

氏名	依田 将臣
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工農博甲第145号
学位授与年月日	令和6年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	工学専攻 エネルギー物質科学コース
学位論文題目	Z-scheme Photocatalysts for Realization of Artificial Photosynthesis (人工光合成にむけた Z スキーム光触媒)
論文審査委員	主査 教授 入江 寛 教授 宮武 健治 准教授 高嶋 敏宏 准教授 新森 英之 特任教授 飯山 明裕 客員教授 柳田 真利

学位論文内容の要旨

人工光合成とは光触媒による光と水、二酸化炭素（ CO_2 ）から様々な有用化学物質を生成する反応である。半永久的なエネルギー資源である太陽光を有用化学物質に変換することができるため、エネルギー問題の解決策として実用化が望まれている。広義には CO_2 が存在しない場合、すなわち水分解による水素（ H_2 ）生成も人工光合成に含まれる。光励起により生成した正孔は水を酸化し、プロトン（ H^+ ）および電子源となる。光励起電子は、 CO_2 非存在下では H^+ を還元し H_2 生成（水分解）、 CO_2 存在下では H^+ だけでなく CO_2 を還元するため、それら反応の競合が生じる。また CO_2 の還元生成物として一酸化炭素（ CO ）やギ酸（ HCOOH ）、メタン（ CH_4 ）などがある。 CO_2 から目的とする CO_2 還元生成物を選択的に生成するためには還元反応の制御が必要であり、助触媒担持による還元反応制御の研究が電気化学電極反応として精力的に行われている。

当研究室では水素発生用光触媒（ ZnRh_2O_4 ）と酸素発生用光触媒（ $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ）の間に金属導電層として金（ Au ）や銀（ Ag ）を挿入した Z スキーム光触媒を用いて可視光全域で純水を分解できることを報告している。本研究では太陽光を有効に利用することができるこれ

らの可視光応答 Z スキーム光触媒を使い、その水分解活性向上、CO₂還元を実現させることで将来的な光触媒による人工光合成技術の実用化を目指した。

まず、Au 導電層 Z スキーム光触媒 (Bi₄V₂O₁₁/Au/ZnRh₂O₄/Au) を使用し、Bi₄V₂O₁₁, Au, ZnRh₂O₄ 混合比の最適化を行った。ここでは市販の Au (Au_{com}) を用いた。試料作製は既に当研究室で報告している作製法に従って作製した。その結果、Bi₄V₂O₁₁/Au_{com}/ZnRh₂O₄/Au_{com} の混合比の最適値は Bi₄V₂O₁₁: Au_{com}: ZnRh₂O₄= 0.2: 0.15: 1 mol であると判明した。

次に、導電層および H₂ 発生助触媒として機能する Au の微細化による水分解活性向上を目指した。ここでは、イオン液体中に Au をスパッタリングすることで微細化した Au (Au_{sp}) を使用した。Au_{sp} に期待される効果は、微細化することで Au の粒子数と表面積が増加し、導電層として Au が効率よく挿入されることにより ZnRh₂O₄ と Bi₄V₂O₁₁ の結合をより強化し、光触媒間の電荷移動を促進することである。また H₂ 発生助触媒として存在する Au が表面に広く分布することで助触媒として活性が向上することが考えられた。Au の微細化の検討では先の結果を参考に Bi₄V₂O₁₁: ZnRh₂O₄= 0.2: 1 mol の比率で Au_{sp} の比を変更した。Au_{sp} はイオン液体へのスパッタリングにより作製後、窒素雰囲気下で加熱攪拌することで ZnRh₂O₄ へ担持、イオン液体の除去、さらに焼成を行った (Au_{sp}/ZnRh₂O₄)。得られた試料はその後、Bi₄V₂O₁₁ と混合、焼成することにより Bi₄V₂O₁₁/Au_{sp}/ZnRh₂O₄/Au_{sp} を作製した。TEM 観察より粒径を確認したところイオン液体中の Au_{sp} 粒径 2.3 nm から Bi₄V₂O₁₁/Au_{sp}/ZnRh₂O₄/Au_{sp} 中の Au_{sp} 粒径 42 nm と増加した一方で、ZnRh₂O₄ 上に広く分散していることが確認された。また Bi₄V₂O₁₁/Au_{sp}/ZnRh₂O₄/Au_{sp} において赤色光照射での純水の完全分解が達成されたことから Au_{sp} が導電層として機能することが確認され、その活性は実験条件下で担持できる最大量まで増加した。

CO₂還元では CO₂還元選択性を高めるために銅 (Cu) を担持させた Ag 導電層 Z スキーム光触媒 (Bi₄V₂O₁₁/Ag/ZnRh₂O₄/Cu) を使用した。この光触媒を選んだ理由としては、Cu は CO₂を CH₄に還元できることが電気化学評価から知られているため、Cu のみを CO₂還元助触媒として担持すべく、その作製過程から ZnRh₂O₄ 上に助触媒が付いていない Bi₄V₂O₁₁/Ag/ZnRh₂O₄ を母体光触媒として選択した。

