

半導体ナノ粒子の最適化による
可視光援用水素生成と二酸化炭素還元

2023 年度

伊 藤 皇 聖

学位論文 博士（工学）

半導体ナノ粒子の最適化による
可視光援用水素生成と二酸化炭素還元

2023 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

伊 藤 皇 聖

目次

第1章 序論

1-1	環境調和型社会とエネルギー問題	1
1-2	光触媒	5
1-3	光触媒の最新の研究情勢	6
1-4	光触媒の課題点	12
1-5	本研究テーマ	14

第2章 ワンポット水熱合成法による WO₃ 単一粒子内への位置選択的異種結晶相形成と Z スキーム反応による光触媒水素生成

2-1	薬品と使用装置	19
2-2	WO ₃ の合成方法	20
2-3	結晶相の特定とバンド構造の推定	21
2-4	結晶構造と表面構造の評価	27
2-5	光触媒実験による WO ₃ 内部の電荷輸送に関する考察	32
2-5-1	光析出法を用いた WO ₃ への Pt 担持	32
2-5-1	メチレンブルー光触媒分解	36
2-6	光触媒水素生成	41
2-6-1	メタノール水溶液からの光触媒水素生成	41
2-6-2	アンモニアボラン水溶液からの光触媒水素生成	43
2-7	第2章のまとめ	45

第 3 章 窒素リッチな窒化炭素(C_3N_5)による光触媒水素生成と選択

的 CO_2 還元

3-1	薬品と使用装置	47
3-2	C_3N_5 と g- C_3N_4 の合成方法	48
3-3	表面解析	49
3-4	構造解析	50
3-5	エネルギーバンド解析	55
3-6	光触媒水素生成	59
3-7	過飽和 CO_2 溶液の選択的光触媒分解	61
3-8	第 3 章のまとめ	69

第 4 章 結論

4-1	本論文の総括	70
4-2	今後の展望	71

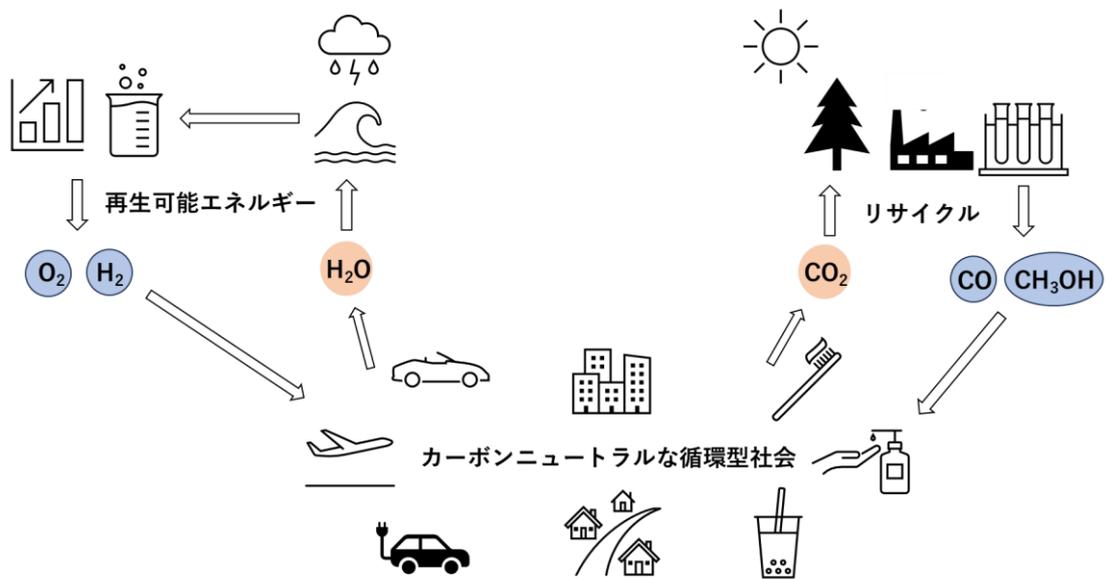
研究業績	72
------	----

参考文献	74
------	----

謝辞	80
----	----

第1章

序論



1-1 環境調和型社会とエネルギー問題

【環境問題】

人口増加に伴う生活環境の整備と産業発展に必要な不可欠なエネルギーは、化石燃料の消費によって賄われているため、化石燃料の消費量と世界人口に相関性があるのは明白である。さらに、年々増え続けている現在の世界人口は約 80 億人であり、2050 年には約 100 億人に達すると言われているため、今後も化石燃料の消費量は増加していくと考えられる。一方、化石燃料は枯渇原料であり、エネルギーの生成過程で CO₂ などの地球温暖化促進物質を排出することなどが近年大きく問題提起されている[1][2]。従って、化石燃料に替わる新たなエネルギー源と、増えすぎた CO₂ の分解が人類共通の重要課題となっている。

【水素社会】

水素は燃焼した際に爆発的なエネルギーを生成し、電力等を生み出すことができるため、化石燃料に替わる新たなエネルギー源として注目を集めている[3]。また化学式(H₂)からもわかるように消費後の排出物の大半が水となるため、有害物質を含まず、クリーンで画期的なエネルギー源である。従って、水素を効率的に収集、製造することがエネルギー問題を解決するための糸口と言われている。

現在までの水素の製造方法として最も生成効率が高い方法は、水の電気分解と水蒸気改質である。水の電気分解は Fig.1-1(a)に示すように、電気エネルギーによって水を分解し水素と酸素を得る方法である[4]。エネルギー変換効率が比較的高く、電極によって生成物質が異なるため、回収が容易である。一方、電気エネルギーの生成は現状化石燃料の消費によって得られているため、求められる収率が高く、設備コストの高騰も問題視されている。水蒸気改質は現在の水素生成方法として最も普及している方法であり、Fig.1-1(b)に示すようにメタンと水蒸気を高温状態(800~1000℃)で吸熱触媒反応にかけることによって水素を生成する[5]。設備コストが比較的安く、水素生成効率が高いことが実用化推進されてきた理由となっている。一方、水素生成条件である高温は CO₂ などの地球

温暖化物質の排出と触媒劣化を伴う。さらに反応過程において排出される副生成物は大量の環境汚染物質が含まれているため、それらの分離と回収が高額となることが問題視されている。

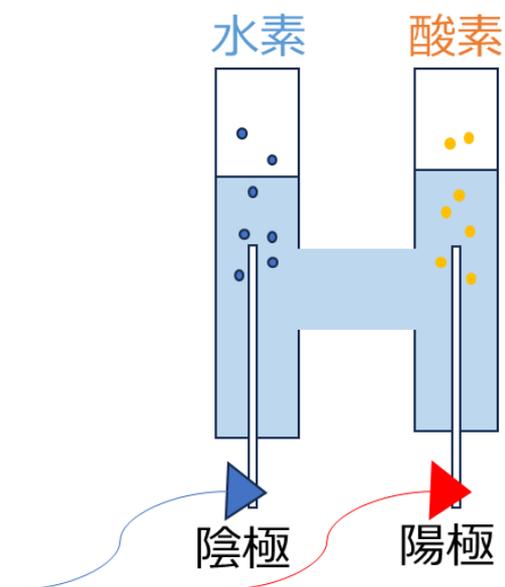


Fig.1-1(a) 水の電気分解の模式図

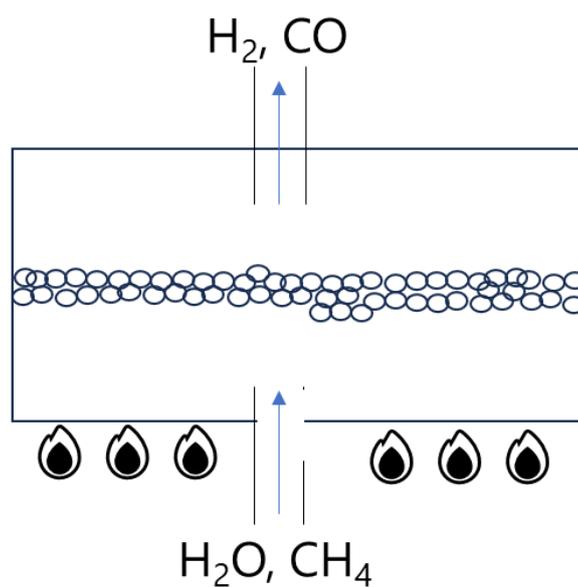


Fig.1-1(b) 水蒸気改質法の模式図

【CO₂の分解】

大気中に増えすぎた CO₂ の分解は地球温暖化抑制にとって必要な課題となっており、Carbon dioxide Capture Storage(CCS)やドライリフォーミング(DRM)は喫緊の対策法として研究が進展している。CCS は Fig.1-1(c)に示すように、地中の遮蔽層下部にある貯留層へ CO₂ を封入することで約 1000 年間 CO₂ の貯蔵が可能であると言われており、一部は鉱物になることから注目を集めている[6]。一方、全てが鉱物とならず、さらには一定期間後大気中に再放出されることから、根本的な解決とはなっておらず、ビジネス化しづらい背景から、企業参入が見込めないことが大きな課題となっている。DRM は地球温暖化ガスの 9 割以上を示す CH₄ と CO₂ から H₂ と CO を生成する魅力的な反応機構であり、H₂ と CO は燃料として使用可能であるため更なる研究の進展が産業介入を促進するとして注目を集めている(Fig.1-1(d))[7]。一方、この反応には 800℃以上の高温と高圧条件が必要不可欠であり、それに伴う CO₂ の排出と化石燃料の消費、触媒劣化、設備コストの高騰等の複数の問題点を抱えている。

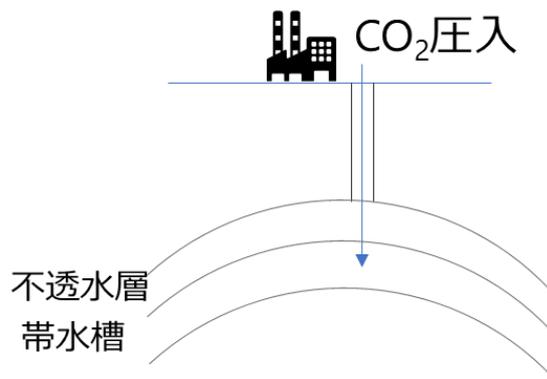


Fig.1-1(c) CCS の模式図

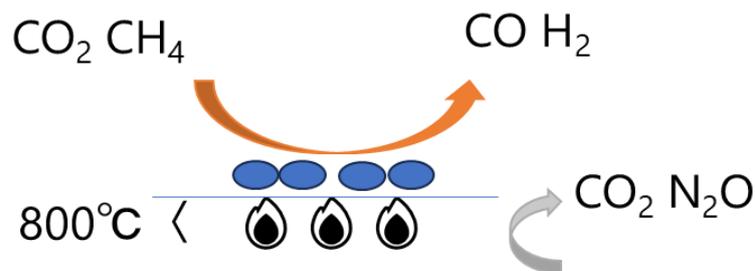


Fig.1-1(d) DRM の模式図

1-2 光触媒

光触媒反応は、1972年に本田健一と藤島昭によって世界で初めて発見、報告され[8]、後に大谷文章は光触媒の定義を「光を照射したときに起こる反応において、光を吸収する物質が反応前後で変化しない」と定めている[9]。光触媒の基本原理(Fig.1-2)は、半導体に光を照射することでおこる電荷分離によって発生した電子と正孔が、半導体表面で酸化還元反応を引き起こす化学現象である。この反応は当時夢のエネルギー生成源として注目を集めることとなったが、反応効率が低く実用化にほど遠いことから研究が大きく進展することはなかった。しかし近年の急激な地球温暖化進行や、産業発展に伴う化石燃料の消費量増加によって再度光触媒が注目を集め、関連論文が年々増加傾向を示し、研究が著しく進展している[10][11]。

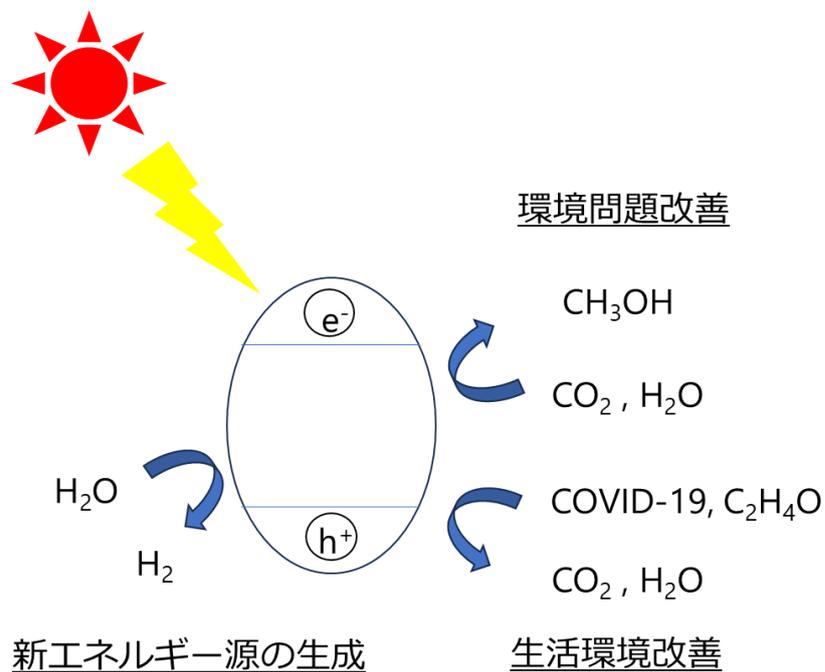


Fig.1-2 光触媒反応の原理

1-3 光触媒の最新の研究情勢

【水素生成】

光触媒による水からの水素生成はクリーンかつ安価に水素を生成できることから、水蒸気改質や電気分解に替わる新たな方法として注目を集めている。一方、近年までの光触媒反応における水素生成効率は最大でも 10%程度であることが実用化への大きな足かせとなっていた。堂免一成氏を中心とする研究チームは、フラックス法によって構造制御されたチタン酸ストロンチウム(STO)の異方性電荷輸送特性を利用して、水素発生反応に用いる助触媒 $\text{Rh}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ と酸素発生反応に用いる助触媒 CoOOH をそれぞれの半導体粒子の異なる結晶面に選択的に担持させることに成功した(Fig.1-3(a))[12]。これにより、後方電荷移動を伴わない連続した複数回の前方電荷移動が可能となり、電荷再結合損失がほとんどない水分解を実現した。さらに、波長 350nm~360nm の光照射においては約 100% の量子収率を得ることに成功した。現在は東京大学柿岡教育研究施設において、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)や三菱ケミカル、富士フィルム、TOTO などと協力し市場展開に向けた大規模実験を行っている(Fig.1-3(b))[13]。

