

称号及び氏名 博士（工学） 西垣 賢一

学位授与の日付 2023年3月31日

論文名 「Development of Nanostructure-Controlled Photocatalysts  
to Promote Reduction of Water and Carbon Dioxide  
(水と二酸化炭素の還元を促進するナノ構造制御した  
光触媒の創製)」

論文審査委員 主査 松岡 雅也  
副査 久本 秀明  
副査 林 晃敏  
副査 堀内 悠

## 論文要旨

持続可能社会の実現に向けて、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換し貯蓄する人工光合成型触媒プロセスの構築が望まれている。特に、光触媒を用いたソーラー水素生成反応や二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）の還元反応に寄せられる期待は大きく、その実現には、可視光に応答する光触媒の設計と、安定な水やCO<sub>2</sub>を有用物質に選択的に変換する触媒活性点の構築が必要不可欠である。

近年、ナノ構造制御を触媒設計に取り入れ光触媒の高機能化を図る試みが進展している。例えば、原子・分子からボトムアップ合成された光触媒材料は、ナノ構造に基づく高い比表面積を示すほか、バルク材料とは異なる表面構造に起因する特異な光触媒反応性を示す。また、トップダウンプロセスにより合成された光触媒ナノ粒子は、量子サイズ効果に基づく高い酸化・還元力を発現する。このように構造制御されたナノ構造体は光触媒材料として重要な位置づけにある。

最近では、ナノ構造を有する結晶性の金属-有機構造体（MOF: Metal-Organic Framework）をボトムアップ合成し、光触媒材料の新しいプラットフォームとする試みが注目されている。MOFでは、その構成要素である架橋性有機配位子と金属酸化物クラスターが

分子レベルで隣接しているため、有機部位に発色団の機能を、クラスター部位に電子アクセプターの機能を分担させることで、これらユニット間の電子移動に基づくユニークな光触媒特性の発現が期待できる。MOF 光触媒上での水からの水素生成反応においては、プロトン還元活性点となるクラスター部位の電子状態が重要となるが、クラスター内に複数の金属成分を導入し、その酸化還元特性を最適化することで、反応速度が向上すると考えられる。また、水素生成反応の高効率化に向けては、クラスターからプロトンへの電子移動を促進する助触媒の開発も重要となる。従来、本反応の助触媒として白金 (Pt) が専ら用いられてきたが、最近では高価な Pt の代替触媒として、遷移金属の硫化物やリン化合物に高い関心が寄せられている。これら Pt 代替触媒をナノ粒子化すると、電子状態が変化するとともに表面配位不飽和サイトが増加し、水素生成活性が著しく向上することが知られている。分子レベルで規定された MOF のナノ細孔空間を触媒合成の場として用い、Pt 代替ナノ粒子を MOF 内にシップインボトル合成する試みは、MOF 光触媒への新たな助触媒担持法として期待できる。このように新規な助触媒の合成と担持技術を開発し、その触媒能を電気化学的に評価することは、MOF 光触媒開発の一翼を担う重要な研究課題と言える。

他方で、バルク材料として利用されてきた光触媒材料をナノ構造化し、活性向上を図る試みへの関心も高まっている。結晶シリコン (Si) は可視光照射下で高い還元力を発現することから、CO<sub>2</sub> の光触媒還元に適した材料であるが、低比表面積のため光触媒として用いた場合の反応速度が小さく、高活性化が望まれる。一方、Si を化学エッチングするトップダウンプロセスで得られる Si ナノワイヤアレイ (SiNW) は、高い比表面積を示すほか、バルク Si には見られない水素終端 Si (Si-H) 基を表面に有することが知られている。この Si-H 基の高い金属還元能を利用し、SiNW 表面に CO<sub>2</sub> 還元能を有する金属ナノ粒子を高分散に固定化できれば、SiNW の高い比表面積と可視光吸収特性を活かした高効率な CO<sub>2</sub> 還元光触媒の構築が可能となると考えられる。

このような背景を踏まえ、本研究では、ナノ構造制御を基盤とする、水および CO<sub>2</sub> 還元反応に有効な新規触媒調製法の開拓を目的として、MOF 光触媒上への水素生成活性点の構築と、SiNW 上への CO<sub>2</sub> 還元活性点の構築を検討するとともに、合成した触媒を、光触媒水素生成反応、電気化学的水素生成反応、および光電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応に応用した。さらに開発したナノ構造体触媒の活性点構造を各種分光法により明らかにし、触媒反応メカニズムについても詳細に検討した。本論文はこれらの成果をまとめたものであり、全 5 章からなる。

