

氏名（本籍）	^{たか} ^{やま} ^{とも} ^{あき} 高山大鑑（秋田県）
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	甲第1080号
学位授与の日付	平成27年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Development of Photocatalytic and Photoelectrochemical Systems using Metal Oxides with Tungsten Bronze Structure and Metal Sulfide for CO₂ Reduction and Water Splitting (CO₂還元および水分解のためのタングステンブロンズ構造を持つ金属酸化物および金属硫化物を用いた光触媒および光電気化学系の開発)

論文審査委員	(主査) 教授 工藤 昭彦
	教授 荒川 裕則 教授 築山 光一
	教授 山田 康洋 准教授 根岸 雄一

論文内容の要旨

現代社会を維持するためには、エネルギーや化成品を製造するための中核資源を保持し続ける必要がある。しかし、現在の中核資源である化石燃料は、地殻に埋蔵された資源であるため有限である。さらに、化石燃料を消費する過程で、地球温暖化の原因の一つとして考えられている CO₂ が生じてしまう。したがって、枯渇の心配がないクリーンエネルギーの開発および工業生産過程で生じる CO₂ の削減・資源化技術の開発が重要である。その方法として、光触媒を用いた水分解および CO₂ 還元反応が挙げられる。

光触媒は、光エネルギーを吸収して生じた励起電子と正孔によって種々の化学反応を触媒的に進行させることができる。光生成した励起電子は、水および CO₂ を還元して水素や種々の CO₂ 還元生成物を生じる。一方、光生成した正孔は、水を酸化して酸素を生じる。したがって、水を電子源とするこれら光触媒反応は、環境を汚染する心配がないクリーンな反応であるため、光エネルギーとして太陽光を利用することができれば、無尽蔵に存在する水・太陽エネルギーを利用した次世代の水素製造および CO₂ 資源化技術になりうる。

最近、太陽光で駆動する水分解用光触媒および CO₂ 還元用光電気化学システムが開発された。しかし、それらの効率は十分ではないため、さらなる高効率化が必要である。それらの高効率化のための設計指針を得る重要な知見として、新規光触媒の開発によるライブラリーの構築および反応機構の解明が挙げられる。特に、水を電子源とした CO₂ 還元反応に活性を示す光触媒は少ないため、新規開発が望まれる。本論文では、タングステンブロンズ構造を有する金属酸化物に着目し、新規開発および反応メカニズムの考察を行った。タングステンブロンズ構造は、多種の金属イオンを置換できるフレキシブルな結晶構造であり、様々な組成を比較的自由に作り分けることができる。さらに、結晶構造に異方性を有するため、結晶構造が与える結晶成長過程および光触媒特性への影響を調べることができると期待される。得られた光触媒の粒子状態は、粉末 X 線回折、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡を用いて解析した。また、それらのエネルギー状態は、拡散反射スペクトル、発光スペクトル測定を行うことで調査した。さらにそれらの反応特性は、種々の助触媒を用いた光触媒反応によって調べた。これらキャラクターゼーション結果を基に、結晶構造および粒子状態に対する光触媒特性（水分解反応および CO₂ 還元反応）との相関を考察した。また、可視光照射下における CO₂ 還元反応のための金属硫化物光カソードの開発を行った。Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光触媒は、可視光に反応する p 型半導体であるため、CO₂ 還元反応のための光カソードとして用いることができると期待される。そこで、Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光電極に対して種々の表面修飾を行うことで、可視光照射下において CO₂ を還元できる新規光カソード開発を試みた。

本論文は全 5 章で構成されている。第 1 章「序論」では、前半に光触媒を用いた水分解および CO₂ 還元反応の意義について述べ、後半に水分解および CO₂ 還元反応のために開発された光触媒ライブラリーを紹介した。最後に、これら背景を基に立てた本研究の目的を示した。