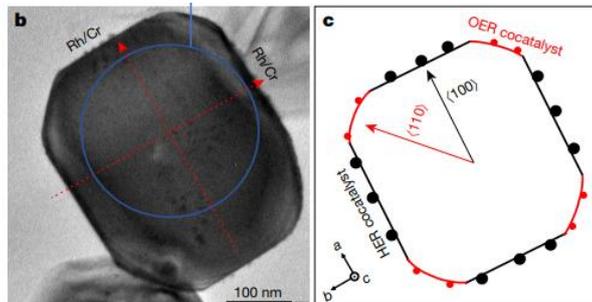


Fig.1-3(a) 電子トラップ助触媒と正孔トラップ助触媒による電荷分離模式図と SEM 像[12] Copyright (2020) Nature



Fig.1-3(b) 光触媒水素生成の大規模実験 [13] Copyright (2021) Nature

【ドライリフォーミング】

産業排出されている地球温暖化原因物質の9割以上を CO_2 と CH_4 が占めており、これらの排出量削減が求められている。一方、現状の世界の CO_2 と CH_4 の排出量は減少傾向を示していない。DRM は「1-1 項」に示すように画期的な反応機構であるが、反応のエネルギー源が熱であることが根本的な問題点として指摘されている。宮内雅弘氏を中心とした研究チームは STO にロジウムを担持させた光触媒が、光エネルギーのみで熱触媒の反応限界を超える DRM を引き起こすことを発見した(Fig.1-3(c))[14]。また、反応後に生成される化学物質が CO と H_2 に限定されるため、回収が容易であり、化学原料として利用できる(Fig.1-3(d))。さらに、現状の DRM の問題点として指摘されていた触媒劣化の進行も熱をしないため大きく改善されており、産業と協力した市場展開が期待されている。

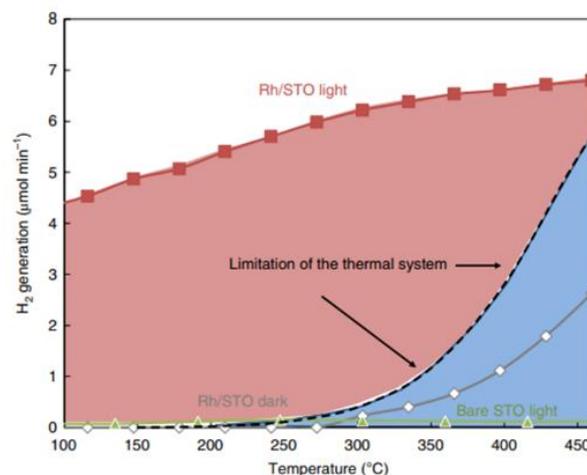


Fig.1-3(c) 光触媒(STO)DRM の反応効率 [14] Copyright (2020) Nature

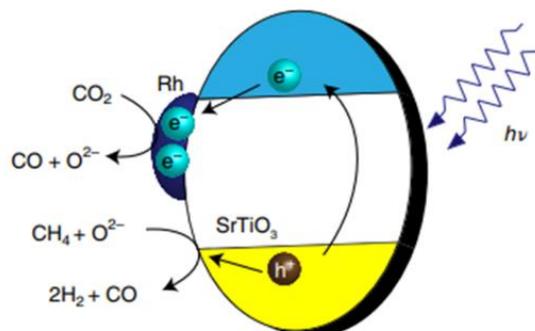


Fig.1-3(d) 光触媒(Rh/STO)DRM の反応過程 [14] Copyright (2020) Nature

【アンモニア合成】

アンモニア(NH₃)は従来から化学原料として使用されており、近年では貯蔵・輸送の容易さ、高いエネルギー密度、燃焼しても CO₂ を排出しないなどの利点から、カーボンニュートラルな燃料や水素の貯蔵方法等の新たなエネルギーキャリアとして有望視されている。現在の NH₃ は、ほぼ 100%ハーバーボッシュ法によって合成されている。ハーバーボッシュ法は低コストで反応性の低い窒素から NH₃ を合成できる画期的な合成法である。1906 年に Fritz Haber 氏と Carl Bosch 氏によって発見されており、この反応が見いだせていなければ、世界の人口は食糧不足により現在 20 億人にも満たなかつたであろうと言われている[15]。ハーバーボッシュ法は高温高压条件下において Fe などの熱触媒に窒素と水素を封入することで NH₃ を合成する。人口増加が進んだ現在、ハーバーボッシュ法によるエネルギー消費量は世界のエネルギー消費量の 3%を占めると言われており、またハーバーボッシュ法に必要な不可欠な水素の製造に化石燃料を使用することや、熱による CO₂ の排出量の増加などが問題視されるようになってきた。そのため近年では、水と空気から常温で NH₃ を合成する方法が模索されている。白石康浩氏を中心とした研究チームは、N₂ 気流下において常温の塩化物アニオン(Cl⁻)を含む水中に、表面に酸素空孔を有する半導体ビスマスオキシ塩化物(BiOCl-OV)を懸濁し、紫外線を照射すると、NH₃ を効率的に生成できることを明らかにした(Fig.1-3(e))[16]。表面酸素空孔は伝導帯電子の N₂ 還元サイトとして振る舞い、価電子帯の正孔は、触媒上の層間 Cl の自己酸化によって消費される。生成した次亜塩素酸(HClO)は紫外線を吸収し、O₂ と Cl⁻ に光分解し、これらの連続的な光反応によって水を電子供与体とする NH₃ が生成される。Cl⁻ 溶液は、除去された層間 Cl を補い、触媒の失活を抑制するため、理論的には半永久的に NH₃ の合成が可能であることになる。現在は太陽光エネルギー変換効率が 0.05%であるため、実用化に向けた最低変換効率の 10%に向けて研究が精力的に行われている。

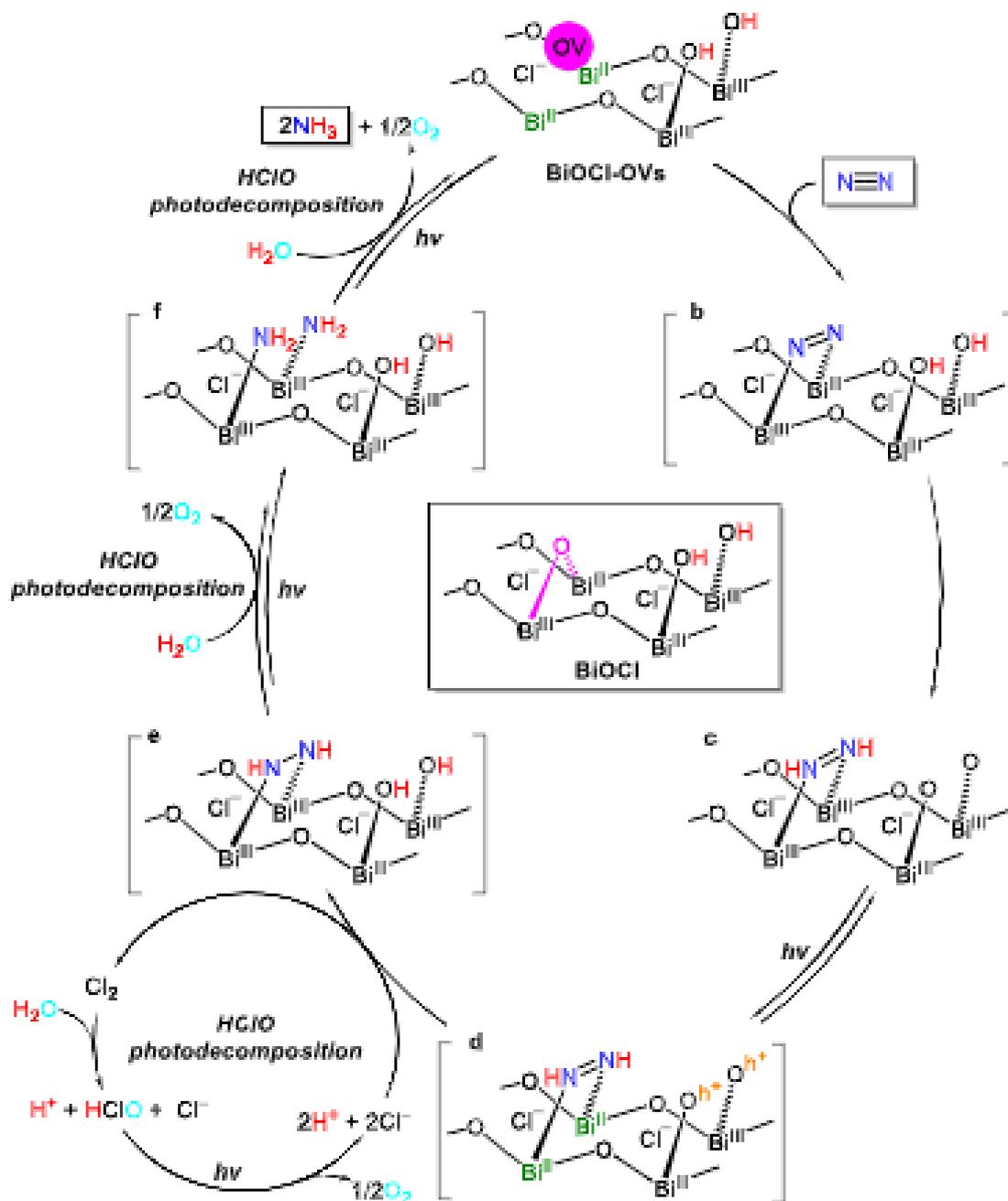


Fig.1-3(e) 光触媒 (BiOCl-UV) による NH_3 の合成サイクル
 [16] Copyright (2020) American Chemical Society

【ドリーム燃料】

今中忠行氏は、特殊な光触媒を用いて水と CO_2 からラジカル水を作り、そのラジカル水と CO_2 、種油(軽油、重油、灯油など)を反応させることで、連続的に種油と同じ組成の合成燃料(ドリーム燃料)を生成することに成功した[17]。ドリーム燃料は、大気中の CO_2 を炭素源として生成することから、化石燃料の使用と異なりカーボンニュートラルな夢の燃料となっている。現在は実用化に向けた研究が大きく進展しており、自動車を駆動させた際のエネルギー燃費がガソリンの1.2倍であること、不純物を含まないため硫黄酸化物や窒素酸化物などの有害物質を排出しないこと、生産コストが驚異的に安いことが特徴として分かっている。また、今中忠行氏の研究チームは特許を取得しており、実用化に向けた設備投資を積極的に行っている。

【商品化した光触媒製品】

酸化チタン(TiO_2)による光触媒酸化分解と超親水性効果を組み合わせた光触媒コーティングの一例を Fig.1-3(f)に示す。薄くコーティングされた光触媒は、太陽光が照射されることで、付着した汚れを酸化分解し、降水時の超親水性効果によってその分解物を洗い流してくれる。道路のコンクリート等と組み合わせることで、窒素酸化物などの大気汚染有害物質を分解する製品としても商業化されている [18]。

空気清浄機や除菌脱臭機内のフィルター等に利用されている Fig. 3(g)の光触媒は、コロナウイルスなどのウイルスや、アセトアルデヒドなどの有害物質の分解、タバコなどの臭い消臭などに絶大な効果を発揮する。さらに、自分自身をセルフクリーニングすることから長期利用が可能である。現在は家庭、病院、介護施設、オフィス、食品工場、ペットショップなど、様々な場所や施設で利用されている[19]。

上記以外にも数多くの光触媒製品が販売されており、市場展開が急速に拡大している。また、カーボンニュートラルが意識されつつある昨今、光触媒というキーワードが専門家以外にも浸透されてきている。

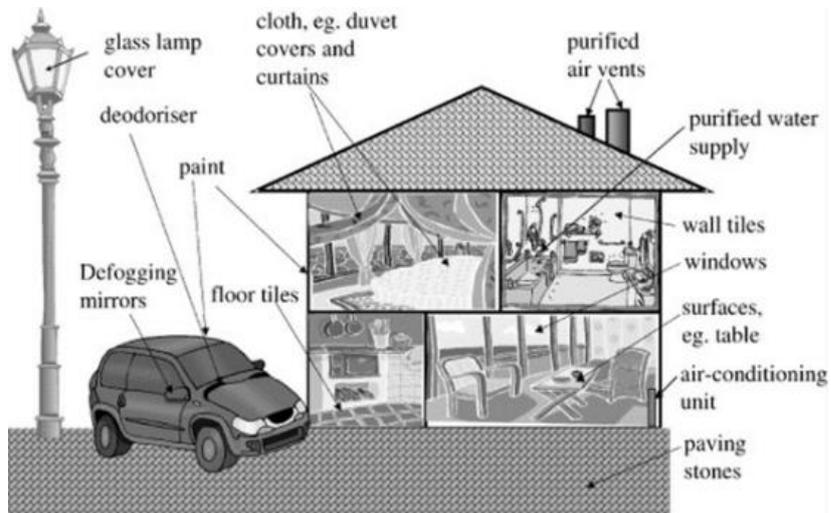


Fig.1-3(f) 光触媒コーティングの利用箇所
[18] Copyright (2002) Elsevier



Fig.1-3(g) 光触媒を利用した空気清浄機
[19] Copyright (2012) American Chemical Society

1-4 光触媒の課題点

光触媒は真のカーボンニュートラルが可能な唯一無二の存在であるが、課題点も多く存在する。以下に主要な課題点を記す。

【太陽光の有効利用と光触媒反応】

太陽光に含まれる光波長帯は可視光から赤外光にかけて最も大きなスペクトルを示すため、BGの小さい半導体材料を光触媒として利用することが望ましい[20]。一方、光触媒反応はVBが還元物質の還元電位よりも卑側に位置し、CBが酸化物質の酸化電位よりも貴側に位置することで初めて酸化還元反応を引き起こす。そのため、目的物質の酸化還元を行うためには、BGの大きな半導体材料を光触媒として利用することが求められる。つまり、光触媒反応にとってBGの縮小と、酸化還元電位の広がりとは相反するため、問題解決が求められている。(「1-3項」で示した高効率反応は全て紫外光が光触媒反応に使われる主な波長帯となっている)

