

報告番号	甲 第 12291 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 光触媒による二酸化炭素還元における銀助触媒の化学状態と反応に与える影響の解明
(Study on the chemical state of Ag co-catalyst and its effect on CO₂ photocatalytic reduction)

氏 名 山本 宗昭

論 文 内 容 の 要 旨

光触媒とは、光エネルギーを利用して化学反応を進行させる触媒のことである。今日、光触媒による光-化学エネルギー変換に関する研究が注目を集めている。これは無尽蔵な太陽エネルギー（光エネルギー）を利用して水や二酸化炭素などを還元し、有用な化学物質（化学エネルギー）として貯蔵する事を可能にするため、環境・エネルギー問題対策の技術として期待されている。中でも二酸化炭素の還元は、枯渇しゆく炭素資源の再生成という観点からも重要である。

これまでの研究では、光の利用効率の観点から、入射光子数に対する光吸収量や、光吸収により生じた電子・正孔の移動度といった光触媒のバルク過程に焦点を当てて高効率化を目指すものが多く、表面反応過程に着目した議論があまり行われていない。化学的に安定な二酸化炭素分子を活性化させるため、表面反応の促進や制御を行うことも重要な要素の一つである。一方、触媒表面に銀を助触媒として担持することによって劇的に二酸化炭素の還元反応が促進されることが報告されている。しかしながら、銀助触媒が反応活性点であるのか、またなぜ銀助触媒を修飾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。

本研究では、光触媒を用いた二酸化炭素還元における銀助触媒の役割を明らかにし、反応メカニズムを提案することでより合理的な触媒設計の指針を与えることを目的とする。銀助触媒はその化学状態によって反応に与える影響が異なると考えられる。そこで本研究では、銀助触媒のキャラクタリゼーションを透過電子顕微鏡（TEM）、紫外・可視分光法

(UV-Vis)、X 線回折 (XRD)、X 線吸収微細構造法 (XAFS) などの手法を駆使し、多角的且つ詳細に行った。そのうえで、銀助触媒が反応メカニズム、すなわち二酸化炭素分子の触媒表面への表面吸着挙動に与える影響を明らかにするため、in-situ FT-IR 測定を二酸化炭素ガス雰囲気下で行った。さらに光照射中のみ生じる二酸化炭素吸着種を検出するため、光照射しながら FT-IR スペクトルの経時変化を測定した。得られた結果を基に反応メカニズムを提案し、銀助触媒の役割について考察した。

第1章 序論

第1章では本研究の背景と目的に関して述べる。現在研究が進められている、光触媒を用いた二酸化炭素還元の実状について述べ、実用化に向けた課題を挙げる。続いて酸化ガリウム光触媒と銀助触媒の特性について述べ、本研究で対象とする銀を担持した酸化ガリウム光触媒を用いた二酸化炭素の還元について述べる。さらに実用化に向けた課題解決の一つとして、助触媒が関与する触媒反応メカニズム解明の必要性について述べる。以上の内容を包括した、本研究の目的と意義、本論文の構成に関して記述する。

第2章 実験手法

第2章では本研究で用いた実験手法の概要を述べる。まず銀を担持した酸化ガリウム光触媒の調製法について述べ、調製した触媒を用いた二酸化炭素の光触媒還元反応実験について記述する。次に調製した触媒のキャラクタリゼーションとして、銀助触媒の観察に用いた透過電子顕微鏡 (TEM)、銀助触媒の化学状態や大まかなサイズ評価に用いた紫外・可視分光法 (UV-Vis)、触媒の結晶構造解析に用いた X 線回折 (XRD)、触媒の化学状態分析に用いた X 線吸収微細構造法 (XAFS)、触媒表面に吸着する二酸化炭素分子の吸着状態分析に用いた赤外吸収分光法 (FT-IR) について記述する。

第3章 銀を担持した酸化ガリウム光触媒の水を電子源とした二酸化炭素還元活性

第3章では銀を担持した酸化ガリウム光触媒を用いて二酸化炭素還元反応を行った結果について述べる。反応生成物として一酸化炭素、水素、酸素が発生した。このうち一酸化炭素は二酸化炭素の還元生成物、水素は水の還元生成物であることから、二酸化炭素の還元と水分解が競合的に進行したことが分かった。銀助触媒を担持しない場合には水分解のみ進行し、銀助触媒を担持したすべての触媒で一酸化炭素の生成が確認されたことから、銀助触媒が二酸化炭素還元を促進することが明らかとなった。

