

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：24405

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14722

研究課題名(和文)光触媒反応下での電子移動評価に基づく反応機構の解明

研究課題名(英文) Study of reaction mechanism based on evaluation of electron transfer under photocatalytic reaction

研究代表者

山本 宗昭 (Yamamoto, Muneaki)

大阪公立大学・人工光合成研究センター・特任助教

研究者番号：50823712

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、二酸化炭素と水蒸気を反応させ有用な炭素化合物を得る光触媒系の構築に向けて、銀ナノ粒子を助触媒として担持した酸化ガリウム光触媒を対象に、二酸化炭素および水蒸気雰囲気下でのその場分析を実施した。酸化ガリウム光触媒のバンドギャップ励起では銀ナノ粒子は還元されて金属的になるのに対し、銀ナノ粒子助触媒の局在表面プラズモン共鳴では銀ナノ粒子自身が酸化されるとともに、反応中間体となる吸着炭酸水素種の吸着量が増加した。このように、役割の異なる2種の波長の光照射により、二酸化炭素還元を効率的に進行させることができる可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、持続可能な社会を構築するために、年々増加する二酸化炭素を炭素資源に変換する研究である。実用化に向けては、更なる反応活性の向上が必要であるが、そのためには反応のメカニズムを理解することが重要である。本研究で得られた、役割の異なる2種の波長の光照射により二酸化炭素変換反応を効率的に進行させることができるという知見は、本反応の効率化のみならず、他の反応系への応用も期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, in-situ analysis of gallium oxide photocatalysts with silver nanoparticles as a co-catalyst was carried out in the presence of carbon dioxide and water vapor in order to construct a photocatalytic system to obtain useful carbon compounds. The band gap excitation of the gallium oxide photocatalyst reduced the silver nanoparticles, whereas the localized surface plasmon resonance of the silver nanoparticles partially oxidized the surface of silver nanoparticles and the amount of adsorbed bicarbonate species as a reaction intermediate increased. These results indicate that carbon dioxide reduction can be efficiently promoted by irradiating light at two different wavelengths.

研究分野：触媒化学, エネルギー変換化学

キーワード：二酸化炭素還元 in-situ分析

### 1. 研究開始当初の背景

化石燃料の大量消費により、地球温暖化ガスである CO<sub>2</sub> の排出や炭素資源の枯渇が問題となっている。将来的には、排出される CO<sub>2</sub> を有用な化合物、即ち一酸化炭素やメタン等の化学エネルギーとしてリサイクルするための技術開発が求められる。安定な化合物である CO<sub>2</sub> のリサイクルを達成するために用いるエネルギーは、再生可能エネルギーであることが望ましい。光触媒は、再生可能エネルギーの一つである太陽光エネルギーを利用して化学反応を進行させることが可能な材料である。光触媒となる金属酸化物は、そのバンドギャップより大きなエネルギーを持った光が照射されると、光励起により価電子帯に正孔と伝導帯に励起電子が生じる。これらの正孔・励起電子は、それぞれ酸化物表面まで移動し、酸化・還元反応を進行させる。いくつかの光触媒で、水を電子源とした CO<sub>2</sub> の還元反応が進行することが報告されている。この反応では、正孔による反応は水の酸化であるが、励起電子による反応は CO<sub>2</sub> の還元とプロトンの還元が競合する。CO<sub>2</sub> の還元を選択的に進行させるために、多くの報告では Ag 粒子が助触媒として用いられている。Ag 助触媒の役割として、酸化物光触媒に生じた正孔と励起電子の分離を促進することや、CO<sub>2</sub> 還元の反応サイトを提供することなどが考えられているが、詳細は明らかとなっていない。

これまでに我々は、Ag 助触媒を担持した β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒 (Ag/β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) による CO<sub>2</sub> 還元についての研究により、小さな Ag クラスタが CO<sub>2</sub> 還元の反応中間体の生成を促進することや、Ag ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) による吸収の強度と CO<sub>2</sub> 還元活性との間に相関があることを報告してきた。本研究では、Ag 助触媒がどのように CO<sub>2</sub> 還元を促進するかというメカニズムを明らかにするため、照射する光波長を選別した光触媒的 CO<sub>2</sub> 還元を実施する。波長選別しつつ、Ag 助触媒の担持状態・Ag 助触媒上の CO<sub>2</sub> 吸着状態を in-situ 分光法により調査し比較した。

### 2. 研究の目的

本研究では、光触媒 CO<sub>2</sub> 還元プロセスにおける Ag ナノ粒子の役割を理解することを目的として、Ag/β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒を用いた波長選択光触媒 CO<sub>2</sub> 還元を実施し、Ag ナノ粒子の化学状態と CO<sub>2</sub> 分子の吸着状態のその場観察をした。

