

# 人工光合成のためのチタン酸塩光触媒上の銀助触媒の XAFS による状態解析 XAFS study of Ag cocatalyst on titanate photocatalyst for artificial photosynthesis

山本旭<sup>1,2</sup>, 福尾奈央斗<sup>1</sup>, 吉田寿雄<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院人間・環境学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町

<sup>2</sup>京都大学 ESICB, 〒615-8245 京都市西京区御陵大原 1-30

Akira Yamamoto,<sup>1,2</sup> Naoto Fukuo,<sup>1</sup> and Hisao Yoshida<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Kyoto, 606-8501, Japan

<sup>2</sup>ESICB, Kyoto University, Kyoto, 615-8245, Japan

## 1 はじめに

環境・資源問題の観点から、太陽光のエネルギーを用いて二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を有用化合物へ変換可能な人工光合成が注目を浴びている。我々のグループでは、銀助触媒を添加したチタン酸カルシウム(Ag/CaTiO<sub>3</sub>)光触媒が、H<sub>2</sub>Oを電子源としたCO<sub>2</sub>の光還元反応に活性を有し、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>OからCOとH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>を得ることに成功している[1]。一方で、Ag助触媒の状態がCO生成の活性および選択性に大きく影響を与えることがわかってきた。また、Ag助触媒の添加の際の光量や犠牲剤の有無などの条件はAg助触媒の状態に影響を与えると考えられる。そこで、本検討では、Ag助触媒の添加条件がCO<sub>2</sub>の光還元活性およびCOの選択性へ与える影響について検討を行った。

## 2 実験

CaTiO<sub>3</sub>光触媒はフラックス法にて調製した。出発原料としてCaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>(rutile)、融剤としてNaClを用いた。原料および融剤をモル比で6:4となるように混合し、白金るつぼに入れ、1373 Kまで昇温し10 h保持後、773 Kまで-100 K h<sup>-1</sup>で冷却した。得られた粉末を温水洗浄することにより融剤を除去し、その後373 Kで一晩乾燥させた。Ag助触媒の添加は光析出法により行った。典型的には、光触媒

を加えた硝酸銀水溶液に、犠牲剤としてメタノールを加え、炭酸水素ナトリウム(NaHCO<sub>3</sub>)もしくは炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)を添加し、CO<sub>2</sub>ガスを流通させながら光析出を行った。上述の犠牲剤や添加剤の有無、反応時のガス雰囲気は光触媒活性に与える影響について評価するために、Table 1に示す各条件でAg助触媒の担持を行った。光触媒活性評価は光触媒粉末0.15 gにNaHCO<sub>3</sub>水溶液10 mLを加え、CO<sub>2</sub>ガスを流通させながら光照射し、生成物を1 h毎にTCD検出器付きのガスクロマトグラフにより分析した。Ag-K edge XAFS測定は、PF AR-NW10Aにて透過法で行った。

## 3 結果および考察

今回フラックス法により調製した試料のXRDパターンはCaTiO<sub>3</sub>(ICSD#163662)のものと一致し、CaTiO<sub>3</sub>が単相で生成していることを確認した。調製したCaTiO<sub>3</sub>試料に対して、様々な条件で銀助触媒を添加し、CO<sub>2</sub>の光還元反応を行った結果をTable 1に示す。Agを添加していないCaTiO<sub>3</sub>では、反応はほとんど進行しなかったが、Ag助触媒を添加することで大幅なCO生成速度の向上が認められ(Entries 1, 2)、Ag助触媒がCOの生成を促進することが確認された。また、光析出の際のガス雰囲気を空気下(Air)からCO<sub>2</sub>雰囲気に変更したところ、反応開始から6 h後においてCO生成速度には変化は認め

Table 1 Effect of photodeposition condition of Ag cocatalyst on the photocatalytic activity.

Entry	Ag mount by XRF (wt%)	Photodeposition condition			Formation rate / nmol min <sup>-1</sup>			
		MeOH	Additive	Gas	6 h		24 h	
					CO	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
1 <sup>*a</sup>	0	—	—	—	2.9	49	1.1	38
2 <sup>*b</sup>	3.3	—	NaHCO <sub>3</sub>	Air	20	16	10	12
3 <sup>*b</sup>	3.5	—	NaHCO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	20	6.6	13	n.d.
4 <sup>*b</sup>	1.1	—	—	CO <sub>2</sub>	10	11	8.5	8.3
5 <sup>*b</sup>	1.5	—	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	29	9.1	15	n.d.
6 <sup>*b</sup>	2.9	○	NaHCO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	22	12	5.9	n.d.

<sup>\*a</sup> Catalyst amount: 0.20 g, <sup>\*b</sup> Catalyst amount: 0.15 g.

られなかったが、水素の生成が大幅に抑制された (Entry 3). また、興味深いことに、CO<sub>2</sub> 雰囲気下で光析出を行った試料については反応 24 h 後において H<sub>2</sub> の生成は認められなかった. NaHCO<sub>3</sub> の添加効果を検討するために、添加剤無しで反応実験を行ったところ (Entry 4), CO の生成速度は添加した場合に比べて低下した. このことから光析出時に NaHCO<sub>3</sub> を添加することにより CO 生成速度が向上することがわかった. また、添加剤を NaHCO<sub>3</sub> から Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に変更したところ、CO 生成速度は更に向上した (29 nmol min<sup>-1</sup>). この値は Ag 非添加の CaTiO<sub>3</sub> 触媒と比較して 10 倍の値である. また、光析出の際に犠牲剤として MeOH を加えた試料では反応 6 h 後では CO の生成は加えない場合と同程度であったが、反応 24 h 後では、大幅な活性の低下が認められた (Entries 3, 6).