銀助触媒の担持量や担持方法を変化させて触媒活性を検討した結果、含浸法で調製した触媒では、銀助触媒が 0.1 wt% といった低担持量で、一酸化炭素の生成量は多くなった。同担持量でも調製法により活性が異なり、銀助触媒の粒子サイズや化学状態が活性に影響を与える可能性が示唆された。

第4章 酸化ガリウム光触媒に担持された銀助触媒の化学状態と、その反応中における変化

第4章では銀助触媒の触媒反応前後における構造・電子状態を解析した結果について述べる。TEM測定から銀を含浸法で0.1 wt%担持した触媒では反応前に1 nm前後の銀クラスターが担持されていることが明らかとなった。一方で1.0 wt%担持した触媒では数 nmの銀ナノ粒子が担持されていた。反応後ではどちらの光触媒においても銀の凝集が確認された。拡散反射 UV-Vis 測定の結果、反応前ではクラスターサイズの銀に由来する吸収が確認され、反応後では銀金属プラズモンに由来する吸収が生じたことから、反応中における銀の凝集により銀金属粒子が生成したことが示唆された。XAFS測定からは、銀クラスターがバルク銀と同様な配位構造を持つが、銀原子の d 軌道電子密度が増加していることも明らかとなった。

XRD測定においては、反応前に見られた銀-ガリウム複合酸化物の回折ピークが反応後には消失し、バルク銀由来の回折が生じたため、反応中に複合酸化物の分解と金属銀の析出が起きたことが分かった。複合酸化物の参照試料を合成し、XRD・XAFS測定により同様な解析をしたところ、反応前の銀-ガリウム複合酸化物の存在を強く支持する結果が得られた。

第5章 銀を担持した酸化ガリウム光触媒上での二酸化炭素還元反応のメカニズム

第5章では in-situ FT-IR 測定を用いて明らかにした銀を担持した酸化ガリウム光触媒上で進行する二酸化炭素還元反応のメカニズムに関して記述する。二酸化炭素 45 Torr 雰囲気下での吸着分子の FT-IR スペクトルから、二酸化炭素は monodentate bicarbonate や bidentate carbonate として酸化ガリウム表面に吸着し、光照射で反応中間体 bidentate formate に変化することが分かった。bidentate formate は水蒸気に曝すと水分子と相互作用をし、光照射によって一酸化炭素が生成することを見出した。これらの結果から、二酸化炭素還元メカニズムを提案した。次に銀助触媒の化学状態の違いによる二酸化炭素の吸着挙動の変化を調べた。金属状態の銀や銀クラスターには二酸化炭素が吸着しないが、銀-ガリウム複合酸化物には二酸化炭素が monodentate carbonate として吸着することが明らかとなった。光照射によって生成した反応中間体の生成量は、銀クラスターが主に存在している光触媒において大きく、銀クラスターが反応中間体の生成を促進することが示唆された。

第6章 銀を担持した酸化ガリウム光触媒における銀助触媒上への二酸化炭素光吸着

第6章では銀助触媒上に吸着する二酸化炭素種を明らかにした結果及び考察について述べる。銀金属助触媒上で進行する二酸化炭素還元反応を明らかにするため、光照射しながら FT-IR スペクトルの経時変化を測定した。光照射時間に伴って炭酸塩に帰属される吸収が増大した。この吸収は銀を担持していない酸化ガリウム光触媒では観測されず、銀の担持量が多い光触媒の方が大きな増大を示した。さらに、この吸収増大は系内に二酸化炭素

が存在しない場合には生じず、二酸化炭素の分圧に依存した。以上より、光照射によって銀金属助触媒上に吸着した二酸化炭素種を in-situ FT-IR 測定によって捉えることに成功した。一方、この銀金属助触媒上で反応するメカニズムについて、いまだ解明できていない点を挙げ、明らかにするための方針や予想されるメカニズムを述べる。

第7章 総論

第7章では本論文を総括し今後の展望について述べる。本研究では、酸化ガリウム光触媒に担持された銀助触媒の化学状態を明らかにしたうえで、二酸化炭素還元における反応メカニズムを提案した。1 nm 前後の銀クラスターは直接的に二酸化炭素を吸着するわけではないが反応中間体の生成を促進する一方、銀-ガリウム複合酸化物は二酸化炭素を吸着することで二酸化炭素還元の選択性を向上させていることが明らかとなった。さらに、反応中においては銀金属上にも二酸化炭素が吸着している可能性が示された。本研究は光触媒を用いた二酸化炭素の還元において、最適な銀助触媒の担持状態に関する知見を提供し、より合理的な触媒設計の指針を与えるものである。