

## Pd-Ru 複合助触媒を担持した NaTaO<sub>3</sub>:Sr 光触媒を用いた水を電子源とする CO<sub>2</sub> 還元における CH<sub>4</sub> 生成の高活性化

(東理大理<sup>1</sup>・東理大総研カーボンバリュー<sup>2</sup>) ○八木橋 克<sup>1</sup>・山口 友一<sup>1,2</sup>・工藤 昭彦<sup>1,2</sup>

Efficient Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to CH<sub>4</sub> Using Water as an Electron Donor over a Pd-Ru Cocatalyst-loaded NaTaO<sub>3</sub>:Sr Photocatalyst (<sup>1</sup>*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, <sup>2</sup>*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Suguru Yagihashi,<sup>1</sup> Yuichi Yamaguchi,<sup>1,2</sup> Akihiko Kudo<sup>1,2</sup>

Recently, we have found that a Pd-Ru cocatalyst-loaded Sr-doped NaTaO<sub>3</sub> (NaTaO<sub>3</sub>:Sr) photocatalyst evolves CH<sub>4</sub> as an 8-electron reductant using water as an electron donor by photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction.<sup>1)</sup> Here, it is required to investigate the reaction condition to improve CH<sub>4</sub> formation activity and clarify the mechanism of CH<sub>4</sub> formation. In the present study, we investigated the effect of CO<sub>2</sub> partial pressure on the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over a Pd-Ru/NaTaO<sub>3</sub>:Sr photocatalyst.

We performed the photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over a Pd-Ru/NaTaO<sub>3</sub>:Sr photocatalyst under the various CO<sub>2</sub> partial pressures (3, 17, 33, 67, 100%, total 1 atm, Ar balance). The photocatalytic activity of CO<sub>2</sub> reduction for CH<sub>4</sub> gradually decreased during light irradiation under 33-100% CO<sub>2</sub> partial pressure. On the other hand, the stabler CH<sub>4</sub> formation and high CH<sub>4</sub> formation activity were observed under 17% CO<sub>2</sub> pressure. The selectivity for CH<sub>4</sub> formation was more than 10% under 17-100% CO<sub>2</sub> pressure. Although the e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> ratio was more than 1 during light irradiation, it became almost unity after turning off the light, evolving a large amount of O<sub>2</sub>. In conclusion, efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to CH<sub>4</sub> under low partial CO<sub>2</sub> pressure over Pd-Ru/NaTaO<sub>3</sub>:Sr has been achieved.

**Keywords :** CO<sub>2</sub> reduction; CH<sub>4</sub> formation; Pd-Ru dual cocatalyst; Metal oxide; Photocatalyst

近年、当研究室では、Pd-Ru 助触媒を担持した Sr ドープ NaTaO<sub>3</sub>(Pd-Ru/NaTaO<sub>3</sub>:Sr) 光触媒が水を電子源とした CO<sub>2</sub> 還元によって 8 電子還元体である CH<sub>4</sub> を生成することを見いだした<sup>1)</sup>。ここで本反応の詳細な反応条件を調べることは、高活性化および CH<sub>4</sub> 生成メカニズム解明のために重要である。そこで本研究では、種々の CO<sub>2</sub> 分圧下における Pd-Ru/NaTaO<sub>3</sub>:Sr 光触媒を用いた CO<sub>2</sub> 還元を行った。

種々の CO<sub>2</sub> 分圧下 (3, 17, 33, 67, 100%, 全圧 1 atm, Ar バランス) における Pd-Ru/NaTaO<sub>3</sub>:Sr 光触媒を用いた CO<sub>2</sub> 還元を行ったところ、33-100% の CO<sub>2</sub> 分圧下で光触媒反応時間と共に CH<sub>4</sub> 生成に失活がみられたが、17% の CO<sub>2</sub> 分圧下のときに比較的高活性かつ安定的に CH<sub>4</sub> が生成した。また、17-100% の CO<sub>2</sub> 分圧下において、10% 以上の CH<sub>4</sub> 生成選択率が得られた。いずれの CO<sub>2</sub> 分圧下においても光照射時には電子-正孔比が 1 を上回ったが、光消灯後に酸素の生成が見られ、最終的な電子-正孔比は 1 に近づいた。以上より、CO<sub>2</sub> 分圧を低くすることで、Pd-Ru/NaTaO<sub>3</sub>:Sr 光触媒を用いた水を電子源とした CO<sub>2</sub> 還元における高活性かつ安定な CH<sub>4</sub> 生成を達成した。

1) 八木橋, 吉野, 山口, 工藤, 日本化学会第 102 春季年会, B304-4pm-07 (2022).