### 3. 研究の方法

Ag/β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒を用い、CO<sub>2</sub> および水蒸気雰囲気下で in-situ UV-Vis・XAFS・FT-IR 測定をした。これらの実験は、Ag ナノ粒子の LSPR 励起中に発生する変化に関する貴重な情報を与える。Ag/β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は CO<sub>2</sub> フロー下のメタノール水溶液中で光析出により調製した。本研究では同一の試料を用い、連続的に照射波長を選別して各種分析を行った。波長選別に用いた光学フィルターは、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を選択励起するためのバンドパスフィルター (MZ0254:朝日分光)、Ag の LSPR 吸収を選択励起するロングパスフィルター (SCF-50S-37L:シグマ光機) の二つである。以降はそれぞれ BP254、LP370 と表記する。光学フィルターの透過率の波長特性は、BP254 は中心波長 254 nm (±2 nm)、半値全幅 10 nm (±2 nm)、LP370 はカットオフ波長 370 nm (±5 nm) である。これらのフィルターにより、光触媒反応に使用する波長を制御することができた。

### 4. 研究成果

調製した試料を用いて CO<sub>2</sub> 還元反応実験を行った結果を示す。CO<sub>2</sub> バブリングした 0.5 M NaHCO<sub>3</sub> 水溶液に分散させた試料に Xe ランプ光を照射した。図 1 は波長選別をせずに全光を照射した際の結果である。反応生成物として、CO、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> が観測された。また、CO<sub>2</sub> の代わりに He を流して実験を行った場合には CO が生成しなかったことから、導入した CO<sub>2</sub> が CO に還元されたことが確認された。

同一試料を用いてフィルターを連続的に変化させながら活性の経時変化を追った。フィルターは次の順で入れ替えた。光学フィルターを 2 つ使用する場合、それぞれのフィルターを 2 つの光源にそれぞれ取り付けた。

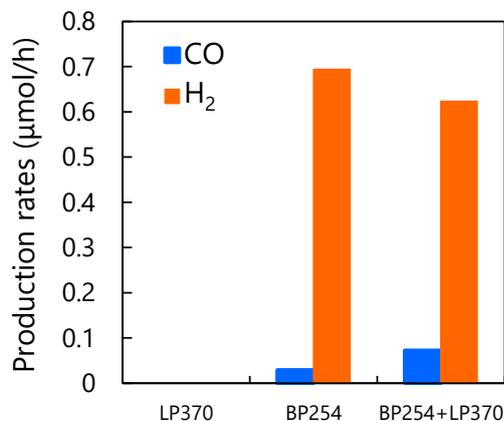


図 1. Photocatalytic activities of Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with optical filters.

- [Step 1] Visible
- [Step 2] Visible + UV
- [Step 3] UV
- [Step 4] UV with double intensity

結果を図2に示す。Step 1では反応生成物は得られず、Step 2でCOとH<sub>2</sub>が生成した。Step 3では、H<sub>2</sub>の生成量は前のステップと同じままであったが、COの生成量は大幅に減少した。この結果は、LSPR励起は水の分解には影響を与えず、CO<sub>2</sub>還元のみ強く影響を与えたことを示す。Step 4では、Step 3と比較して、H<sub>2</sub>とCOの両方の生成が同等程度に増加し、これは光強度の増加と一致した。したがって、CO選択性は維持され、ランプを2つ使うことによる光量増加がCO選択性に影響を与えるわけではないことを示唆している。すべてのStepの中で、Step 2が最も高いCO選択性を示した。つまり、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAgの両方が励起されたときにCO<sub>2</sub>還元が最も進行した。このCO<sub>2</sub>還元活性の増加は光強度の問題ではなく、照射波長によって強く影響された結果であることを強調したい。このため、Step 4では励起電子の生成量が多くなったにもかかわらず、Step 2よりもCO生成活性が低い。また、波長選別による活性の変化は、Agを担持していないGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみでは観察されなかったため、Agナノ粒子のLSPR励起に由来するものと考えられる。

続いて、LSPR励起による活性向上の仕組みを明らかにするため、励起波長によってAgの化学状態がどのように変化するかについてその場観察を試みた。まず、Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>についてCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oガスをフローしながら光照射してin situでUV-Visスペクトルを測定した(図3)。光照射前に存在する、430 nmにピークトップを持つシャープな吸収が、LP370フィルターを用いた光照射によりわずかに減少し、長波長側のピークの裾が増加した。この変化は、可視光によってAgナノ粒子が酸化したことによる。一方、BP254フィルターを用いた結果では、ピーク全体の強度が増加した。紫外光照射によりGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に生じた励起電子がAgナノ粒子を還元し、Agの金属性が増したことに由来すると考えられる。