【Zスキーム反応】

可視光応答能力、酸化還元能力、電子正孔対の電荷分離効率、これらすべての向上を同時に可能にする革新的な反応機構としてダイレクト型Zスキーム反応(Zスキーム)が注目を集めている[21]。これはFig.1-4(a)に示すように、2つ以上の光触媒を組み合わせヘテロ接合を形成させた際におこる電荷移動現象の一つである。反応機構は、ヘテロ接合を形成した2つの半導体に光照射し、電荷分離が起こった際、貴側にあるCBの励起電子と卑側にあるVBの正孔が再結合する。その際に残った卑側に存在するCBの励起電子と貴側に存在するVBの正孔が半導体表面で酸化還元反応を引き起こす。これによって光触媒が可視光で強力な酸化還元能力を保有することが可能となり、さらに、励起電子と正孔は存在位置が空間的に分離することから再結合が抑制され電荷分離効率が向上する。これと相反する反応としてtype2複合型スキーム(Fig.1-4(b))が存在し、特にP型半導体とN型半導体に組み合わせた際に生じる[22]。type2複合型スキームもZ

スキーム反応と同様に空間的に電子正孔対が分離する利点がある。一方、VBが負に、CBが正にシフトするため、分解できる物質により制限がかかることとなる。そのため光触媒反応においてはZスキーム反応が起こることが理想といえる。現状これらの電子の動きを可視化することが不可能であるため、化学反応が起こった際の、反応物質の酸化還元電位からどちらのスキームが行われているのかを予想することとなる。実験的な課題点として、2つ以上の光触媒を組み合わせるため、合成過程が複雑になりやすく、高コスト化しやすいことがあげられる。

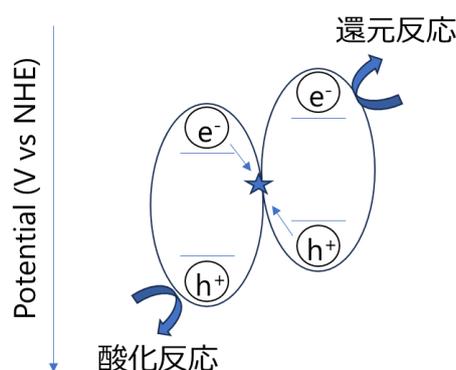


Fig.1-4(a) ダイレクト型Zスキーム模式図

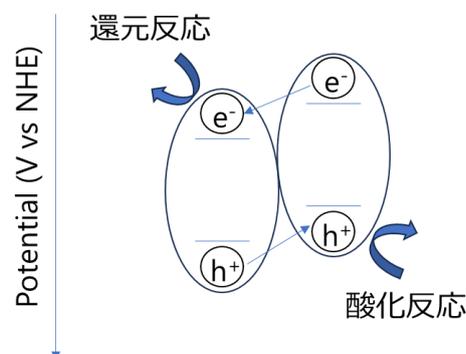


Fig.1-4(b) Type2 複合型スキーム模式図

【枯渇原料】

現在研究されている光触媒材料は、多くが金属酸化物であり、枯渇原料である[23]。さらに、実用化に向けての反応促進にはPtなど貴金属助触媒の担持が必須となっており、レアメタルの使用は高コスト化の大きな一因となっている。そのため、安価で半永久的に合成可能な新規の光触媒材料の開発が急がれている。

1-5 本研究テーマ

光触媒材料をエネルギー分野で実用化するためには、①Z スキームなどの高効率反応スキームの低コスト化、②低コストで半永久的に合成可能な材料の開発と高効率化、このような2つの異なる視点からの研究が必要である。本研究は、この2つの異なる視点から研究を進行し、半導体ナノ粒子の最適化による新たな光触媒材料開発の指針を世に示すことを目的とした。

①ワンポット水熱合成法による WO₃ 単一粒子内への位置選択的異種結晶相形成と Z スキーム反応による光触媒水素生成

Z スキームは「1-4 項」でも指摘した通り、革新的な反応機構であるが、合成過程の複雑化が高コスト化を招いている。第2章では1回の合成方法でZスキームを誘発する方法を提案する。注目した材料は酸化タングステン(WO₃)であり、合成方法は水熱合成を選択した。

Fig.1-5(a)に WO₃ の結晶相ごとの BG の一例を示す[24][25][26]。h-WO₃ は OH ラジカルの酸化電位[E(H₂O/OH·) = 2.72 V (vs 標準水素電極電(NHE))]を満たしているが HO₂ ラジカルの還元電位[E(O₂/HO₂·) = -0.046 V (vs NHE)]は満たしていない[27][28][29][30][31]。一方 t-WO₃ は HO₂ ラジカルの還元電位を満たしているが OH ラジカルの酸化電位は満たしていない。このように、WO₃ は結晶相ごとに BG 構造が大きく異なる特徴を持っているが、これまでの先行研究ではこの特徴が有効活用されず、むしろマイナスと考えられていた。例えば、水からの水素生成、CO₂ 還元、有機化合物の酸化分解に必要なラジカル種の生成などにおいては、単一の結晶相の WO₃ では反応が不可能であるため、実験手法としてまず、単一結晶相の WO₃ を作成し、他の材料と組み合わせることで Z スキーム反応を引き起こすなどの何重もの手間がかかっていた [32][33]。

水熱合成は合成途上に構造規定剤を滴下することで結晶構造を制御できる優れた合成手法である。WO₃ においても、合成条件によって h-WO₃、t-WO₃、m-WO₃ などの結晶相を選択的に形成できることが報告されており、先行研究の大半は単一の結晶相を有する WO₃ を合成する手法として有効利用している[34]。

一方、報告されている h-WO₃ の水熱合成条件は 24 時間、180°C、pH1~2 であり、t-WO₃ は 30~200°C、高い含水率である[35][36][37][38]。従って、最適な水熱合成条件の設定と適切な構造規定剤を滴下することができれば、一回の水熱合成で単一粒子内に異種結晶相を共存できる可能性がある。異種結晶相が単一粒子内に形成されれば、結晶相ごとに大きく異なる BG 構造を有効活用でき、1 回の合成で Z スキーム反応が起こせる前例のないメカニズムを提案することが可能となる。

本研究ではまず、t-WO₃ と h-WO₃ を単一粒子内に形成するために、水熱合成温度を 180°C に固定し、構造規定剤として機能するシュウ酸を様々な濃度で滴下した。合成された WO₃ の結晶解析を行った後、それらが Z スキームを誘発するのか確認するため、光触媒反応によって生成される各種のラジカルを調査した。最後に Z スキームが形成されているならば、WO₃ 単体で成功例がない光触媒 H₂ 生成が可能となるため、犠牲材を含む水からの光触媒 H₂ 生成とアンモニアボラン水溶液からの光触媒 H₂ 生成アシストを行った。本実験結果は、Z スキームを 1 回の水熱合成のみで形成する初の試みであり、光触媒材料設計に新たな指針を与え、異種結晶相を単一粒子内に含んだ WO₃ の光触媒としての新たな展開先を示すものとなっている。

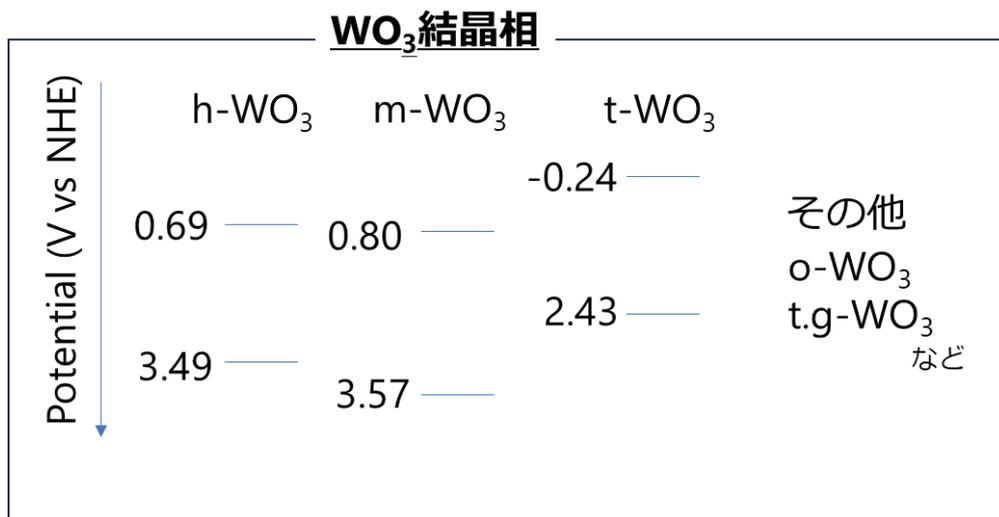


Fig.1-5(a) WO₃ の主な結晶相のバンド図

②窒素リッチな窒化炭素(C₃N₅)による光触媒水素生成と選択的 CO₂

還元

2009年にグラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)を用いた光触媒水素生成が報告されて以来、g-C₃N₄は安価で、半永久的かつ容易に合成できる金属フリー光触媒材料として注目されている[39]。先行研究では、g-C₃N₄を二次元材料から三次元材料に変換したり、貴金属助触媒を担持させたりすることで、より効率的なH₂生成やCO₂還元が報告されている[40][41]。一方、現時点でのg-C₃N₄の反応効率は、金属酸化物光触媒と比較して著しく劣っている。これはg-C₃N₄の研究が、高い性能を発揮してきた金属酸化物光触媒への従来のアプローチや方法論を後追いしているに過ぎないからである。しかし、窒化炭素が金属酸化物光触媒に匹敵する光触媒特性を示すことができれば、経済的にも有利であり、持続可能性や省資源の観点からも利用価値が高いことは明白である。そのため、金属酸化物光触媒と同等の機能を持つ金属フリー光触媒を創製するためには、まずg-C₃N₄の根本的な構造改革が必要である。

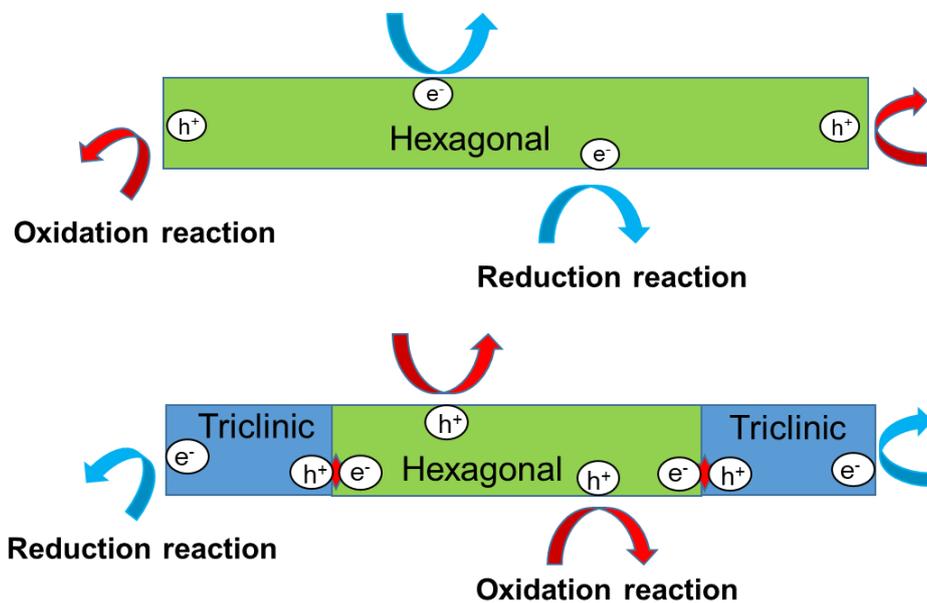
最新の研究では、新しいタイプの窒素リッチな窒化炭素(C₃N₅)が、g-C₃N₄よりもBGが小さい(約2.1eV)、有機化合物の吸着が容易、金属助触媒への電荷移動が速い、二次汚染に強いなどの魅力的な特徴を持つことから、新たな光触媒材料として注目されている[42][43][44][45]。さらに、C₃N₅を他の金属光触媒材料と組み合わせることで、効率的なH₂生成、CO₂還元、有機物分解を実現したことが報告されている[46][47][48]。一方、報告されているC₃N₅の研究は、合成過程でKBrなどの金属含有材料が使用されており、光触媒特性も他の金属光触媒との組み合わせで評価されている。これでは、合成が容易で金属を含まないという窒化炭素の魅力が打ち消される。窒化炭素の機能を有効に活用するためには、目先の特性向上にとらわれることなく、既存材料(g-C₃N₄)と新規材料(C₃N₅)の固有の性質を評価・比較し、材料開発の重要な方向性を見出すことが大切である。現在までの先行研究で、C₃N₅単体がg-C₃N₄単体よりも優れた光触媒特性を持つことを実験的に証明した論文は見つかっていない。

第3章では、まず、金属含有材料を用いずに、前駆体から熱重合のみでC₃N₅

を合成した。次に、詳細な結晶構造とエネルギーバンドを評価した。最後に、 C_3N_5 と $g-C_3N_4$ の CB と VB から、可視光での光触媒反応の可能性が理論的に示される H_2 生成と CO_2 還元によって、光触媒特性を評価、比較した。これらの実験的な研究は、 C_3N_5 が $g-C_3N_4$ よりも H_2 や CO_2 還元などの環境・エネルギー問題の解決に適した材料であることを示している。また、それらの原因を追究することで、窒化炭素をベースとした窒素を含む光触媒材料設計に新たな指針を与えるものとなっている。

第 2 章

ワンポット水熱合成法による WO_3 単一粒子内 への位置選択的異種結晶相形成と Z スキーム反 応による水素生成



[original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

2-1 薬品と使用装置

第2章の研究では、以下の化学物質と試薬を購入し、精製せずに使用した。

- ・タングステン酸ナトリウム二水和物($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、富士フィルム和光；>99%)
- ・塩化ナトリウム (NaCl 、富士フィルム和光；99.5%)
- ・6M 塩酸 (HCl 、ナカライテスク)
- ・シュウ酸二水和物 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、ナカライテスク；99.5%)
- ・メタノール (CH_3OH 、ナカライテスク；>99.5%)
- ・ヘキサクロロ白金酸六水和物 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、富士フィルム和光；99.9%)
- ・硫酸ナトリウム (Na_2SO_4 、富士フィルム和光；99.5%)
- ・メチレンブルー (MB、Waldeck GmbH)
- ・ジメチルスルホキシド (DMSO、富士フィルム和光；>99.5%)
- ・シュウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、富士フィルム和光；>99.5%)
- ・p-ベンゾキノン ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 、富士フィルム和光)
- ・イソプロパノール ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ 、ナカライテスク；99.7%)
- ・アンモニアボラン (BH_3N 、東京化成工業；>85%)

