

**京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書**

平成30年4月25日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団
会 長 辻 井 昭 雄 様

所属部局 人間・環境学研究科

職 名 教授

氏 名 吉 田 寿 雄

助 成 の 種 類	平成 29年度 ・ 研究活動推進助成			
申請時の科研費 研究課題名	二酸化炭素の水による高効率還元反応のための可視光応答高品質微結晶光触媒の開発			
上記以外で助成金を 充当した研究内 容	なし			
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名) なし			
発表学会文献等	Sodium hexatitanate photocatalysts prepared by a flux method for reduction of carbon dioxide with water, H. Yoshida, M. Sato, N. Fukuo, L. Zhang, T. Yoshida, Y. Yamamoto, T. Morikawa, T. Kajino, M. Sakano, T. Sekito, S. Matsumoto, H. Hirata, Catal. Today, 303 (2018) 296-304. Highly selective photocatalytic reduction of carbon dioxide with water over silver-loaded calcium titanate, A. Anzai, N. Fukuo, A. Yamamoto, H. Yoshida, Catal. Commun., 100 (2017) 134-138. フラックス法により調製したチタン酸カルシウム光触媒の構造と二酸化炭素の光還元活性, 安齋 亮彦・山本 旭・吉田 寿雄, 第121回触媒討論会, 2018.03.22. カチオンドープチタン酸カルシウム光触媒による二酸化炭素還元反応, 清弘 泰三・安齋 亮彦・山本 旭・吉田 寿雄, 日本化学会 第98春季年会, 2018.03.20. 二酸化炭素光還元 反応におけるチタン酸カルシウム光触媒の構造と活性, 安齋 亮彦・山本 旭・吉田 寿雄, 第120回触媒討論会, 2017.09.13. Highly selective photocatalytic reduction of carbon dioxide with water over silver-modified calcium titanate, A. Anzai, N. Fukuo, A. Yamamoto, H. Yoshida, EUROPACAT2017, 2017.08.27-08.31, Florence.			
成 果 の 概 要	別紙参照			
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円		
	使用した助成金額	1,000,000 円		
	返納すべき助成金額	0 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		旅 費	681,670円	
物品費・消耗品		260,580円		
	学 会 参 加 費	57,750円		
当財団の助成に ついて	大変に助かりました。ありがとうございました。			

二酸化炭素の水による高効率還元反応のための可視光応答高品質微結晶光触媒の開発

太陽光と光触媒と水を使って、二酸化炭素を有用な化合物に変換する光触媒反応の開発は、今後の資源・エネルギー問題の解決に貢献してゆくうえで重要な課題である。多くの光触媒は、太陽光のうちのほんの一部である紫外光しか利用できないので、高効率を目指すには太陽光の主成分である可視光を利用できるような光触媒の開発が必要となる。

本研究では、当研究室で見出した二酸化炭素を比較的高効率で一酸化炭素に変換できるチタン酸カルシウム光触媒(図1)¹⁾の可視光化とさらなる高活性化を目指し、異元素をドーピングすることで可視光応答化と高活性化を試みた。

試料はドーパントとなる酸化物(M_2O_3)と $CaCO_3$ と TiO_2 から固相反応法を用いてチタン酸カルシウム微結晶を調製し、銀を光析出法により添加した。これらを $Ag/CaTiO_3:M(x)$ としめす(x はドーピング率 mol%)。光触媒反応は、内部照射型光化学反応装置を用いて CO_2 をバブリングにより導入しながら行った。

はじめに試料の可視光化が期待される希土類元素をドーピングした。可視光化には成功したが、光触媒活性はむしろ低下してしまった。次に典型金属をドーピングした $Ag/CaTiO_3:Al$ 触媒の紫外可視吸収スペクトルを図2に示す。チタン酸カルシウムを調製した際にしばしば生じる酸素欠陥構造に起因するわずかな可視光吸収は、Al を少量(1 mol%)添加すると減少したが、添加率を上げるとやや増加した(3-10 mol%)。可視光化は顕著ではないが、光触媒活性を評価してみた。

これらの $Ag/CaTiO_3:Al$ 触媒を光触媒反応に用いた場合の生成物生成速度を図3に示す。ここで固相反応法で調製した未ドーピングの $Ag/CaTiO_3$ 光触媒は、図1で用いた融剤法で調製した高品質微結晶 $Ag/CaTiO_3$ 光触媒よりも、活性選択性は低かった。しかし、Al をドーピングすると、一酸化炭素の生成速度は向上し、 $Ag/CaTiO_3:Al(5mol\%)$ 触媒は未ドーピングのものに比べて2倍の活性を示した。還元生成物における一酸化炭素の選択率も80%まで向上することが分かった。

さらにAlの他にも同じく3価のカチオンであるGaやYでも検討したところ、同様の結果が得られた。

以上のように、本年度は3価のカチオンの活性向上効果が見出されたので、この知見を活かして今後も光触媒設計を進めたい。

1) A. Anzai, N. Fukuo, A. Yamamoto, H. Yoshida, *Catal. Commun.*, **2017**, *100*, 134–138.

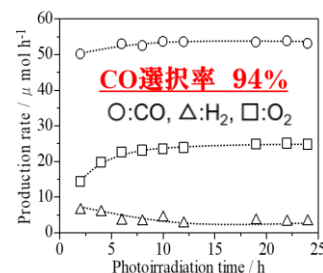


図1 $Ag/CaTiO_3$ 光触媒による CO_2 の還元反応

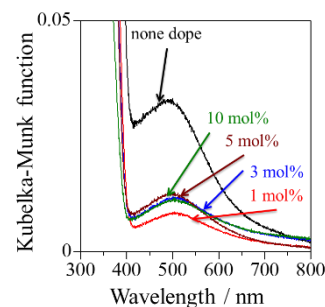


図2 $CaTiO_3:Al$ 光触媒の紫外可視吸収スペクトル

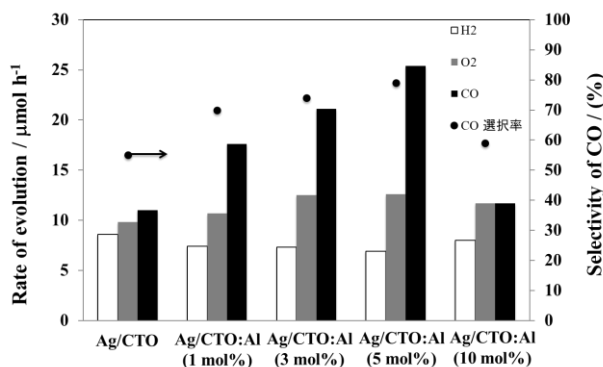


図3 $CaTiO_3:Al$ 光触媒による二酸化炭素還元反応における生成物生成速度と、還元生成物における CO 選択率