第 2 章「固相法および錯体重合法で調製したタングステンブロンズ構造を有する新規 KCaSrTa₅O₁₅ 光触媒の開発」では、前半に新規 KCaSrTa₅O₁₅ 光触媒の開発、後半に種々のキャラクターゼーションに基づいた反応メカニズムの考察を行った。固相法で調製したタングステンブロンズ構造を有する KCaSrTa₅O₁₅ は、助触媒未担持でも水分解活性を示した。その活性は NiO 助触媒を担持することで向上し、そのときの見かけの量子収率 (at 254 nm) は 2.3% であった。この新規光触媒を用いた CO₂ 還元反応を検討した。種々の助触媒を担持した結果、Ag が CO₂ 還元反応に活性を示し CO を生成する助触媒であることがわかった。このとき得られた H₂、CO および O₂ の生成量が化学量論的であり、Ag 助触媒に対する CO 生成に消費された電子量から見積もったターンオーバー数が 1 を超えることを確認した。また、Ag/KCaSrTa₅O₁₅ 光触媒を用いた ¹³CO₂ 還元反応において、¹³CO のみが検出されたことから、本反応で生成した CO は CO₂ の還元生成物であることが確認された。これらの結果は、Ag 助触媒を担持した KCaSrTa₅O₁₅ 光触媒が水を電子源に用いて光触媒的に CO₂ を還元していることを示している。

この KCaSrTa₅O₁₅ 光触媒は、固相法で調製した多結晶体とは異なり、錯体重合法で調製することでナノロッド状粒子として得られた。走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いて、このナノロッド粒子を観察した。その結果、タングステンブロンズ構造の c 軸方向に結晶成長した単結晶であることがわかった。Tb をドーブしたこの単結晶は、ホスト励起させることで Tb³⁺ 特有の ⁵D₄ → ⁷F₆ および ⁵D₄ → ⁷F₅ に帰属される鮮やかな緑色発光を呈した。一方、固相法で調製した Tb をドーブした多結晶体は、ほとんど発光しなかった。これは、単結晶ナノロッドのバルク内の方が、光生成したキャリアの移動がスムーズであることを示している。つまり、ナノロッド単結晶のバルクには、再結合中心として働く欠陥や界面が少ないことを示している。このナノロッド単結晶 KCaSrTa₅O₁₅ 光触媒は、NiO 助触媒を担持すること

で比較的高い水分解活性を示した。その見かけの量子収率 (at 254 nm) は、6.6%であり、固相法で調製した多結晶体のそれよりも 2.9 倍高かった。これは、Tb を用いた発光プローブで明らかのように、錯体重合法で調製したナノロッド単結晶の方が、そのバルク内に光生成したキャリアの移動がスムーズであるため、活性点に到達できるキャリアの数が多いからである。Ag 助触媒を担持したナノロッド単結晶光触媒は、水を電子源とした CO₂ 還元反応に活性を示し、化学量論的な CO を生成した。この反応は、反応溶液に NaHCO₃ を添加することで飛躍的に促進された。得られた還元生成物から見積もった CO 生成性選択率は、約 90%であった。これは、溶液中の HCO₃⁻ が CO₂ に遊離することによって、活性点への反応基質の供給がスムーズになったためだと考えられる。反応後の光触媒は Ag の表面プラズモン吸収を呈していたことから、Ag 助触媒は金属微粒子であることがわかった。一方、NiO 助触媒を用いたときには、このような NaHCO₃ 添加効果は見受けられなかった。つまり、CO₂ 還元活性点である Ag 助触媒表面へのスムーズな反応基質の供給によって、CO 生成活性が向上することがわかった。このように、高効率な光触媒反応を達成するためには、光生成したキャリアが効率よく反応活性点に移動できる良質なバルク的设计および反応活性点への反応基質供給の促進が重要であることが実証された。