第2章の研究では、以下の装置を使用した。

- ・電界放出型走査電子顕微鏡 (SEM、JSM-7600F、日本電子)
- ・透過型電子顕微鏡 (TEM)、備え付き品としてエネルギー分散型 X 線 (EDX) 分光計 (Tecnai Osiris、FEI)
- ・X 線回折計 (XRD、D8 ADVANCE、Bruker)、 $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)
- ・InVia ラマン顕微鏡 (Renishaw)、レーザー励起波長 532 nm
- ・比表面積・細孔分布測定装置 (ASAP2020、Micromeritics)
- ・紫外可視近赤外 (UV-vis-NIR) 分光光度計 (UV-3600Plus、島津製作所)
- ・電気化学インピーダンス (EI) 分析装置 (VersaSTAT3、AMETEK)
- ・X 線光電子分光装置 (JPS-9010TR、JEOL)
- ・キセノンランプ (MAX-303、朝日分光)、 $420\text{nm} \leq \lambda \leq 780\text{nm}$ 、 $1800\text{mW}/\text{cm}^2$
(キセノンランプ使用時はビーカー上部から 5 cm の高さから光照射で統一した。)
- ・ガスクロマトグラフ (GC-8A、島津製作所)、Column: Shincarbon-ST

2-2 WO₃の合成方法

Fig.2-1(a)に WO₃ 粉末、Fig.2-1(b)に WO₃ 薄膜の水熱合成方法を示す[49][50]。
合成した粉末を WO₃(x)と命名し、x は、シュウ酸濃度(x M)を示す。

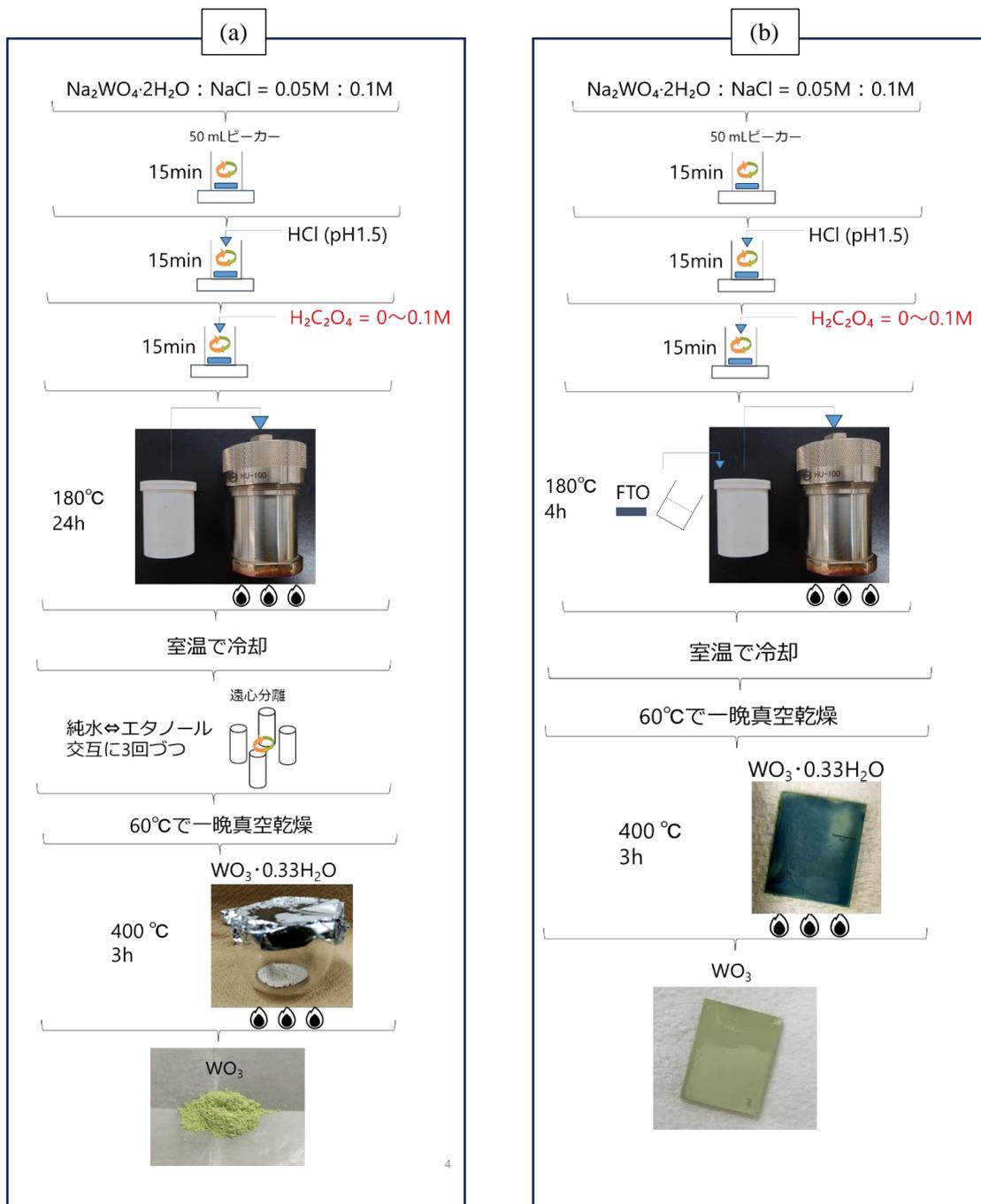


Fig.2-1(a) WO₃ 粉末の水熱合成 Fig.2-1(b) WO₃ 薄膜の水熱合成方法

2-3 WO₃の結晶相の特定とバンド構造の推定

Fig.2-2(a)は水熱合成時に滴下するシュウ酸濃度を変化させた際の WO₃ の XRD であり、全ての WO₃ において六方晶(h-WO₃)のピークと三斜晶(t-WO₃)のピークが確認された。また、滴下するシュウ酸濃度の増加に伴って、六方晶リッチな WO₃ から三斜晶リッチな WO₃ へ相転移が進行することが示された。

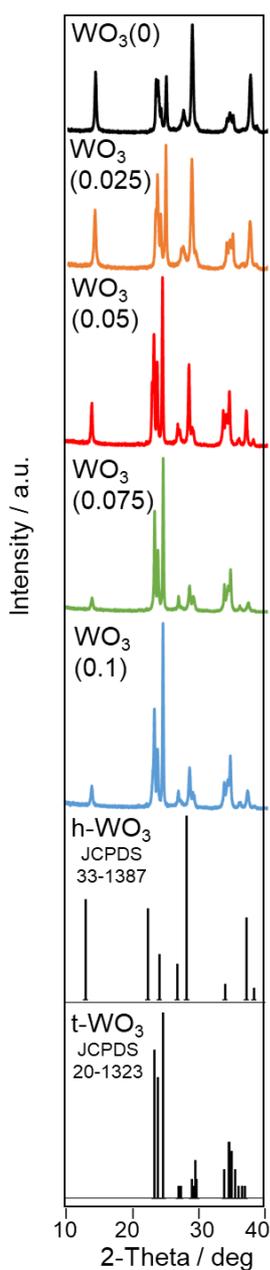


Fig.2-2(a) 水熱合成時にシュウ酸滴下量を変化させた WO₃ 粉末の XRD
[original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

三斜晶構造と単斜晶構造は、結晶格子内の WO_6 八面体の歪みがわずかに異なるだけで、結晶構造はほぼ類似している。そのため、XRD のみでは正確に結晶相の区別することが難しい[51]。そこで、ラマン分光法スペクトルを取得し解析することで、三斜晶と単斜晶の結晶相をより正確に区別した。Fig.2-2(b)は、 $\text{WO}_3(0)$ が六方晶に特徴的な $110, 253\text{cm}^{-1}$ に、 $\text{WO}_3(0.1)$ が、三斜晶に特徴的な $73, 135, 274, 717\text{cm}^{-1}$ に大きなスペクトルを持つことを示している [52][53] [54]。従って、ラマンスペクトルの解析結果は、水熱合成時に滴下するシュウ酸が、六方晶リッチな WO_3 を三斜晶リッチな WO_3 へと相転移させることを支持している。水熱合成により作成された単斜晶 WO_3 の典型的なラマンスペクトルのピークは三斜晶のピークがレッドシフトした位置に現れることが報告されているが、ラマン分析の結果それらの現象は確認されなかった[55]。

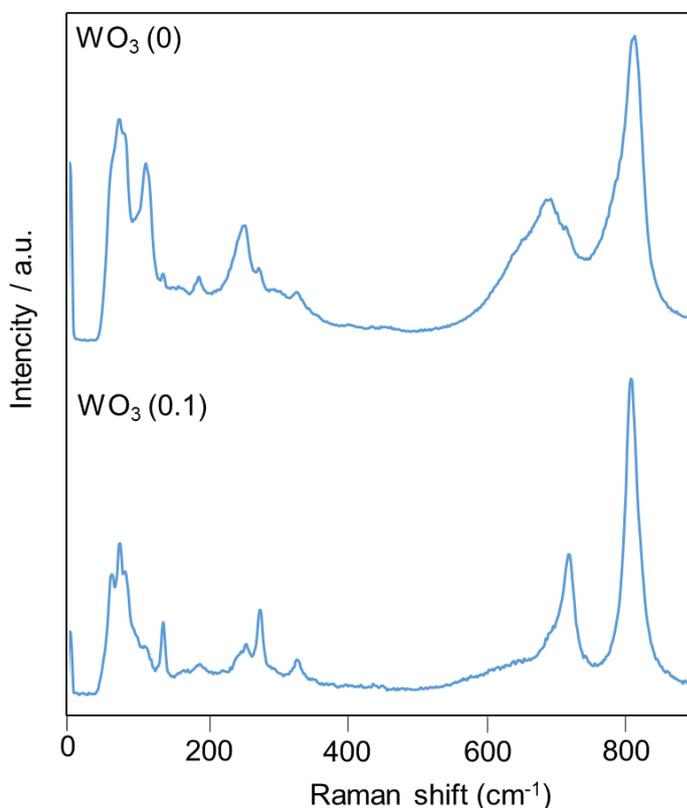


Fig.2-2(b) ラマン分光法による $\text{WO}_3(0)$ と $\text{WO}_3(0.05)$ のスペクトル解析
[original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

続いて、合成した WO_3 の BG を求めるために、Uv-Vis 測定から得られる吸光度を、 WO_3 が間接的なバンドギャップを持つと仮定し、Tauc プロット解析した [56][57][58]。Fig.2-2(c)の α は光の吸光度、 h はプランク定数、 ν は光の周波数を示している。推定された BG は、 $\text{WO}_3(0)$ が 2.77eV、 $\text{WO}_3(0.025)$ が 2.69eV、 $\text{WO}_3(0.05)$ が 2.66eV、 $\text{WO}_3(0.075)$ が 2.64eV、 $\text{WO}_3(0.1)$ が 2.63eV であることを示しており、シュウ酸の濃度が大きくなるにつれて BG が狭くなることが確認できる。次に WO_3 試料のより詳細なエネルギーバンド構造を得るために、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)基板上に堆積した WO_3 のモット・ショットキー(Mott-Schottky)解析(M-S)を行った[59][60]。Fig.2-2(d)より、FTO 基板上的 WO_3 と粉末状の WO_3 の XRD に大きな違いは見られなかった。測定した空間電荷容量(C)と印加電位(V)から、Fig.2-2(e)に示すような M-S プロット($1/C^2$ -V 曲線)が得られた。得られた M-S プロットの正の傾きは、合成された WO_3 が n 型半導体であることを示している、また、 $\text{WO}_3(0)$ と $\text{WO}_3(0.1)$ の FB 電位は、それぞれ 0.58 V (vs Ag/AgCl) と 0.04 V (vs Ag/AgCl) と求められた[61]。 WO_3 の CB が n 型半導体の FB 準位よりも約 0.2 V 負側にあると仮定すると、 $\text{WO}_3(0)$ および $\text{WO}_3(0.1)$ の CB は、それぞれ約 0.59 V (vs NHE) と 0.05 V (vs NHE) であると概算される[62][63]。また、 WO_3 の BG エネルギー値を考慮すると、 $\text{WO}_3(0)$ と $\text{WO}_3(0.1)$ の VB は、それぞれ 3.36 V (vs NHE) と 2.68 V (vs NHE) と計算される。Fig.2-2(f)の XPS 価電子帯スペクトルは、 $\text{WO}_3(0.1)$ が $\text{WO}_3(0)$ よりも VB とフェルミ準位間の電位差が小さいことを示しているため、Uv-Vis 測定と M-S から推定された VB の値を支持している。上記の結果から推測されるこれらのエネルギーバンドの模式図を Fig.2-2(g) に示す。 $\text{WO}_3(0)$ と $\text{WO}_3(0.1)$ のエネルギーバンドは、他の先行研究によって報告されている h- WO_3 と t- WO_3 のエネルギーバンドの間に位置している(Fig.2-2(h))[64][65]。水熱合成された m- WO_3 は、h- WO_3 よりも深い CB と VB を持つことが報告されているため、エネルギーバンドに関する結果も、水熱合成時のシュウ酸の添加が h- WO_3 から t- WO_3 への相転移を引き起こすことを支持している [66][67][68][69]。