Bi₄V₂O₁₁/Ag/ZnRh₂O₄は Ag₂O の溶解温度以上で Bi₄V₂O₁₁ および ZnRh₂O₄ と同時に焼成し、表面の余剰 Ag を硝酸処理することで作製した。Cu 担持では ZnRh₂O₄ だけが励起できる波長の光源を用いた光析出法により ZnRh₂O₄ 上に選択的に担持させた。Cu は X 線光電子分光法やオージェ電子分光法によって、再表面は酸化され CuO であるものの内部に行くにつれて Cu となることが明らかとなった。また走査型透過電子顕微鏡による元素分析 (STEM-EDS) により Ag が 2 つの光触媒間の導電層として存在し、Cu は ZnRh₂O₄ 上への

み存在することが確認された。

ガス質量分析を用いた波長 700 nm の単色赤色光照射下での $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Ag}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ による CO_2 還元活性評価を行った。 O_2 および CH_4 の発生が認められ、 CO は発生しなかった。 O_2 発生は誘導期に違いはあるものの水分解と CO_2 還元でほぼ同様であった。一方で CO の発生は認められなかった。ここには示さないが $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Ag}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ では CH_4 の発生は認められず、 CO のわずかな発生が認められた。以上により $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Ag}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ では水を H^+ 源および電子源に CO_2 を CO ではなく CH_4 まで還元できることが明らかとなった。一方で H_2 は多量に発生していると想定され、プロトン (H^+) および CO_2 の還元の選択性を向上する必要がある。

今後の展望としては $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Au}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Au}$ の現時点での活性はこれまでの研究で考察された活性増加のプロセスを経た場合、現在行っている他の研究成果を活用することで活性をあと 5 倍程まで活性を向上させることができれば、実用化の目標値は達成可能である。 CO_2 還元の選択性を高めるための方策としてイオン液体中にスパッタリングして作製した金属微粒子を CO_2 還元助触媒として利用することが考えられる。また H^+ 源である水が過剰である液相での CO_2 還元から気相に変えることでより多くの CO_2 還元生成物を得られると考えている。

論文審査結果の要旨

本論文では、すでに研究室で見出していた酸素 (O_2) 発生光触媒であるバナジン酸ビスマス ($\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) と水素 (H_2) 発生光触媒であるロジウム酸亜鉛 (ZnRh_2O_4) を導電層である金 (Au) もしくは銀 (Ag) を介して接合した可視光全域に応答し、純水を完全分解できる全固体型二光子励起水分解光触媒 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Au}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Au}$ および $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Ag}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ を取り上げた。これらを用い、①構成材料である $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, ZnRh_2O_4 , Au の最適比率を定めること、② Au ナノ粒子化による水分解活性の向上、③ $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Ag}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ の ZnRh_2O_4 上へ銅 (Cu) 助触媒を選択的に担持することによる二酸化炭素 (CO_2) 還元活性を評価した。

第 1 章では、光触媒による人工光合成の背景、および当研究室における全固体型二光子励起水分解光触媒 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Au}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Au}$ および $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Ag}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ 研究開始の動機付け、研究発展の経緯を述べた。そして本研究の目的を述べた。

第 2 章では、まず市販の Au 粒子を用いた $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Au}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Au}$ における $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, ZnRh_2O_4 , Au の最適配合比を求めた結果、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Au}_{\text{com}} = 0.2/1/0.15$ (mol 比) にお

いて最も水分解活性が高くなり、その外部量子効率 (AQE) は 700 nm の単色光照射のもと 0.043% であった。一方で、Au の粒径は ZnRh_2O_4 と同程度 (約 100–300 nm) で $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ と ZnRh_2O_4 の間に導電層として効率よく接合されていない課題に対し、導電層に用いる Au 粒子の微細化を行うことにより Au の表面積の増大および同量での粒子数の増加から Au を導電層とした接合の効率化および微細な Au を表面に均一に分布担持することで助触媒として有効に機能し、水分解活性が向上すると考えて研究を進めた。

第 3 章では、 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Ag}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ の ZnRh_2O_4 上へ Cu 助触媒を選択的に担持した $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Ag}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ の CO_2 還元を検討した。 CO_2 還元により O_2 およびメタン (CH_4) の発生が認められ、一酸化炭素 (CO) は発生しなかった。 O_2 発生は水分解と CO_2 還元ではほぼ同等であった。また、 CH_4 の発生が確認できた一方で CO の発生は認められなかった。 $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Ag}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ では CH_4 の発生は認められず、 CO のわずかな発生が認められた。以上により $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{Ag}/\text{ZnRh}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ では水を電子源に CO_2 を CO ではなく CH_4 まで還元できることが明らかとなった。すなわち、人工光合成反応を赤色光のもとで、すなわち可視光全域で進行させることに成功した。一方で H_2 は多量に発生していると想定され、プロトン (H^+) および CO_2 の還元の選択性を向上すべきことを課題として挙げた。

第 4 章では、本研究の社会的意義・事業性について検討した。また、第 5 章では、本研究の意義を述べ、総括を行っている。

以上、本博士論文の内容は山梨大学大学院グリーンエネルギー変換工学特別教育プログラムの博士論文としてふさわしいものであると判断できる。また、論文内容は、材料化学、化学物理に関する国際学術誌の筆頭著者としてすでに 2 報の論文誌に掲載されており、また、本研究に関わる内容の共著論文として 5 報、論文誌に掲載されている。さらに国内外学会において 3 件発表しており (英語での口頭発表を含む)、プレゼンテーション資料作成、発表能力も高く評価できる。

以上の結果、依田氏は、博士の学位取得にふさわしい能力があると判断し、審査員全員の合意のもと合格と判定した。