本検討では、光析出の際の Ag の仕込み量は、Ag 添加率が 3 wt% となるように設定したが、XRF を用いて分析したところ光析出時の条件により Ag 担持率が異なることがわかった. 同程度の Ag 担持率の Entries 2, 3, 6 を比較した場合、試料によって反応開始から 24 h 後の CO や H<sub>2</sub> の生成速度が異なることから、Ag 担持率以外に触媒活性に影響を与えている因子があることがわかる. すなわち、この結果は Ag 助触媒の状態が光触媒活性に影響を与えていることを強く示唆する.

Fig. 1 には、反応前後の Ag/CaTiO<sub>3</sub> 試料の Ag K-edge XAFS スペクトルを示す. 反応前の試料の XANES スペクトルは、Ag foil と類似した形状であり、光析出後では Ag 種は 0 価の金属状態で担持されていることがわかった. また、反応前後においてスペクトルの形状に変化は確認されず、反応後においても金属状態を保っていることがわかった. また、EXAFS のフーリエ変換スペクトルからは、反応前後のどちらにおいても Ag-Ag 結合に由来するバンドが明確に観察された. Ag-Ag 結合のピークの強度が Ag foil とほとんど等しいことから、比較的大きな Ag 粒子が析出しているものと考えられる. この結果は、SEM で 50 nm を超える Ag 粒子が観察されたこととも一致する. また、これまでの SEM を用いた検討から、光触媒反応中に Ag 種が溶解・再析出により CaTiO<sub>3</sub> 光触媒の特定の面上に析出することがわかっている. 今回、24 h に渡る反応の際に高い活性を維持した触媒では、光析出後の時点で、Ag 種が特定の面上に析出しており、さらに反応前後で SEM 像で観察される Ag 種に大きな違いは見られなかった. 現在のところ、CO<sub>2</sub> 雰囲気下での光析出時に Ag 種が特定の面上で析出したため、反応 24 h 後も高い CO 生成活性が得られたものと考えている.

#### 4 まとめ

本研究では、Ag/CaTiO<sub>3</sub> 光触媒を用いた二酸化炭素の還元反応における Ag 助触媒の添加条件について検討した. 空気中下で Ag を光析出させる手法よ

りも CO<sub>2</sub> 雰囲気下で Ag を添加した光触媒のほうが、高い CO 生成活性を示すことを見出した. XAFS および SEM 分析から、CO<sub>2</sub> 雰囲気下の光析出では、比較的大きな金属状態の Ag 種が CaTiO<sub>3</sub> 光触媒の特定の結晶面上に析出していることが確認された.

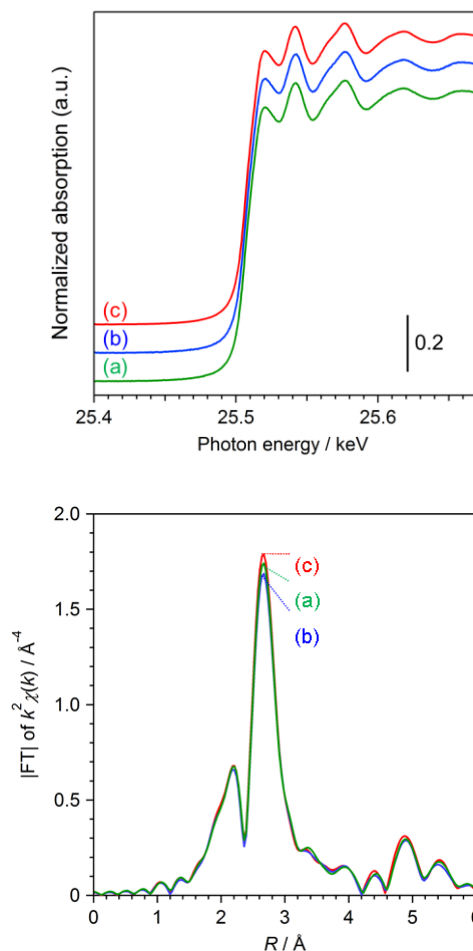


Fig. 1 Ag-K edge XANES and EXAFS spectra of the Ag/CaTiO<sub>3</sub> photocatalysts (a) before and (b) after reaction (Entry 2, Table 1) and (c) Ag foil.

#### 謝辞

本研究は科学研究費補助金 (新学術領域研究 課題番号 25107515) の支援のもと実施されました. ここに感謝の意を表します.

#### 参考文献

[1] H. Yoshida, *et al*, *Catal Today*, **251** 132 (2015).

#### 成果

1. 日経産業新聞, 「京都大 光触媒で CO<sub>2</sub> から化学原料 反応速度最大 4 倍」 (2016.01.12)

\* yamamoto.akira.2a@kyoto-u.ac.jp