第 1 章は、本論文の緒言であり、論文の概要および本研究の目的と内容について述べた。

第 2 章では、チタン (Ti) ドーピングにより電子構造の制御されたジルコニウム (Zr) 酸化物クラスターを有する MOF 光触媒の開発と光触媒水素生成反応への応用について述べた。Zr 系 MOF は高い熱的・化学的安定性を示す一方で、構成要素である Zr 酸化物クラスターの最低非占有分子軌道 (LUMO) の準位が高く、光励起された架橋性有機配位子からの電子注入が困難なため、水からの水素生成光触媒として機能しない。そこで、電子受容能の高い Ti に注目し、TiCl<sub>4</sub> 存在下での水熱合成法により Zr 酸化物クラスターへの Ti ドーピングを試みるとともに、Ti ドーピングが水からの水素生成速度へ及ぼす影響について検討した。その結果、検証した骨格構造が異なる 3 種類の Zr 系 MOF において、Ti ドーピングにより光触媒水素生成活性が著しく向上することを見出した。発光スペクトルおよび電子スピン共鳴 (ESR) 測定の結果、架橋性有機配位子の光吸収により生じた励起電子が水素生成活性部位である Ti/Zr 二元系クラスターに移動することが確認でき、Ti ドーピングによる高効率な電荷分離の実現が光触媒活性の向上につながったものと結論した。また、反応前後の X 線回折 (XRD) 測定より、Zr 系 MOF の高い化学的安定性が Ti ドーピング後においても維持されていることを明らかにした。さらに、Ti/Zr 二元系クラスターを有する MOF に対し、その架橋性有機配位子部位にイリジウム錯体、ルテニウム錯体などの光増感剤を導入することで、可視光照射下においても水素生成活性を示す MOF 光触媒の創製に成功した。

第 3 章では、化学蒸着 (CVD) 法を用いた Zr 系 MOF 細孔内での硫化モリブデン (MoS<sub>2</sub>)

ナノ粒子の構築と電気化学的水素生成反応への応用について述べた。テレフタル酸を架橋性有機配位子とする MOF をモリブデンヘキサカルボニル ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ) により処理すると、テレフタル酸のアレーン部位と  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  が反応し、(arene) $\text{Mo}(\text{CO})_3$  錯体が生成する。この (arene) $\text{Mo}(\text{CO})_3$  錯体と揮発性硫黄化合物との反応を利用し、分子レベルで規定された MOF 細孔空間内における、Pt 代替水素生成触媒としての  $\text{MoS}_2$  ナノ粒子の合成を検討した。具体的には、Zr 系 MOF (UiO-66) 細孔内に (arene) $\text{Mo}(\text{CO})_3$  錯体を構築し、これを硫化ジメチル蒸気と固気相系で反応させることで、Mo 錯体を  $\text{MoS}_2$  へと変換した ( $\text{MoS}_2@$ UiO-66)。得られた  $\text{MoS}_2@$ UiO-66 の電気化学的水素生成活性を測定した結果、 $\text{MoS}_2@$ UiO-66 は、バルク  $\text{MoS}_2$  と比較して高い還元電流値を示すことを見出した。さらに、電気化学インピーダンス測定の結果、 $\text{MoS}_2@$ UiO-66 はバルク  $\text{MoS}_2$  と比較して著しく小さな電荷移動抵抗を示すことがわかった。以上の結果より、MOF 細孔内を反応場として、 $\text{MoS}_2$  ナノ粒子を直接合成する手法が、MOF 内への Pt 代替水素生成助触媒の新しい担持法となり得ることが示された。