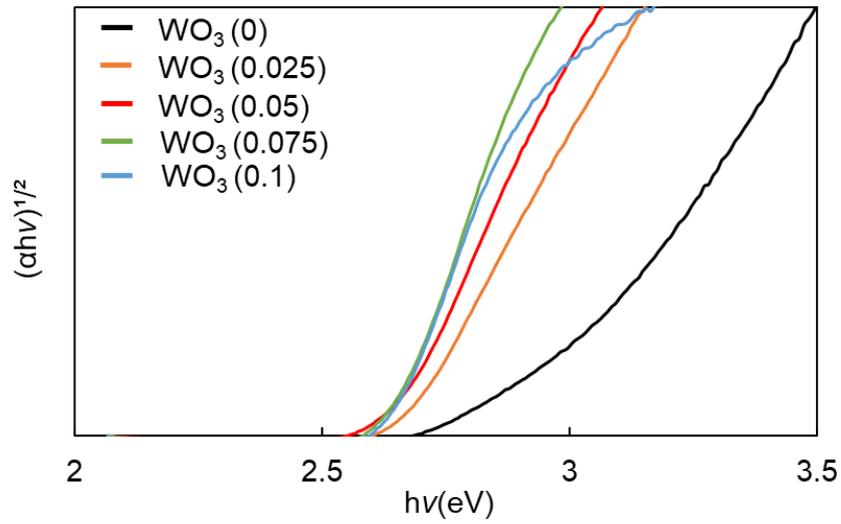


Fig.2-2(c) 各種 WO_3 粉末の Tauc プロット解析
 [original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

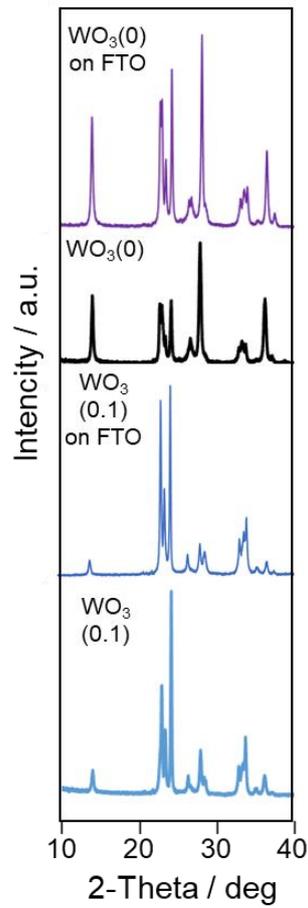


Fig.2-2(d) WO_3 粉末と WO_3 薄膜の XRD
 [original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

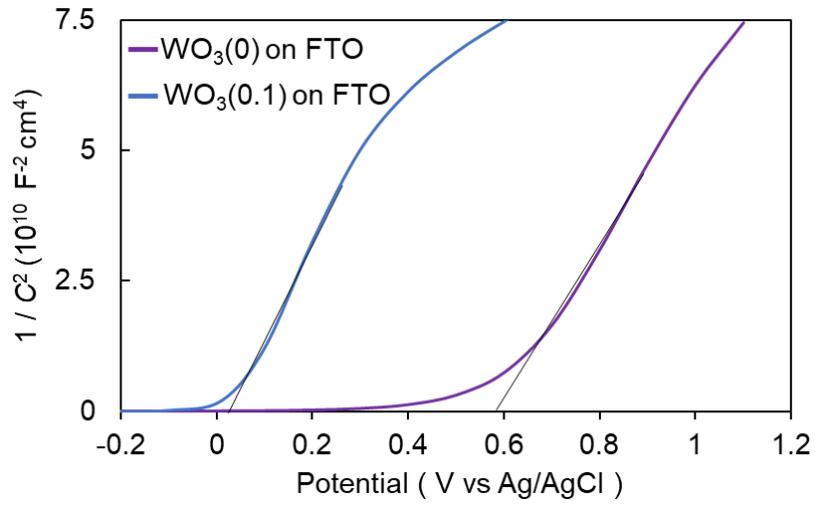


Fig.2-2(e) $\text{WO}_3(0)$ 薄膜と $\text{WO}_3(0.1)$ の Mott-Schottky 解析
 [original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

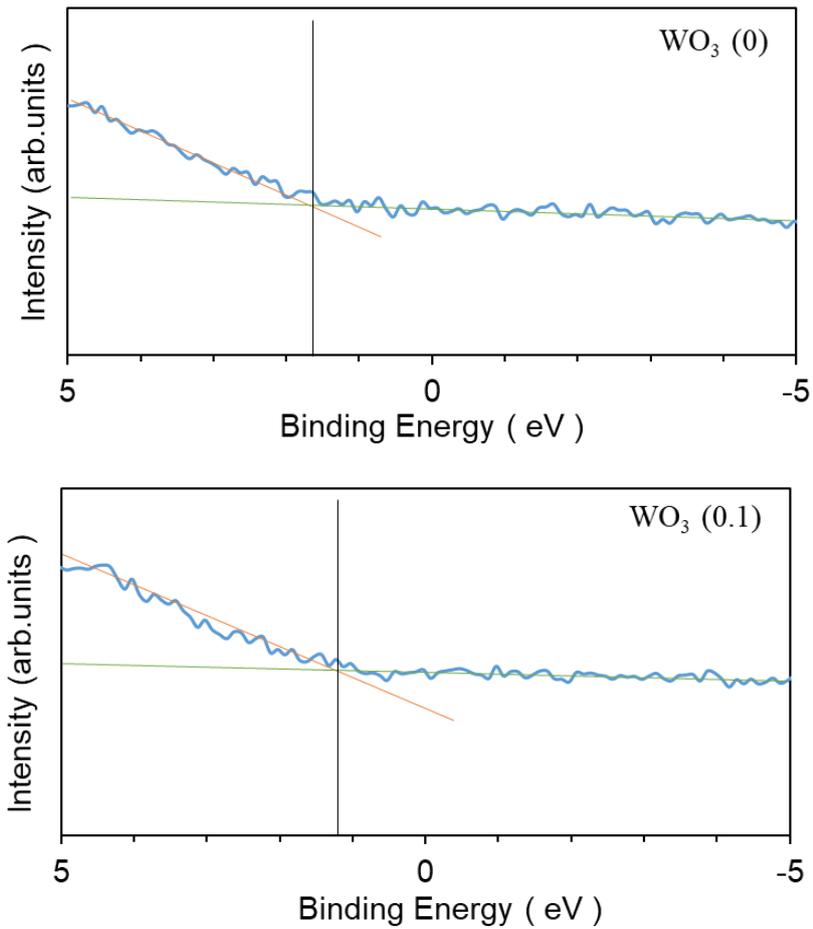


Fig.2-2(f) $\text{WO}_3(0)$ 薄膜と $\text{WO}_3(0.1)$ の XPS-VB スペクトル
 [original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

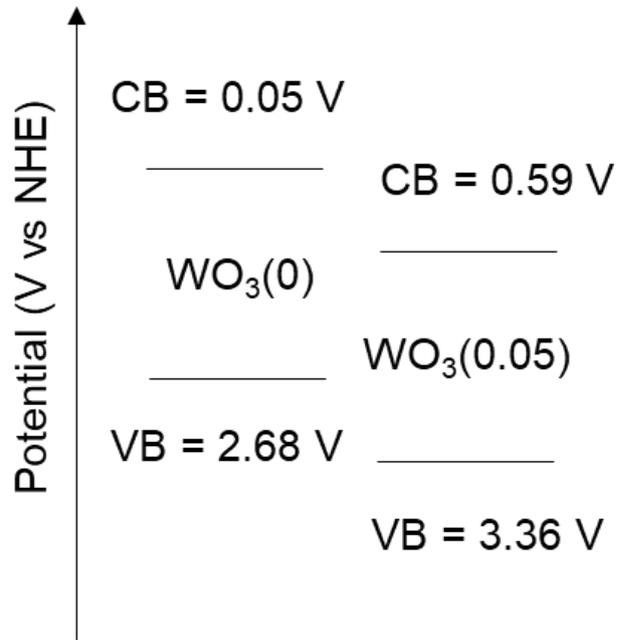


Fig.2-2(g) WO₃(0)と WO₃(0.1)のバンド図
 [original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

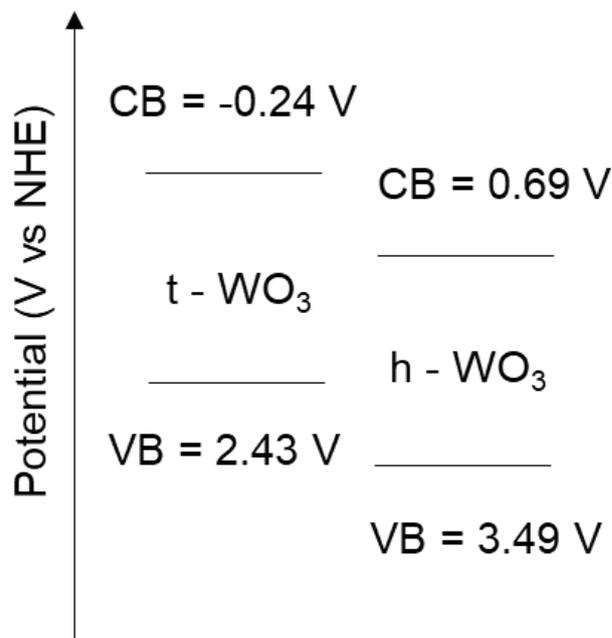


Fig.2-2(h) h-WO₃と t-WO₃のバンド図
 [original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

2-4 結晶構造と表面構造の評価

Fig.2-3(a)に示す SEM 像から、 $\text{WO}_3(0)$ はナノロッド状(NR)、 $\text{WO}_3(0.05)$ はナノフラワー状(NF)、 $\text{WO}_3(0.1)$ は板状と異なる表面形状が確認された。これは WO_3 の水熱合成時に、シュウ酸が構造制御物質として機能していることを示している。

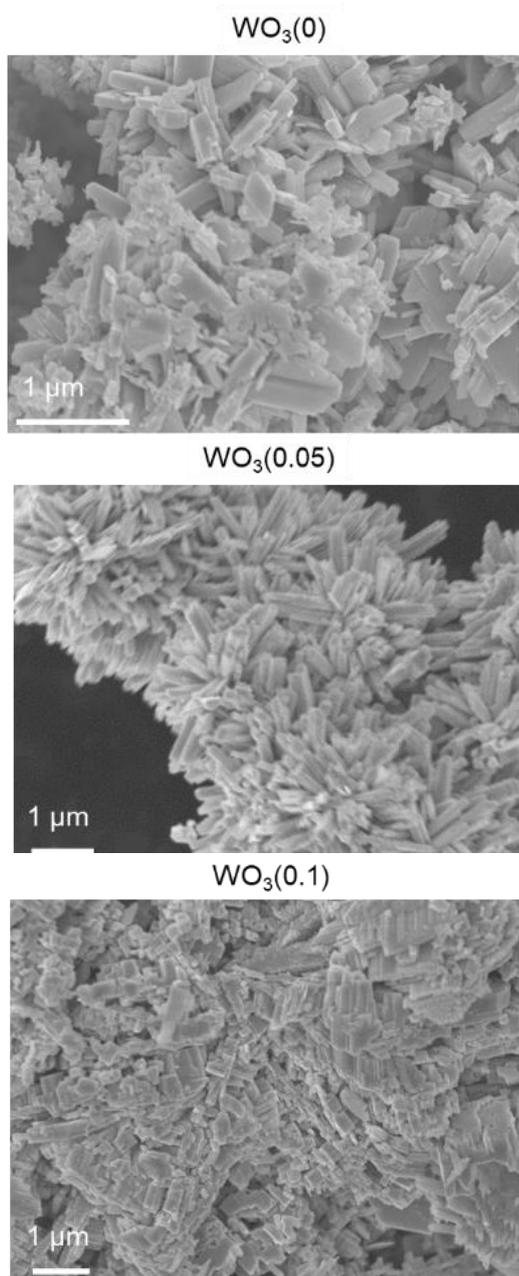


Fig.2-3(a) $\text{WO}_3(0)$ 、 $\text{WO}_3(0.05)$ 、 $\text{WO}_3(0.1)$ の SEM 像
[original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

WO₃の結晶相と表面形状の変化を水熱合成時に存在する各イオン種とWO₃の結晶配列から考察する。Fig.2-3(b)に示すWO₃の結晶配列は、WO₃の[001](c軸)方向に酸素原子が並んでおり、(100)面がab面上とc軸方向に存在する酸素原子から4配位の正方形窓を形成していることを示している[70][71]。

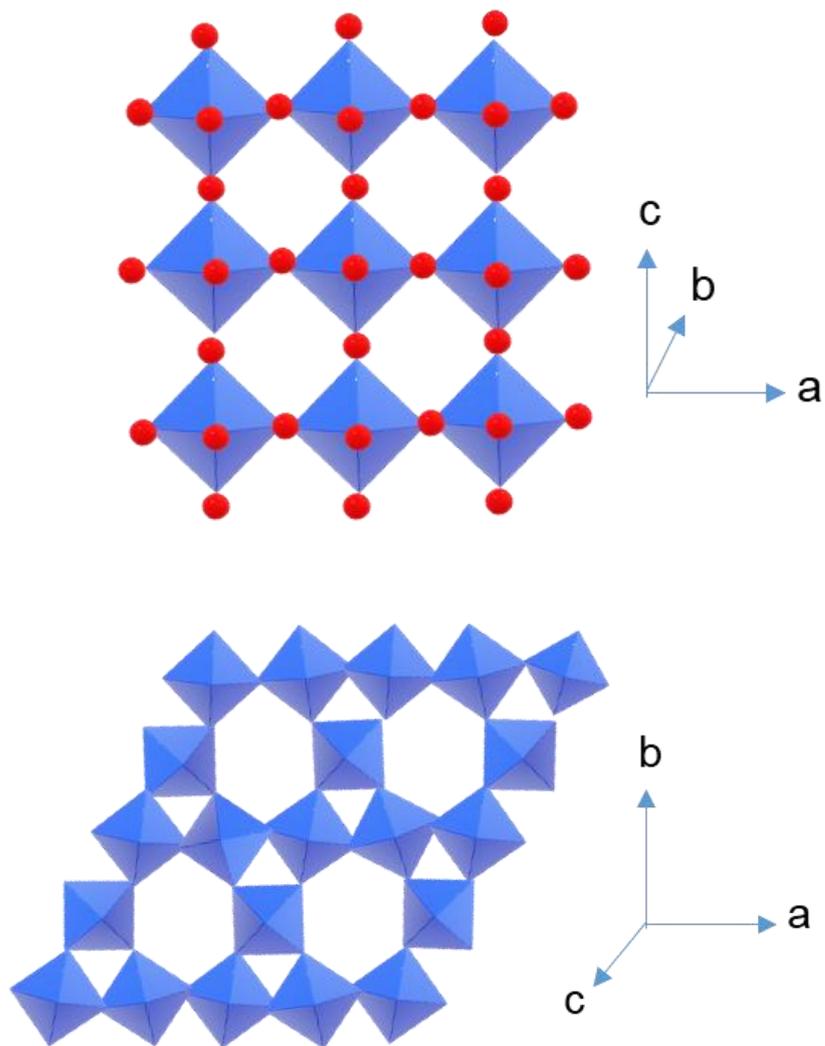


Fig.2-3(b)
上段は100面側から見たh-WO₃の結晶配列
下段は001面側から見たh-WO₃の結晶配列
[original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