第 3 章「タングステンブロンズ類似構造を有するナノロッド状 K₃Ta₃Si₂O₁₃ 光触媒の開発」では、同一結晶構造を有する材料を用いて、その結晶構造の歪みの違いが与える結晶成長過程および光触媒活性への影響を考察した。タングステンブロンズ類似構造を有している K₃Ta₃Si₂O₁₃ および Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ 光触媒はフラックス法で調製した。それぞれのバンドギャップは 4.2 および 4.3 eV であった。一般的に、ペロブスカイト構造の O-Ta-O の結合角度が小さくなることで生じる結晶骨格に歪みによって、エネルギーの局在化が起こる。その結果、バンドギャップは、結晶骨格が歪むにつれて大きくなる。K₃Ta₃Si₂O₁₃ 光触媒よりも Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ 光触媒の方が、c 軸方向の結晶骨格の歪みが大きい。つまり、本結晶構造においても、結晶骨格の歪みがバンドギャップに影響を与えることがわかった。さらに、この歪み度合いの違いは、それぞれの粒子成長および水分解活性にも影響を与えた。c 軸方向の歪みが小さい K₃Ta₃Si₂O₁₃ 光触媒はナノロッド状粒子であったのに対し、その歪みが大きい Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ 光触媒はブロック状粒子だった。これは、結晶構造が大きく歪むことによって c 軸方向の結晶成長が妨げられた結果だと考えられる。NiO 助触媒を担持した K₃Ta₃Si₂O₁₃ および Ba₃Ta₆Si₄O₂₆ 光触媒を用いた水分解反応に対する見かけの量子収率 (at 254 nm) は、それぞれ 2.4 および 0.2%であった。この結果は、タングステンブロンズ類似構造においても、結晶構造が歪むことによって光生成したキャリアのモビリティが低下することを示唆している。以上のように、タングステンブロンズ類似構造の結晶骨格の歪みと結晶成長および光触媒活性の相関を導くことに成功した。

第 4 章「Ag/ZnS/Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光カソードを用いた可視光照射下における水を電子源として利用した CO₂ 還元反応」では、p 型半導体である Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光触媒を光カソードに用いた水を電子源とする CO₂ 還元用光電気化学セルの構築を試みた。Cu_{0.8}Ag_{0.2}GaS₂ 光電極は、可視光照射下における CO₂ 還元反応に活性を示し CO を生成した。このカソード光電流および CO 生成に対するファラデー効率は、光電極表面に ZnS を修飾することで向上した。これは、光電極表面に p-n 接合が形成されることによって電荷分離能が促進されたこと、および ZnS が CO 生成の活性点として機能したためだと考えられる。そこで、優れた CO₂ 還元活性点である Ag 助触媒の担持を行った。その結果、カソード光電流および CO 生成に対する部分電流密度が飛躍的に向上した。これは、本電極反応においても Ag 助触媒が優れた CO₂ 還元活性点として機能したためだと考えられる。さらに、この光カソードと優れた光アノードである CoO/BiVO₄ 光

電極と短絡的に組み合わせた光電気化学セルは、外部バイアスを印加しない条件下において、疑似太陽光照射下における水を電子源とした CO_2 還元反応に活性を示した。このように、可視光に応答する CO_2 還元用新規 $\text{Ag}/\text{ZnS}/\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{GaS}_2$ 光カソードを開発することで、水を電子源とした CO_2 還元反応による太陽エネルギー変換が可能な光電気化学セルを構築することに成功した。

第5章「総括」では、各章で得られた成果から本研究を総括し、今後の展望について述べた。

論文審査の結果の要旨

近年、化石燃料の代替エネルギーとして水素が注目されている。水素は、燃やしても水しか排出しないため、クリーンなエネルギー源である。しかし、現在の主な水素製造方法である水蒸気改質法は、化石燃料を利用するだけでなく、その過程で大量の CO_2 を副生してしまう。このような背景から、枯渇の心配がない太陽エネルギーを利用した水素製造および CO_2 の削減・資源化技術の開発が望まれている。その方法の一つとして、光触媒を用いた水分解および CO_2 還元反応が挙げられる。

光触媒の性能は、バルクおよび表面活性点の質によって決定される。したがって、高活性な光触媒を開発するためには、新規材料開発によるライブラリーの構築および基礎研究における反応機構の解明などの知見の蓄積が重要である。本論文では、タングステンブロンズ構造を有する金属酸化物に着目し、新規開発および反応メカニズムの考察を行っている。また、可視光照射下における CO_2 還元反応のための新規金属硫化物光カソードの開発を行っている。

本論文は全5章で構成されている。第1章「序論」では、前半に光触媒を用いた水分解および CO_2 還元反応の意義について述べ、後半に水分解および CO_2 還元反応のために開発された光触媒ライブラリーを紹介している。第1章の最後に、これら背景を基に立てた本研究の目的を示している。

