

金属ナノ粒子で光触媒のモチベーションを上げることに成功

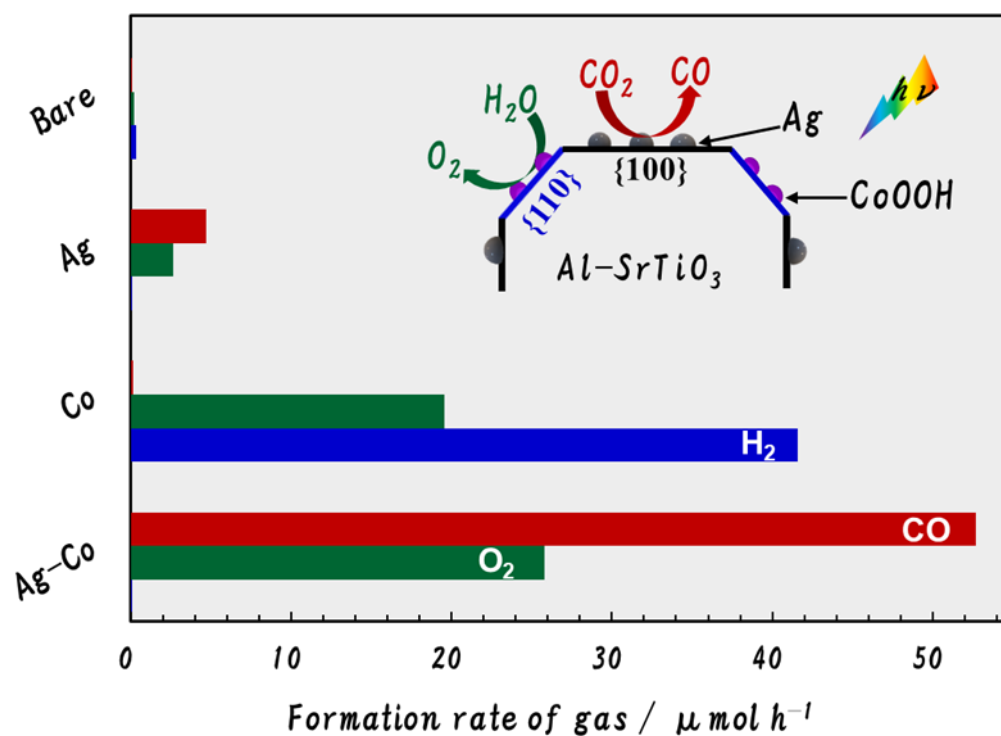
—人工光合成で二酸化炭素 (CO₂) の再資源化の新展開—

概要

京都大学大学院工学研究科 Shuying WANG 博士課程学生、寺村謙太郎同准教授、田中庸裕同教授、信州大学先鋭材料研究所／東京大学特別教授室 堂免一成特別（特任）教授、信州大学先鋭材料研究所 久富隆史准教授の研究グループは、光触媒の活性サイトをうまく分離することによって二酸化炭素の光還元を効率的に進行させることに成功しました。

水 (H₂O) を電子源とする二酸化炭素 (CO₂) の光還元は、植物が行う光合成を模倣した CO₂ 再資源化システムであり、いわゆる人工光合成の一つとしてよく知られています。Al (アルミニウム) をドープした SrTiO₃ (Al-SrTiO₃) は異なる結晶面を持つ光触媒であるため、効率的な電荷分離が進行することが知られています。しかしながら、CO₂ の光還元にはほとんど活性を示しませんでした。我々は異なる結晶面に異なる金属ナノ粒子を修飾することによって効率的に H₂O を電子源とする CO₂ の光還元が進行することを見いだしました。

本成果は 2020 年 2 月 24 日に国際学術誌「Chemical Science」にオンライン掲載されました。



1.背景

菅首相は今年の10月26日、就任後初めての所信表明演説において、2050年に温室効果ガスの排出量をゼロとすることを宣言しました。すなわち、温室効果ガスの排出量の多くを占める二酸化炭素（CO₂）の削減が目標達成の成否を左右します。そのため、これまでの石炭・石油・天然ガスなどの化石燃料に頼ったビジネスモデル・ライフスタイルからの脱却が求められています。CO₂排出抑制の切り札はCO₂ Capture & Storage (CCS：二酸化炭素回収・貯留)とされており、発電所や製鉄所から排出される大量のCO₂を地中深く埋めることが計画されています。しかしながら、この技術ではCO₂を根本的に地球上からなくすることはできません。本研究グループは植物の光合成に倣い、太陽光をエネルギー源として、水（H₂O）を電子源として利用する人工光合成に着目し、CO₂を再びエネルギーや資源に戻すことができる材料（光触媒）を研究開発してきました。