WO₃(0)の表面形状はNRである。これは、4配位正方形窓を含む(100)面の酸素原子密度が(001)面よりも高いため、前駆体溶液中のナトリウムカチオン(Na⁺)が酸素原子密度の高い(100)面に吸着し、[100]方向に沿った結晶成長が抑制されたからである[72]。また、WO₃(0)の結晶相は六方晶リッチであり、これは水熱合成の条件である、24時間、180°C、pH1~2がh-WO₃を形成する上で適した条件だからである[35][36]。一方わずかにだが、t-WO₃の結晶相も確認された。t-WO₃は水熱合成において、温度30~200°C、高い含水率の場合に合成されることが報告されている[37][38]。WO₃は極性基であるため合成時に水分子を引き付ける[73]。特に今回の水熱合成ではNa⁺が100面に吸着しているため、水分子は001面に多く吸着し、その結果、水分子の吸着が多い(001)表面近傍の領域がt-WO₃として結晶化したと考えられる。

WO₃(0.05)の表面形状はNFである。これはWO₃とシュウ酸分子であるカルボキシル基が極性分子であることに起因している。WO₃の(100)面へはNa⁺が吸着するため、滴下されたシュウ酸分子(カルボキシル基)はWO₃の(001)面へ極性引力によって吸着すると考えられる。カルボキシル基は水素結合を介して他のカルボキシル基と結合することが報告されているため、NRの001面に吸着したカルボキシル基同士が水素結合を介してWO₃NFを形成したと考えている[74][75][76]。さらに、WO₃(0.05)の001面は、WO₃より強力な極性を持つカルボキシル基が吸着しているため、WO₃(0)の001面より多くの水分子を引き寄せる。その結果、(001)表面近傍に存在しているt-WO₃の割合が増加したと考えられる。Fig.2-3(c)に示す高分解能TEM(HRTEM)像から、WO₃NRの中央部にh-WO₃の(001)の格子間隔(0.40 nm)が確認され、端面部(WO₃(0.05)の両端はt-WO₃が支配的となったため以下から端面部と表現する)にt-WO₃の(021)の格子間隔(0.34 nm)が確認された[77][78][79][80]。これはh-WO₃とt-WO₃が単一のWO₃NR内で位置選択的に分離していることを決定づけている。また、シュウ酸を含まない前駆体溶液のpHを、0.05Mのシュウ酸で制御した溶液のpHと同じに調整しても、ナノロッドの形成は観察されなかった(Fig.2-3(d))。これは、過剰に増加した水クラスター・イオン(H(H₂O)ⁿ⁺)が(001)表面以外に(100)表面にも吸着したことで、構造指示試薬としてのNa⁺の役割を阻害しているためであり、シュウ酸の滴下がWO₃の結晶相と表面形態に影響を与えていることを示している。

最後に、 $\text{WO}_3(0.1)$ は板状のナノプレートを示した。これは過剰に存在するカルボキシル基が NR の(100)面にも吸着したことで、(001)面と(100)面の両方がカルボキシル基同士の水素結合を起こし凝集したためだと考えられる。また、 WO_3 全体の表面に吸着したカルボキシル基は多くの水分子を引き付けるため三斜晶リッチとなったと考えられる。

合成された WO_3 の比表面積(Table.1)は、シュウ酸濃度の増加とともに $5.93 \text{ m}^2/\text{g}(\text{WO}_3(0))$ から $3.91 \text{ m}^2/\text{g}(\text{WO}_3(0.1))$ に減少しており、これ WO_3NR の凝集挙動を裏付ける結果となっている。

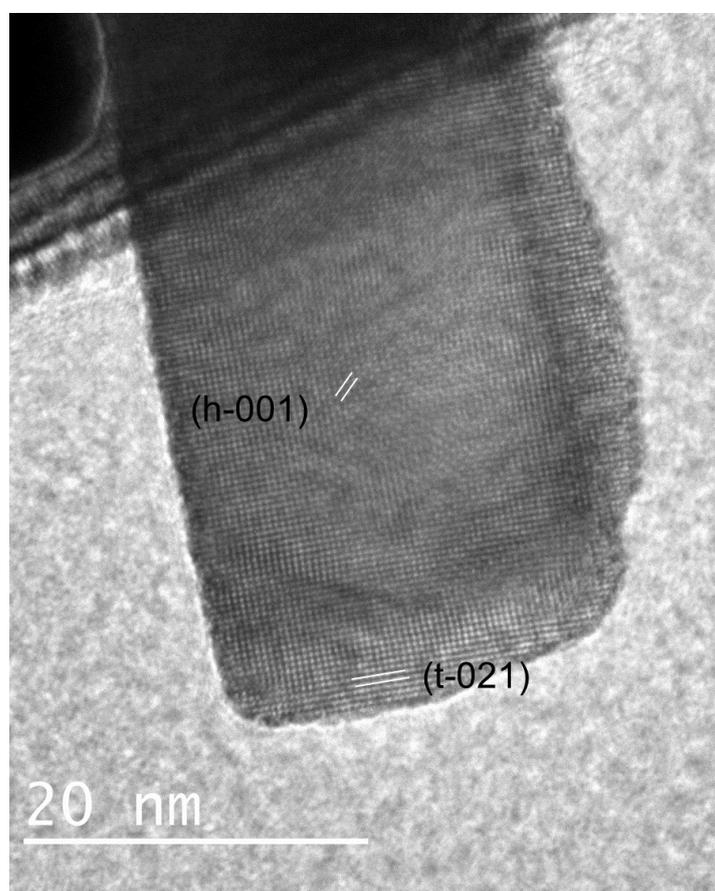


Fig.2-3(c) $\text{WO}_3(0.05)$ の TEM 像
[original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

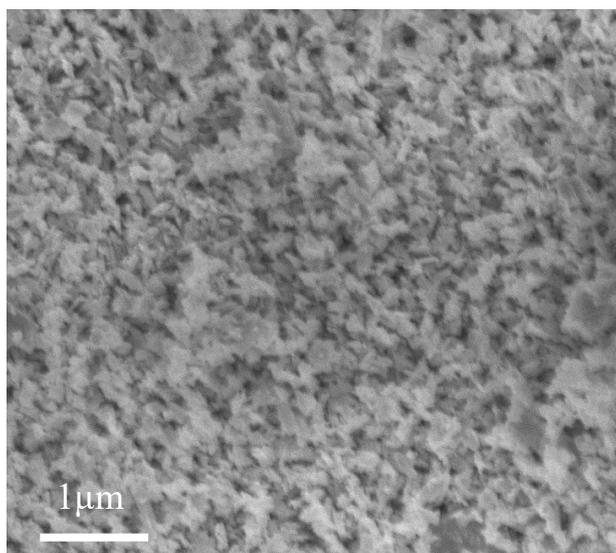


Fig.2-3(d) pH1.3 で水熱合成した $\text{WO}_3(0)$ の SEM 像
 [original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

Table.1 pH1.3 で水熱合成した $\text{WO}_3(0)$ の SEM 像
 [original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

Drop concentration of oxalic acid during hydrothermal method (M)	0	0.025	0.05	0.075	0.1
BET specific surface area (m^2/g)	5.93	4.46	4.27	4.21	3.91

2-5 光触媒実験による WO₃ 内部の電荷輸送に関する考察

2-5-1 光析出法を用いた WO₃ への Pt 担持

光析出法の実験手順は Fig.2-4(a)に示す通りであり、原理は、光照射 ($420\text{nm} \leq \lambda \leq 780\text{nm}$) により生じた WO₃ 内の電子と正孔が光触媒表面で金属イオン(Pt₆⁺)の還元と、メタノールの酸化を行うことで光触媒表面に Pt を担持する[81][82]。光析出法の利点は、光触媒反応において、ショットキー障壁を形成するために最適な還元面のみに貴金属を担持することができ、その結果、還元反応場の特定も可能になることである。

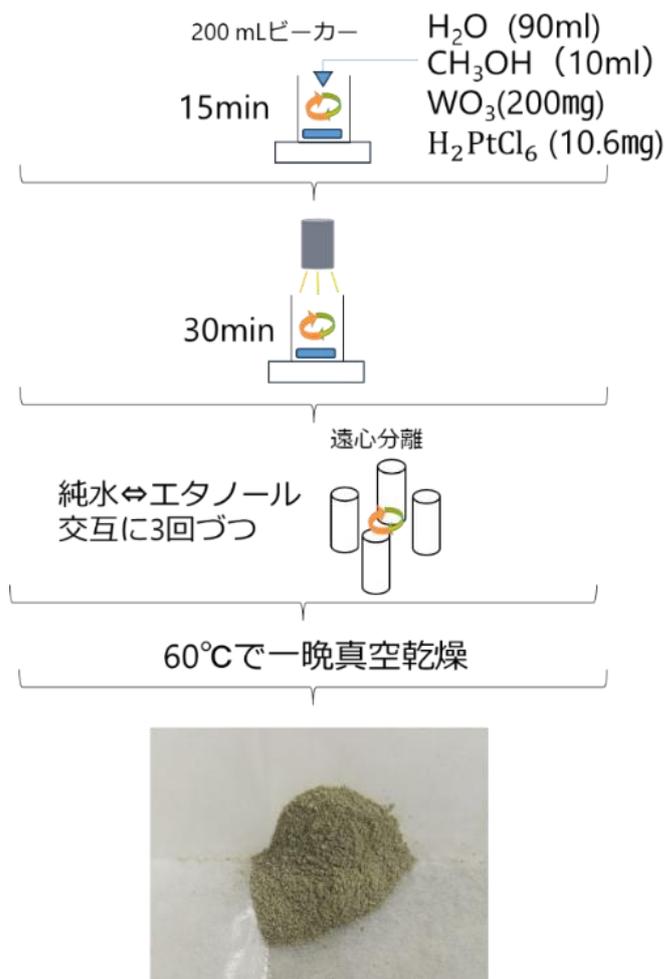


Fig.2-4(a) 光析出法による Pt 担持 WO₃ の合成方法

NR 系光触媒粉末の特徴は電子と正孔の輸送先として適した露出結晶面がそれぞれ異なることである。この結果、電荷分離効率が促進され光触媒特性が向上する。電子と正孔の輸送先は結晶相に依存する。WO₃NR 上に光析出した白金ナノ粒子の元素マッピングを Fig.2-4(b)(c)に記す。WO₃(0)は Pt が h-WO₃ 領域の 110 面に担持したのに対して WO₃(0.05)は Pt が t-WO₃ 領域に担持している。これは、本研究で作成した WO₃NR の電子と正孔の輸送先として最適な露出結晶面が、シュウ酸を滴下することで変化することを示している。このメカニズムを結晶相と結晶内ヘテロ接合の観点から考察する。

WO₃(0)は主に h-WO₃によって形成されており、h-WO₃の電子輸送は W₆⁺と W₅⁺の価数状態の可逆的变化によって進行する[83][84]。Fig.2-3(b)より[001]方向に細孔トンネルを持つ h-WO₃の W 原子は、酸素原子に囲まれた八面体の中心に存在している。八面体の頂点酸素原子は、[001]方向への電子の移動を妨げるため、光励起された電子は[100]方向に沿って移動し、(100)表面に蓄積される。そのため Pt は WO₃(0)の 100 表面に担持される。

一方、WO₃(0.05)は t-WO₃領域である端面のみに Pt が析出された。上記の説明では中央に存在する h-WO₃の電子輸送は 100 面となるためロッドの側面部にも Pt がつくはずである。よって、結晶相のみの考察では端面部のみに Pt が担持した理由を説明することはできない。そこで WO₃内部に位置選択的に形成された異種結晶相によるヘテロ接合の影響を考察した。Fig.2-3(c)から、WO₃(0.05)の中心付近には h-WO₃が存在し、端面には t-WO₃が存在する。そのため WO₃(0.05)内の h-WO₃と t-WO₃の領域界面にはヘテロ接合が形成されていると推測できる。光触媒反応において、ヘテロ接合が形成された場合 Z スキーム反応が起こることが多数報告されている。Fig.2-2(h)に示した h-WO₃と t-WO₃の CB と VB を考慮すると、Z スキーム反応が起こった場合、貴側に CB を持つ t-WO₃領域に電子が集約され、卑側に VB を持つ h-WO₃領域に正孔が集約する。この場合、WO₃(0.05)内の電子は端面に集約されるため Pt は NR の端面に担持する。よって、WO₃(0.05)の端面に Pt が担持した理由は、Fig.2-4(d)に示すように、位置選択的に形成された h-WO₃と t-WO₃が領域界面でヘテロ接合を形成し Z スキームが行われたからだと推測できる。

WO₃NR 内の異種結晶相の界面で Z スキームが行われた場合、どの範囲のキャ

リアが有効に作用するかを調べるため、拡散長を計算した。フォトルミネッセンス測定からキャリア寿命を実験的に求めた先行研究では、h-WO₃ のキャリア寿命は 1.31ns、t-WO₃ のキャリア寿命は 1.62 ns、であることが報告されている [85][86]。また WO₃ のキャリア移動度は 3~5 cm²/Vs と報告されているためアインシュタインの関係式 ($D = \mu K_B T / e$ ($D =$ 拡散係数、 $\mu =$ キャリア移動度、 $K_B =$ ボルツマン定数、 $T =$ 温度、 $e =$ 電気素量)) を用いると拡散係数は 0.105 cm²/s と求まる [87]。拡散長は下記に示す拡散係数とキャリア寿命の平方根で求まる。

$$l = \sqrt{D\tau} \quad (l = \text{拡散長}, \tau = \text{キャリア寿命})$$

これらの結果から h-WO₃ の拡散長は 117nm、t-WO₃ の拡散長 130nm と算出された。Fig.2-3(a)の SEM 像から WO₃NR の側面の直径は WO₃NF の直径の半分と仮定すると 2~3 μm となる。WO₃NR の先端は 30~50nm である。従って、光励起されたキャリアは側面方向にはすべて移動することが可能であり、異種結晶相の界面にも結晶相比率にもよるがある程度の範囲で移動が可能であることが推測された。