第2章では、Ta を構成元素に含む新規金属酸化物光触媒として、タングステンブロンズ構造を有する $\text{KCaSrTa}_5\text{O}_{15}$ 光触媒を開発している。固相法で調製したこの光触媒は、NiO 助触媒を担持することで、比較的高い水分解活性を示す。このときの見かけの量子収率は、2.3% (at 254 nm) に達した。また、この光触媒は、Ag 助触媒を担持することで水を電子源とした CO_2 還元反応に活性を示し、その還元生成物として CO を生成する。さらに、ゾルゲル法の一つである錯体重合法を用いることで、 $\text{KCaSrTa}_5\text{O}_{15}$ 光触媒を単結晶ナノロッド化させることに成功している。このナノロッド光触媒は、固相法で調製した $\text{KCaSrTa}_5\text{O}_{15}$ 光触媒よりも高い水分解および CO_2 還元活性を示す。ナノロッド光触媒を用いた水分解における見かけの量子収率は、6.6% (at 254 nm) に達した。Tb を用いた発光プローブによって、単結晶ナノロッド光触媒の方が、光生成したキャリ

アが効率よく表面活性点に到達できることを明らかにしている。このように、水分解および CO_2 還元反応に活性な新規 $\text{KCaSrTa}_5\text{O}_{15}$ 光触媒の開発に成功している。さらに、水分解活性だけでなく CO_2 還元活性の向上の手法として、高結晶微粒子化が有効であることを実証している。

第3章では、フラックス法で調製した同一結晶構造を有する光触媒を用いて、結晶構造の歪みが、結晶成長および光触媒活性に与える影響を考察している。c軸方向の歪みが小さい $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 光触媒はナノロッド状粒子であったのに対し、その歪みが大きい $\text{Ba}_3\text{Ta}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ 光触媒はブロック状粒子であった。これは、結晶構造が大きく歪むことによって、c軸方向の結晶成長が妨げられた結果だと結論している。NiO 助触媒を担持した $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$ および $\text{Ba}_3\text{Ta}_6\text{Si}_4\text{O}_{26}$ 光触媒を用いた水分解反応に対する見かけの量子収率 (at 254 nm) は、それぞれ 2.4 および 0.2% に達した。この結果は、結晶構造が歪むことによって光生成したキャリアのモビリティが低下することを示唆している。以上のように、タングステンブロンズ類似構造の結晶骨格の歪みが結晶成長および光触媒活性に対して与える影響に関する知見を得ている。

第4章では、水を電子源とする CO_2 還元用光電気化学セルを構築するための新規 $\text{Ag}/\text{ZnS}/\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{GaS}_2$ 光カソードを開発している。 $\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{GaS}_2$ 光カソードは、可視光照射下における CO_2 還元反応に活性を示し CO を生成する。そのカソード光電流および CO 生成に対するファラデー効率が、光カソード表面を ZnS および Ag で共修飾することで向上することを見いだしている。これは、光カソード表面に p-n 接合が形成されることによって電荷分離能が促進されたこと、および Ag が CO 生成の活性点として機能したためであると考察している。さらに、この光カソードと CoO/BiVO_4 光アノードを組み合わせた光電気化学セルは、外部バイアスを印加しない条件下において、疑似太陽光照射下における水を電子源とした CO_2 還元反応に活性を示す。このように、可視光に応答する CO_2 還元用新規 $\text{Ag}/\text{ZnS}/\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{GaS}_2$ 光カソードを開発することで、水を電子源とした CO_2 還元反応によって太陽エネルギー変換可能な光電気化学セルを構築することに成功している。

以上のように、本論文において、水分解および CO_2 還元反応に活性を示すタングステンブロンズ構造を有する単結晶ナノロッド光触媒の開発に成功している。くわえて、 Tb を用いた発光プローブを用いることで、本光触媒のエネルギー移動過程と光触媒活性との相関を見いだしている。また、結晶構造の歪みが結晶成長および光触媒活性へ与える影響を明らかにしている。さらに、 CO_2 還元反応に活性を示す新規金属硫化物光カソードを開発している。その結果、水を電子源とした CO_2 還元反応による太陽エネルギー変換が可能な光電気化学セルを構築することに成功している。本研究により得られた知見は、光触媒を用いた水分解および CO_2 還元反応の研究領域において高く評価されている。さらに、今後の本研究分野の発展に大きく貢献することも期待される。

したがって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認められる。