第 4 章では、無電解めっき法を用いた金ナノ粒子担持 SiNW (Au/SiNW) 光電極の開発と光電気化学的  $\text{CO}_2$  還元反応への応用について述べた。銀ナノ粒子を触媒とする化学エッチングを利用してトップダウンプロセスで合成した SiNW は、ナノワイヤ表面に Si-H 基を有する。この Si-H 基の高い金属還元能を利用し、テトラクロロ金(III)酸四水和物を前駆体とした無電解めっき法により、SiNW に Au ナノ粒子を担持した。疑似太陽光照射下、水性媒体中での光電気化学的  $\text{CO}_2$  還元反応を行った結果、Au/SiNW は、未処理の SiNW に比べて大きく向上した還元電流値を示すことを見出した。また、還元生成物分析の結果、SiNW では水の還元反応が優先的に進行し、ほぼ 100%の選択性で水素生成反応が進行するのに対し、Au/SiNW では水素生成反応が並行して進行するものの、37%の選択性で  $\text{CO}_2$  還元反応が進行し生成物として CO が得られることがわかった。このように、助触媒として Au ナノ粒子を SiNW に固定化することで、 $\text{CO}_2$  還元反応が促進されることを明らかにした。続いて、光還元析出法により SiNW 上に銅(Cu)ナノ粒子が高分散かつ均一に担持される知見を活かし、Cu ナノ粒子担持 SiNW の合成と、その後の無電解めっきによる Cu と Au の置換反応からなる、二段階プロセスでの Au ナノ粒子の固定化を検討した。X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定および X 線光電子分光法 (XPS) による検討の結果、本手法を用いると、SiNW 上にコアシェル構造を持つ Cu@Au ナノ粒子が担持できることを見出した。得られた Cu@Au/SiNW を疑似太陽光照射下、水性媒体中での光電気化学的  $\text{CO}_2$  還元反応に適用した結果、 $\text{CO}_2$  還元反応に対する選択性が大きく向上し、CO 生成のファラデー効率が 72%に向上することを明らかにした。各種分光測定によるキャラクタリゼーションの結果より、Cu@Au/SiNW の示す高い  $\text{CO}_2$  還元選択性は、Au ナノ粒子の分散性の向上とコアシェル構造に基づく Au ナノ粒子の電荷密度の増加に起因すると結論した。

第 5 章では、本研究で得られた成果を総括した。

## 審査結果の要旨

本論文は、ナノ構造制御を基盤とする、水および二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）還元反応に有効な新規触媒調製法の開拓を目的とし、金属-有機構造体（MOF: Metal-Organic Framework）光触媒上での水素生成活性点の構築と、シリコンナノワイヤアレイ（SiNW）光電極上での CO<sub>2</sub>還元活性点の構築を行うとともに、各種分光法によりその作用機構の解明を行った研究をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) Ti ドーピングにより電子構造制御された酸化物クラスターを有する Ti/Zr 二元系 MOF が優れた水素生成光触媒として機能することを見出した。本触媒では、光励起された有機リンカーから酸化物クラスターへの電子移動に基づく電荷分離が促進されていることを明らかにした。また、本触媒の有機リンカー部位に光増感金属錯体を構築することで、可視光水素生成反応に適用可能となることを見出した。
- (2) Mo(CO)<sub>6</sub>を用いる化学蒸着（CVD）法により MOF の有機リンカー部位に(arene)Mo(CO)<sub>3</sub>錯体を構築し、次いで、この錯体と CH<sub>3</sub>S<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> とを CVD 法により反応させることで、MOF の均一なナノ細孔空間内において、Pt 代替水素生成触媒としての MoS<sub>2</sub> ナノ粒子が合成できることを見出した。本触媒を用いて調製した電極は、バルク MoS<sub>2</sub> と比較して、電気化学インピーダンス測定における電荷移動抵抗が低下しており、高い水素生成活性を示すことを明らかにした。
- (3) SiNW 表面の Si-H 基の高い金属還元能を利用することで、CO<sub>2</sub>還元反応活性点として機能する Au ナノ粒子を SiNW 上に分散固定できることを見出した。さらに、Cu ナノ粒子の固定化と、その後の無電解 Au めっき処理を通して、コアシェル構造を持つ Cu@Au ナノ粒子を SiNW に固定化することで、水性媒体中においても高いファラデー効率で、選択的な光電気化学的 CO<sub>2</sub>還元反応が進行することを明らかにした。また、この高い選択性は、Au ナノ粒子の分散性の向上と電荷密度の増加に起因することを明らかにした。

以上の成果は、人工光合成の実現に向けた光触媒開発において重要となる、ナノ構造制御を基盤とする新規な水素生成活性点および CO<sub>2</sub>還元活性点の構築技術の確立と、触媒作用の機構解明に貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。