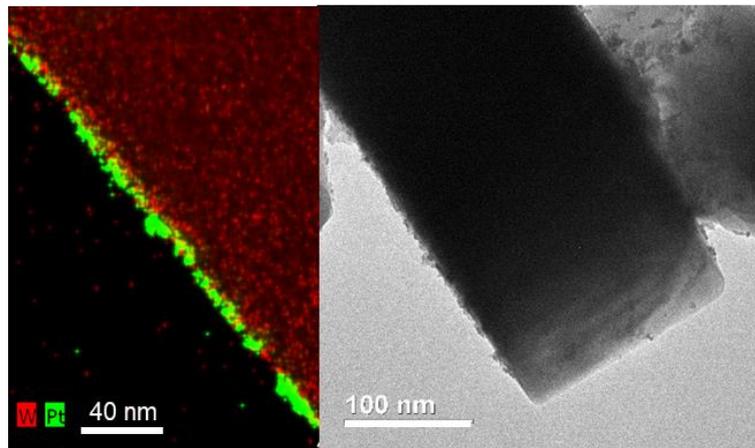


Fig.2-4(b) 白金を担持した $\text{WO}_3(0)$ の TEM 像と Pt(緑)と W(赤)の対応する元素マッピング像。 [original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

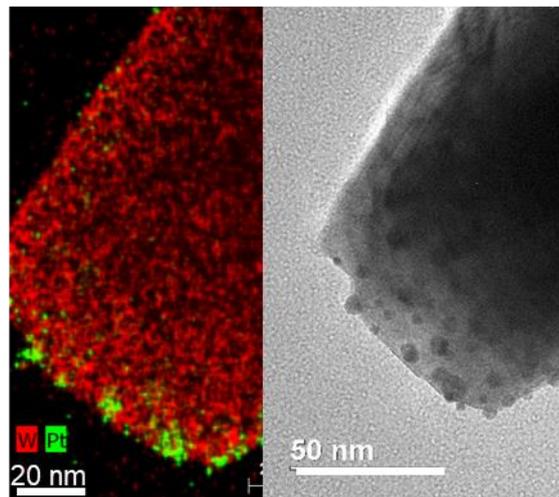


Fig.2-4(c) 白金を担持した $\text{WO}_3(0.05)$ の TEM 像と Pt(緑)と W(赤)の対応する元素マッピング像。 [original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

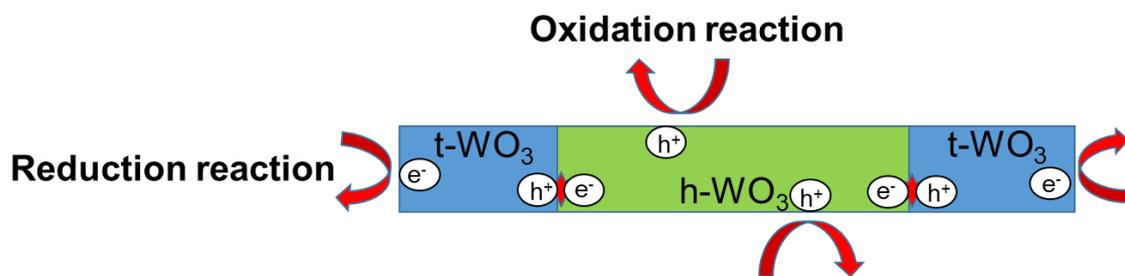


Fig.2-4(d) $\text{WO}_3(0.05)$ の光触媒反応における Z スキーム模式図。
[original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

2-5-2 メチレンブルー光触媒分解

Zスキーム反応の更なる追跡として、Ptを担持した $\text{WO}_3(\text{Pt}/\text{WO}_3)$ によるMB(有機色素の一種)分解を行った。助触媒を担持する目的は、光触媒効果の大幅な向上によって滴下シュウ酸濃度による WO_3 光触媒能力の比較を明確にするためである。メカニズムは、まずFig.2-4(e)に示すように、光触媒と貴金属が接触することでバンドの曲がりが生じる。その後、光照射によって生じる励起電子が貴金属との界面でショットキー障壁を形成することで、電荷分離を促進させる[88][89]。助触媒としてPtを選択した理由は、CBの深い t-WO_3 と適切なショットキー障壁を形成させるには、仕事関数の大きいPtを使用することが望ましいからである[90]。

MB分解の実験手法は、最初に Pt/WO_3 光触媒粉末(50 mg)をMB水溶液(3.0×10^{-3} g/L, 100 ml)に分散させ、暗所で吸脱着平衡に達するまで1時間攪拌する。次に、可視光($420\text{nm} \leq \lambda \leq 780\text{nm}$)照射し、20分ごとに1mlの溶液を回収する。最後に、遠心分離によって光触媒粉末と分離したMB溶液を紫外可視近赤外分光光度計(UV-3600Plus、島津製作所)で測定した。測定波長はMBのメインピークである668nmを使用し、ピークの減少量によって各種 Pt/WO_3 のMB分解定量比較を行った。Fig.2-4(f)の結果から $\text{Pt}/\text{WO}_3(0.05)$ が最も分解効率が高く、2時間後にはMBを完全分解していることが分かる。MBは光触媒分解の他に可視光照射下においては、有機色素の光誘起電子が半導体光触媒の伝導帯に移動し、MBの構造変化を誘発することが報告されているが、Fig.2-4(g)の対照実験から、本実験においてはほぼ100%光触媒反応によって分解されていることが確認された[91][92]。またFig.2-4(h)のサイクル実験の結果は Pt/WO_3 の耐久性が確かなものであることを証明している。 $\text{WO}_3(0.025)$ のMB分解効率が $\text{WO}_3(0)$ よりも悪い理由は、比表面積が $5.93 \text{ m}^2/\text{g}(\text{WO}_3(0))$ から $4.46 \text{ m}^2/\text{g}(\text{WO}_3(0.025))$ へと急激に減少しているため(Table1)、MB吸着量が小さくなり、分解効率が悪化したからだと考えている。

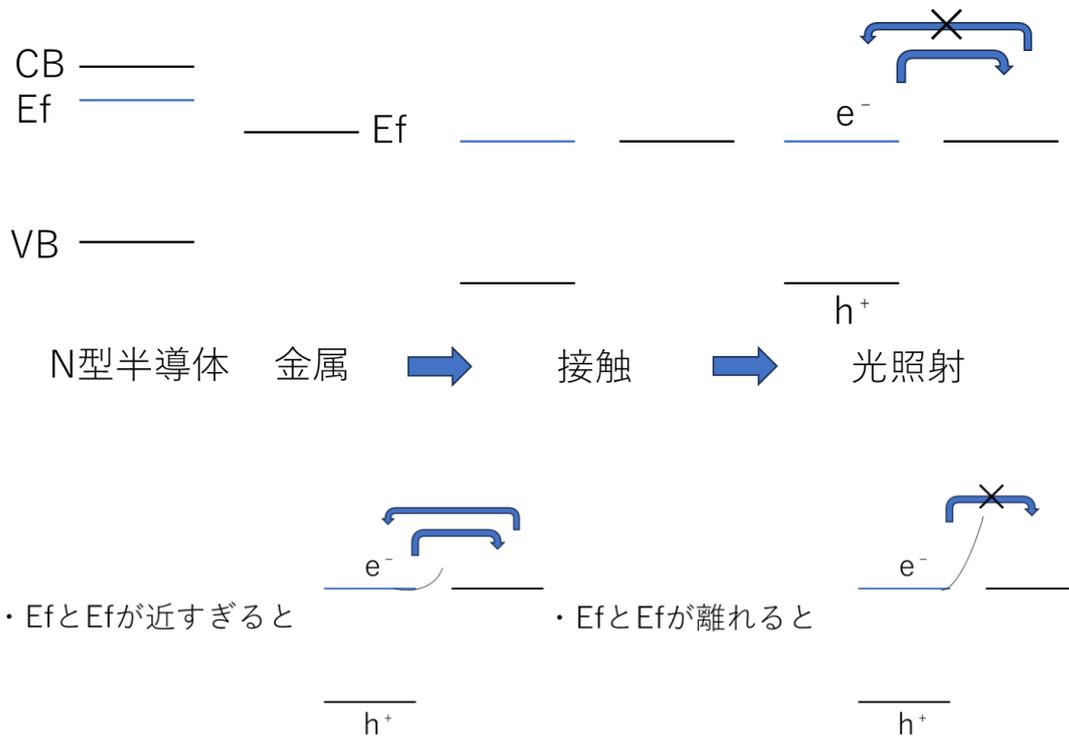


Fig.2-4(e) ショットキー障壁の模式図

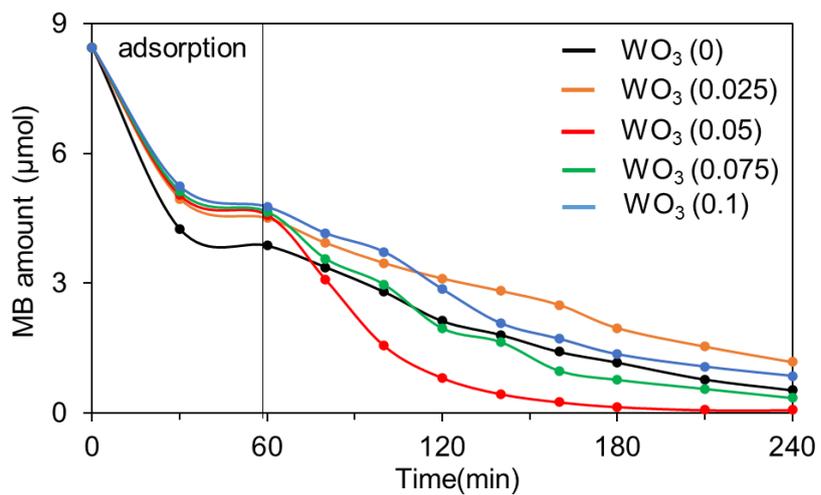


Fig.2-4(f) Pt/WO₃ を用いた MB 光触媒分解
[original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

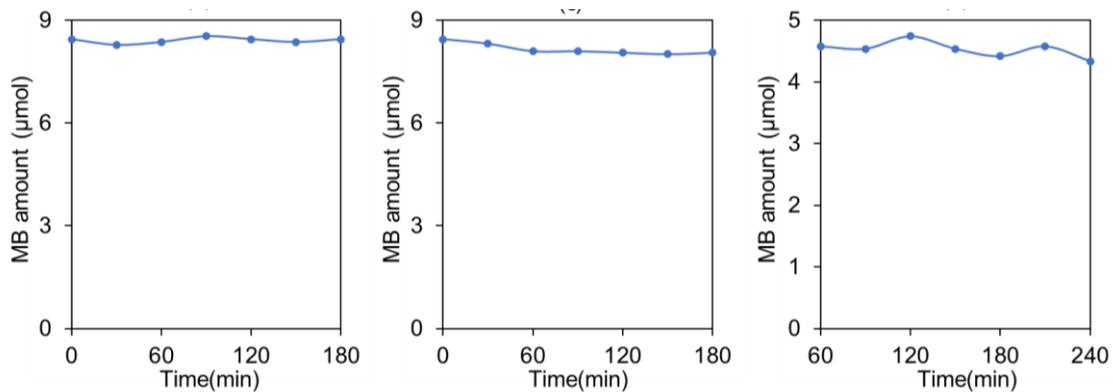


Fig.2-4(g) 光触媒実験における対照実験。(左から順に、暗所で無触媒、VIS照射下で無触媒、暗所でPt/WO₃(0.05)存在下)
[original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

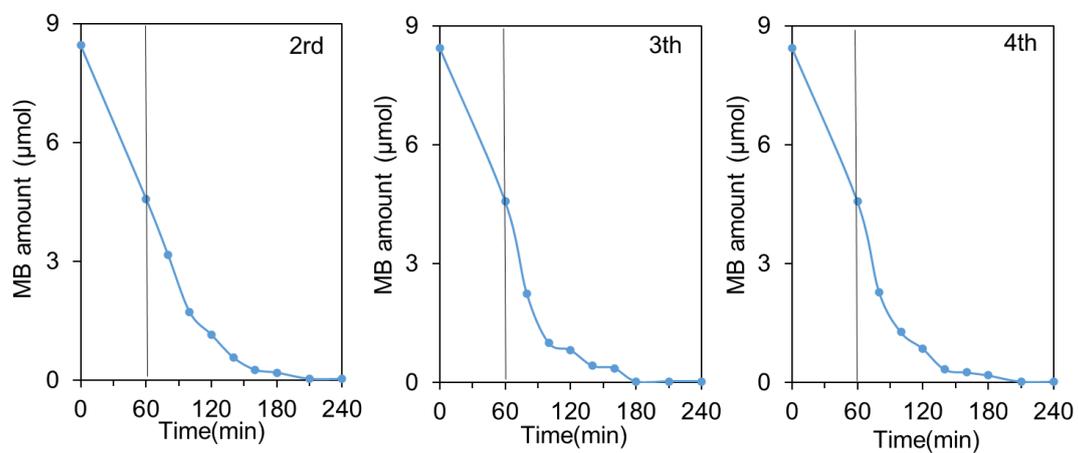


Fig.2-4 (h) Pt/WO₃(0.05)のサイクル実験
[original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

光触媒が有機色素を酸化分解する分解源として、正孔(h^+)、活性酸素($\cdot O_2^-$ 、 O_2 ラジカル)、ヒドロキシラジカル($\cdot OH$ 、 OH ラジカル)が挙げられる。正孔は光触媒に光が照射されることで生成され、その正孔が水を酸化分解することで OH ラジカルを生成する。 O_2 ラジカルは励起電子が溶存酸素を還元することで生成する。 MB の分解プロセスを明らかにするため、 $Pt/WO_3(0.05)$ を用いた MB 分解中にラジカル補足材や電子正孔補足材を滴下した[93][94]。Fig.2-4(i)は、 MB が主に OH ラジカルと O_2 ラジカルによって分解されていることを示している。 MB 分子がラジカル種を生成する場合、Fig.2-4(g) の対照実験でも、 MB の光分解が進行するため、これらのラジカル種の生成源は Pt/WO_3 である。これらの結果は、 $Pt/WO_3(0.05)$ が溶存酸素から O_2 ラジカルを生成するための還元電位と H_2O から OH ラジカルを生成するための酸化電位を有していることを示唆する結果となっている。

