

液中プラズマを用いた C_3N_4 の表面改質および RuRu 超分子光触媒と複合化した光触媒における CO_2 還元反応の耐久性向上

Surface modification of C_3N_4 by solution plasma and durability improvement of photocatalytic CO_2 reduction in hybrid with RuRu supramolecular photocatalyst

東工大理¹, 高エネ研², 豊田工大³, 東大院新領域⁴ ◯榊原 教貴¹, 静野 充彦¹, 金澤 知器², 加藤 康作³, 山方 啓³, 野澤 俊介², 伊藤 剛仁⁴, 寺嶋 和夫⁴, 前田 和彦¹, 石谷 治¹
Tokyo Tech.¹, KEK², TTI³, UTokyo⁴ ◯Noritaka Sakakibara¹, Mitsuhiro Shizuno¹, Tomoki Kanazawa², Kosaku Kato³, Akira Yamakata³, Shunsuke Nozawa², Tsuyohito Ito⁴, Kazuo Terashima⁴, Kazuhiko Maeda¹, Osamu Ishitani¹

E-mail: Sakakibara.n.ab@m.titech.ac.jp

【背景・目的】持続可能なエネルギー資源の利用に向けて、光触媒を用いた CO_2 の有用物質への変換技術は大変有望である。特に我々のグループでは、半導体と超分子光触媒から成る複合型光触媒を開発し、可視光を有効利用しながらの高性能な CO_2 還元反応を実現してきた[1]。光触媒 CO_2 還元反応の駆動には半導体から超分子光触媒への電子移動を伴うため、両者界面の制御が光触媒性能に直結すると考えられる。しかし、複合型光触媒において積極的に界面を制御した例は数例に留まる[2]。本研究では新たな界面制御手法として、有機半導体であるグラファイト状窒化炭素 (C_3N_4) への液中プラズマ表面改質[3]を検討した。これにより C_3N_4 のルテニウム-ルテニウム超分子光触媒 (RuRu) との親和性の向上を狙い、両者を複合化した光触媒における CO_2 還元反応 (Fig. 1) [4]の性能向上を目指した。

【実験方法】既報[3]に従い、1wt%の C_3N_4 粉末を懸濁させたヒドロキノン溶液中で液中プラズマを生成し C_3N_4 の表面改質を行った。銀ナノ粒子を含浸担持後、アセトニトリル中で RuRu を C_3N_4 上に固定化し、得られた複合型光触媒を CO_2 で飽和させた N,N' -ジメチルアセトアミド (DMA) / トリエタノールアミン (TEOA) 中に懸濁させ可視光 (>400 nm) を照射することで CO_2 還元反応を駆動した。

【結果】プラズマ表面改質 C_3N_4 において、X線回折法 (XRD) や拡散反射スペクトル (DRS) 等によりバルク構造の維持が確認された一方、X線光電子分光法 (XPS) および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、 C_3N_4 表面への酸素官能基に富む sp^2 構造を持つカーボン層の均一な堆積が示唆された。すなわち、液中プラズマによる表面選択的な C_3N_4 の改質が実現された。さらに、RuRu を固定化した C_3N_4 による CO_2 還元反応において、プラズマ表面改質 C_3N_4 を用いることでギ酸 (HCOOH) 生成の耐久性が約 3 倍向上した。本結果は、液中プラズマによる複合型光触媒の界面制御の有用性を示しており、液中プラズマの新応用としてさらなる発展が期待できる。

[1] A. Nakada, O. Ishitani, K. Maeda et al., *Acc. Mater. Res.* **2**, 458 (2021).

[2] K. Wada et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 23869 (2017).

[3] N. Sakakibara et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 10468 (2021).

[4] R. Kuriki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 5159 (2016).

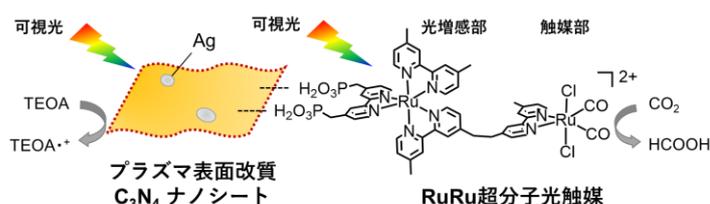


Fig. 1 Illustration of visible light driven CO_2 reduction by the hybrid photocatalytic system consisted of C_3N_4 and RuRu.