次に、CO<sub>2</sub>の吸着の観点において、励起波長がどのような影響を及ぼすかについて調査した。図4はCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oフロー下でのin-situ FT-IRスペクトルである。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAg/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のどちらにおいても、比較的大きな3つの吸収ピークが1640, 1580, 1350 cm<sup>-1</sup>に現れた。1633 cm<sup>-1</sup>のピークは主に吸着水に由来する。1580, 1350 cm<sup>-1</sup>の吸収はそれぞれCO<sub>2</sub>が試料に吸着して生じたcarbonate種のCO<sub>3</sub>非対称伸縮振動ν<sub>as</sub>(CO<sub>3</sub>)、CO<sub>3</sub>対称伸縮振動ν<sub>s</sub>(CO<sub>3</sub>)に帰属される。この吸収はどちらの試料でも見られることから、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に吸着したCO<sub>2</sub>種である。一方、Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のスペクトルでは、1265 cm<sup>-1</sup>にGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にはほとんど見られない吸収が生じた。この吸収はbicarbonate種のOH変角振動δ(OH)に帰属でき、Ag上に吸着したCO<sub>2</sub>種であると考えられる。1265 cm<sup>-1</sup>の吸収は他の

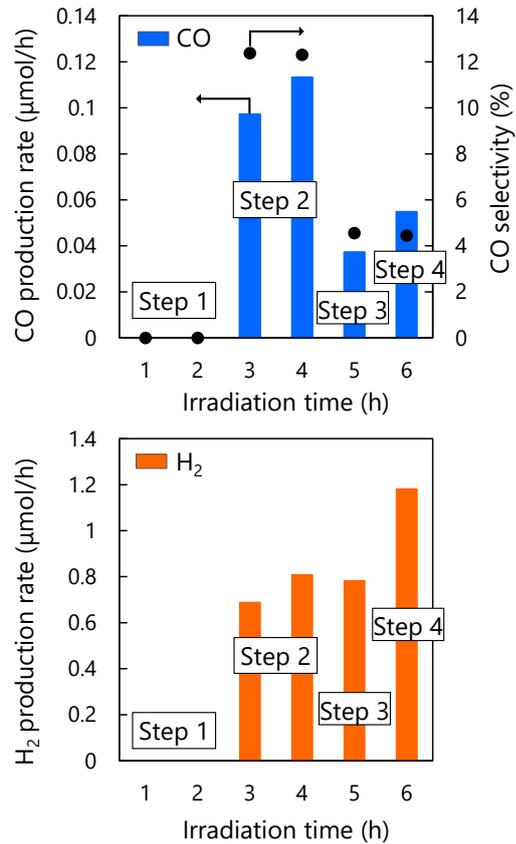


図2. Photocatalytic activities of Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> when the optical filters were sequentially replaced.

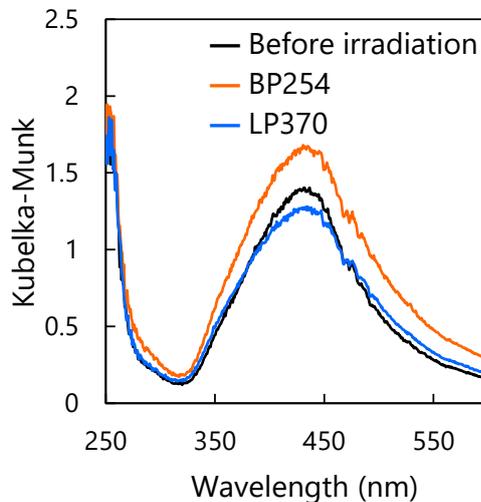


図3. In-situ UV-Vis spectra of Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under humidified CO<sub>2</sub> gas flow with wavelength-selected light irradiation.