非常に安定な分子であるCO₂を還元して再資源化するには高いエネルギーの光照射が必須とされてきており、これまで300 nm以下の紫外光が必要とされてきました。最近、堂免教授や久富准教授によって水の光分解（水からのソーラー水素製造）においてほぼ100%の量子効率を示すAl-SrTiO₃光触媒が見出されました。この光触媒は異なる2つの結晶面を持つことが特徴であり、それぞれの面で酸化と還元を役割を分離して、うまく反応を進行させることができます。しかしながら、H₂Oを電子源とするCO₂の光還元にはあまり高い活性を示しませんでした。今回本研究グループが研究開発した金属ナノ粒子の修飾を行うと、H₂Oを電子源とするCO₂の光還元活性が飛躍的に増大し、COの光生成が効率的に進行しました。

2.研究手法・成果

これまでに報告されているH₂Oを電子源とするCO₂の光還元活性を示す光触媒は300 nm以下の波長の光照射が必要とされてきました。今回、Al-SrTiO₃を光触媒として用いることによって、365 nmの波長の光照射でH₂Oを電子源とするCO₂の光還元が進行しました。高い量子効率を示すAl-SrTiO₃を用いることが一つのポイントであり、我々はこの成果を可視光応答化への第一歩と考えています。しかしながら、単にAl-SrTiO₃を用いるとH₂Oを電子源とするCO₂の光還元はほとんど進行しません。Al-SrTiO₃は1粒の結晶に異なる2つの結晶面を持っており、それぞれの面で酸化と還元が進行すると考えられています。すなわち、酸化と還元という相反する反応を一粒の粒子の表面で別々に行うことができるという特徴を持っています。今回本研究グループはこの特徴を最大限に生かすために、還元が進行する面には銀（Ag）ナノ粒子を修飾し、一方で酸化が進行する面にはオキシ水酸化コバルト（CoOOH）を修飾しました。これによってH₂Oを電子源とするCO₂の光還元が効率的に進行することを確認しました。

3.波及効果、今後の予定

これまでに本研究グループは、H₂Oを電子源とするCO₂の光還元について精力的に研究を進めて、現実的な活性・選択性を示す多くの光触媒を報告してまいりました。しかしながら、これらの光触媒は300 nm以下の紫外線を照射しなければ反応が進行しませんでした。光エネルギー源として太陽光利用を考えるのであれば、太陽光に多く含まれる可視光領域（400 nmから800 nm）の光で駆動するような光触媒の開発が必要となります。本研究で使用したAl-SrTiO₃は390 nm以上の波長の光を吸収できます。今回の結果は可視光応答型光触媒開発の第一歩として非常に重要な研究結果であると自負しています。

4.研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

- ・ 文部科学省元素戦略プロジェクト研究拠点形成 京都大学 実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点
- ・ 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (B) 18H01788

<研究者のコメント>

光触媒を用いると、酸化と還元を同時に進行させることができるという点が一つの特徴です。酸化と還元には光照射によってバルク内で生成する正孔と電子が関わっていますが、この正孔と電子をうまく表面へ導き出す道を作ることが光触媒の活性向上には不可欠です。CO₂は非常に安定な分子であり、その活性化は非常に難しいのですが、今回の研究結果によって表面での活性点構造をうまく作ることがポイントになることがわかりました。今後の触媒設計に生かしていきたいと考えています。

<論文タイトルと著者>

タイトル： Dual Ag/Co cocatalyst synergism for the highly effective photocatalytic conversion of CO₂ by H₂O over Al-SrTiO₃

著者： Shuying Wang, Kentaro Teramura, Takashi Hiatomi, Kazunari Domen, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka

掲載誌： DOI : 10.1039/D1SC00206F