種類に依存することや[3]、Ag プラズモン吸収の強度と二酸化炭素還元活性の間に相関があること[4]を報告した。現段階では、二酸化炭素還元に関わる Ag 助触媒の本質的な役割については実証できていないが、そのための複合的 in-situ 分光分析を発展させながら、本分野に少しでも貢献できれば幸いである。

- [1] K. Iizuka, T. Wato, Y. Miseki, K. Saito, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 20863-20868 (2011).
- [2] M. Yamamoto, T. Yoshida, N. Yamamoto, T. Nomoto, Y. Yamamoto, S. Yagi, H. Yoshida, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 16810-16816 (2015).
- [3] D. Kitajima, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, *Catal. Today*, **375**, 501-505 (2021).
- [4] K. Yoshioka, M. Yamamoto, T. Tanabe, T. Yoshida, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **18**, 168-174 (2020).