ピークとの干渉が無い場合、Ag に吸着した CO<sub>2</sub> 種のモニターに都合が良いことに注目し、励起波長を変えて光照射をした際の、本ピークの挙動を観測した。1265 cm<sup>-1</sup> のピーク面積強度を光照射時間に対してプロットした。図 5 にその結果を示す。このピーク面積強度は、LP370 フィルターを用いた光照射時間とともに増加し、暗化でもほとんど変わらなかった。この変化は、LSPR 励起が Ag 助触媒上の CO<sub>2</sub> 吸着を促進したことを示している。反対に、BP254 フィルターに変えるとピーク面積は光照射時間とともに減少し、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のバンドギャップ励起が Ag に吸着した bicarbonate 種のさらなる反応を促進したことを示した。以前の研究において、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のバンドギャップ励起によって生成された励起電子が、bicarbonate 種を CO 生成の中間体である formate 種に還元できることを報告している。この実験では、導入された水の量が多いため formate 種は確認できなかったが、反応経路は以前の研究と同様であると考えられる。さらに、再度 LP370 フィルターに変更し光照射をすると、Ag に吸着した bicarbonate 種の吸収が増加したことから、一連の反応は循環的であることが示唆された。

以上の結果より、本研究により得られた知見の要点は以下のようにまとめられる。

1. CO<sub>2</sub> の光触媒的還元反応は、基本的には Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒のバンドギャップ励起によって生成された励起電子によって促進される。
2. Ag 助触媒により CO<sub>2</sub> の光触媒的還元反応が促進されるが、これは Ag ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) の励起に起因する。
3. LSPR 励起により Ag 助触媒表面が部分的に酸化され、CO<sub>2</sub> 分子の吸着サイトが形成される。
4. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のバンドギャップ励起によって生成された励起電子は、Ag 助触媒に移動し、吸着した CO<sub>2</sub> 種および Ag 助触媒の還元に参加する。
5. 励起電子による還元と LSPR による再酸化の循環プロセスは光触媒活性に寄与し、Ag 助触媒は CO<sub>2</sub> 還元を促進するための繰り返し可能な酸化還元部位を提供する。

本研究により得られた、Ag 助触媒の役割、特に LSPR 励起下での挙動に関する知見は、CO<sub>2</sub> 還元を進行させる高効率光触媒設計の大きな指針となることが期待される。

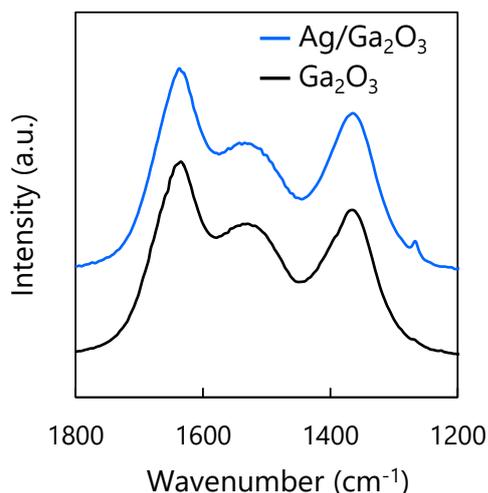


図 4. In-situ FT-IR spectra of Ag/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under humidified CO<sub>2</sub> gas flow.

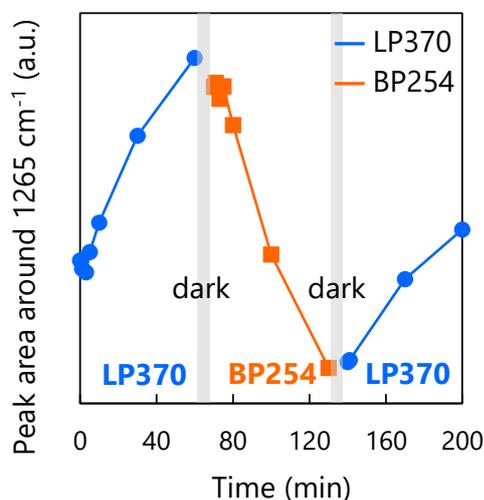


図 5. Transition of the peak area at 1265 cm<sup>-1</sup> in FT-IR spectra.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 山本宗昭, 北島乃樹, 田辺哲朗, 吉田朋子	4. 巻 54
2. 論文標題 酸化ガリウム光触媒上に担持された銀ナノ粒子のin-situ UV-Vis拡散反射およびXAFS測定	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 X線分析の進歩	6. 最初と最後の頁 165-172
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kitajima Daiki, Yamamoto Muneaki, Tanabe Tetsuo, Yoshida Tomoko	4. 巻 375
2. 論文標題 Real time measurements of UV-vis diffuse reflectance of silver nanoparticles on gallium oxide photocatalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 501-505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2020.04.063	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Muneaki Yamamoto, Tomoka Yamamoto, Tetsuo Tanabe, Tomoko Yoshida
2. 発表標題 The role of Ag-NPs loaded on Ga2O3 on the photocatalytic CO2 reduction studied by in situ spectroscopies
3. 学会等名 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本宗昭, 北島乃樹, 吉岡こころ, 田辺哲朗, 吉田朋子
2. 発表標題 光照射波長による銀ナノ粒子の化学状態変化と二酸化炭素還元反応への影響
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------