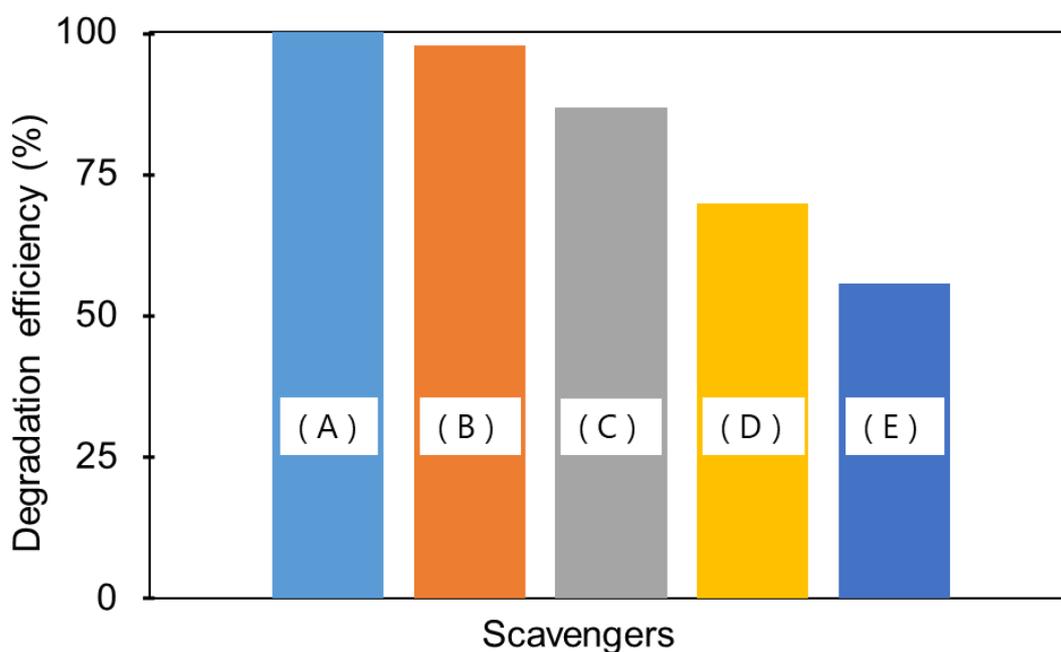


Fig.2-4 (i) $WO_3(0.05)$ による MB 光酸化分解に対する各種捕捉剤の効果 (A) 非スカベンジャー (B) $DMSO(e^-)$ (C) シュウ酸ナトリウム(h^+) (D) p-ベンゾキノン($O_2\cdot^-$) (E) IPA($OH\cdot$) [original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

h-WO₃はVBが3.49 V(vs NHE)であり、OHラジカルの生成電位[E(H₂O/OH·) = 2.72 V (vs NHE)]よりも貴側に位置しているため水からOHラジカルを生成することができる[27][28][29]。一方CBは0.69 V(vs NHE)であり、溶存酸素の還元電位[E(O₂/·O₂⁻) = -0.33 V (vs NHE)]よりも貴側に位置しているため溶存酸素からO₂ラジカルを生成できない[95]。還元電位を満たしていない場合でもバンドファイリング効果により還元反応が起こることが報告されているが、h-WO₃のCBは溶存酸素の還元電位よりも明らかに貴側に位置しているためO₂ラジカルの生成は考えられない。一方、t-WO₃のVB(2.49 V (vs NHE))はOHラジカルの生成電位よりも卑側に位置しているためOHラジカルを生成できない。また、CB(-0.24 V (vs NHE))も、O₂ラジカルの生成電位は満たしていないため理論的にはO₂ラジカルを生成することができない。しかし、t-WO₃のCBはO₂ラジカルの生成電位よりもわずかに貴側に位置しているためバンドファイリング効果によりO₂ラジカルを生成できる可能性がある。また、t-WO₃は溶存酸素からヒドロペルオキシラジカル(HO₂·、HO₂ラジカル)の生成電位 [E(O₂/HO₂·) = -0.046 V (vs NHE)]を満たしている[30][31]。HO₂ラジカルはpKa=4.8の時、以下のような可逆反応が起きる[96][97][98][99]。



H₂OのpKaは14.7であるが、WO₃は酸性酸化物であるため、WO₃表面近傍の溶液は酸性側に傾く[100][101]。従ってt-WO₃はHO₂ラジカルを通してO₂ラジカルを生成する可能性がある[102][103][104]。文献によっては、このような可逆反応を省いて、O₂ラジカルの生成電位を[E(O₂/·O₂⁻) = -0.046 V (vs NHE)]と記載しているものもある[105][106][107]。上記の考察から、WO₃(0.05)内部のh-WO₃が正孔によってOHラジカルを生成し、t-WO₃が励起電子によってO₂ラジカルを生成していることが予想できる。Fig.2-2(h)を考慮すると、ラジカル種の生成からも、WO₃NR内部に適切な比率でh-WO₃とt-WO₃が位置選択的に形成された場合、その界面でZスキーム反応が起こることが示唆された。

2-6 光触媒水素生成

2-6-1 メタノール水溶液からの光触媒水素生成

光触媒水素生成に用いた実験装置の概略図を Fig2-5(a)に示す。まず 50ml ビーカーに純水 35ml、 CH_3OH 15ml、 Pt/WO_3 粉末 300 mgを加え 30 分攪拌し Fig2-5(a)の閉鎖系内に設置した。次に可視光($420\text{nm} \leq \lambda \leq 780\text{nm}$)照射 1 時間おきに 5 回発生ガス種のサンプリングを取得した。

Fig.2-5(a)は、 $\text{Pt}/\text{WO}_3(0)$ は水素を生成しなかったが、 $\text{Pt}/\text{WO}_3(0.05)$ は H_2 を生成(約 1nmol/h)したことを示している。 $\text{WO}_3(0)$ には、 H^+ を H_2 に還元できる t- WO_3 が少量含まれているが、 $\text{WO}_3(0)$ の主要部分は h- WO_3 で構成されており、Fig.2-4(b)に示すように、Pt 助触媒はナノロッド中の h- WO_3 領域に析出していることから、Z スキームが適切に形成されておらず、Pt へトラップされた電子は h- WO_3 の還元電位を持つため、 H_2 が生成されなかったと考えられる。一方、Z スキームが示唆された $\text{WO}_3(0.05)$ は、Pt にトラップされる電子が t- WO_3 の還元電位を持つため、メタノール水溶液(30%)からの光触媒 H_2 生成が可能になったと考えられる。Fig.2-6(c)の対照実験は WO_3 の光触媒反応によってメタノール水溶液から H_2 が生成されたことを証明している。 WO_3 単体による光触媒水素生成は世界初であり、この結果も $\text{WO}_3(0.05)$ 内の h- WO_3 と t- WO_3 が Z スキームを形成していることを支持している。

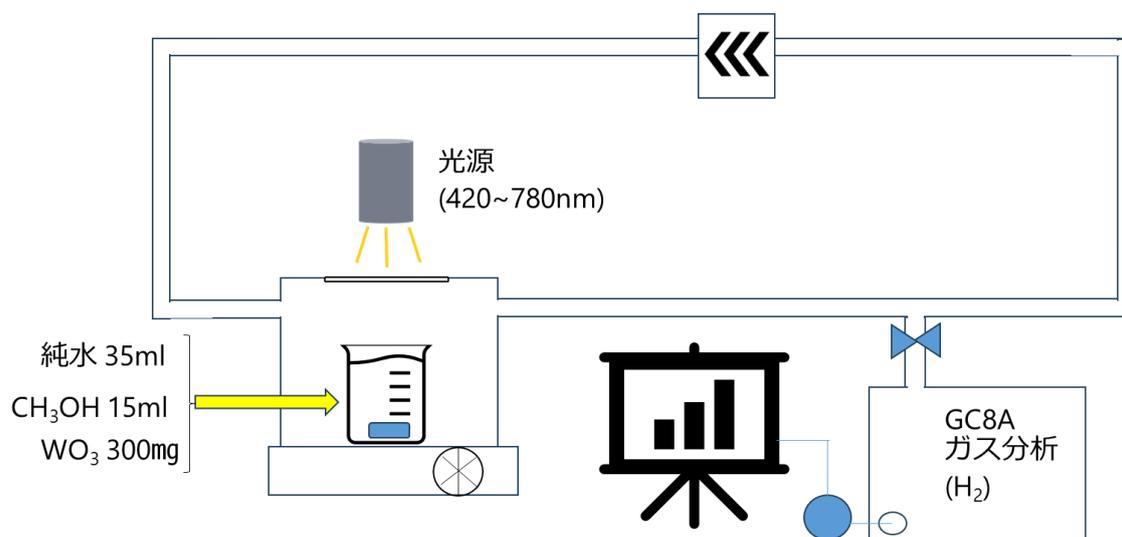


Fig.2-5 (a) 光触媒水素生成の実験装置概略図

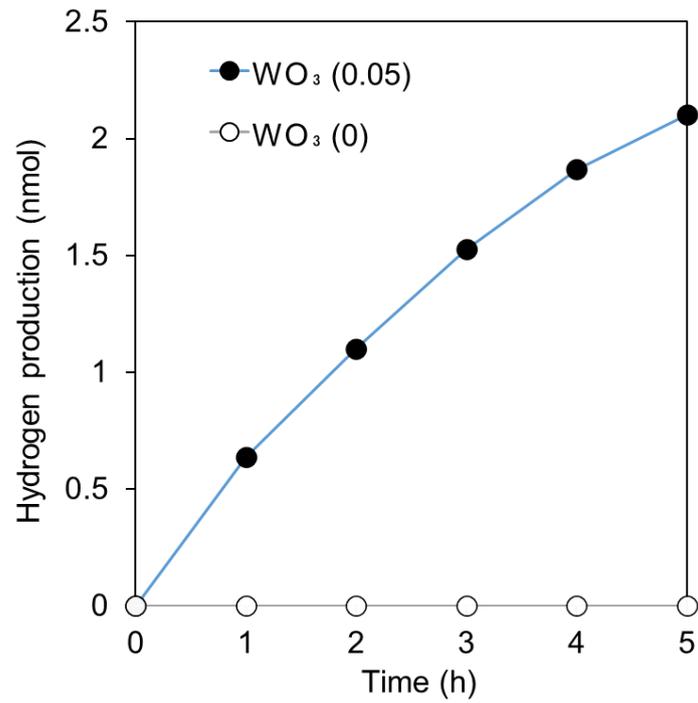


Fig.2-5(b) CH₃OH 水溶液(30%)からの光触媒 H₂ 生成
[original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

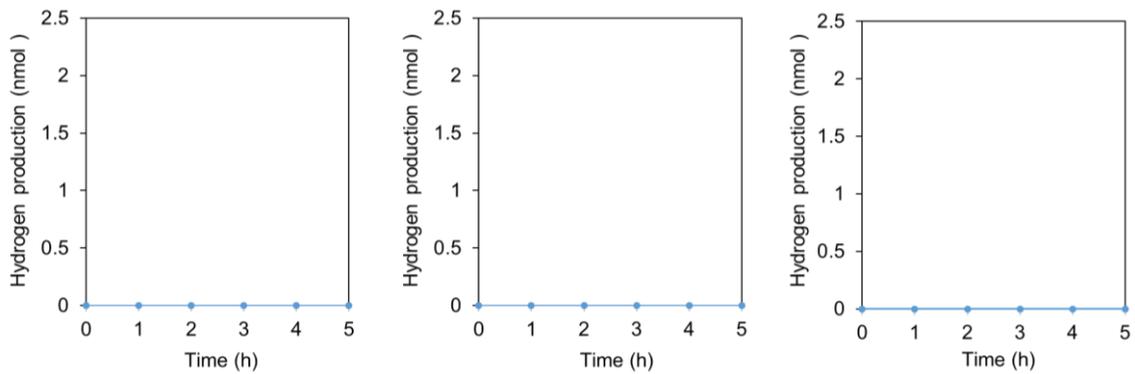


Fig.2-5(c) 光触媒実験における対照実験。(左から順に、暗所で無触媒、VIS 照射下で無触媒、暗所で Pt/WO₃(0.05)存在下) [original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

2-6-2 アンモニアボラン水溶液からの光触媒水素生成

アンモニアボランは液化水素よりも高濃度の水素を含んでおり、常温常圧でも安定であるため水素の貯蔵方法として利用されている。アンモニアボランから水素を取り出す方法として、金属を担持させた酸化物半導体による加水分解が行われており、Pt/WO₃ もアンモニアボランを加水分解し水素が取り出せることが報告されている。近年の研究では、光触媒反応によって生成されたラジカル種がアンモニアボランを酸化分解し水素を取り出せることも報告されているため、Fig.2-4(h)の結果から、ラジカル種の生成が確認された Pt/WO₃(0.05)を利用し、アンモニアボランから加水分解と光触媒作用を組み合わせた効率的な水素生成を試みた [108]。実験方法は、まず 50ml のビーカーに 50ml の純水とアンモニアボラン 50 mgを加え 15 分攪拌した。その後 Pt/WO₃(0.05)を 1 mg加え、Fig.2-5 (a) の閉鎖系に設置し可視光(420nm $\leq\lambda\leq$ 780nm)照射を行った。

Fig.2-5(d)から、可視光照射下の H₂ 生成速度(0.90 $\mu\text{mol mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)は、暗所での H₂ 生成速度 (0.33 $\mu\text{mol mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) の約 2.7 倍となることが分かる。また、Pt/WO₃(0.05)を添加しないアンモニアボラン水溶液に可視光を照射しても、水素は発生しなかった。つまりこの結果は、Pt/WO₃(0.05)がアンモニアボラン水溶液の加水分解を光触媒反応によってアシストしたことを示している。また、ラジカル種のみがアンモニアボラン水溶液から光触媒水素生成が可能であることを考慮すると、この結果もやはり、WO₃(0.05)内の t-WO₃ と h-WO₃ が界面で Z スキームを引き起こしていることを支持している。

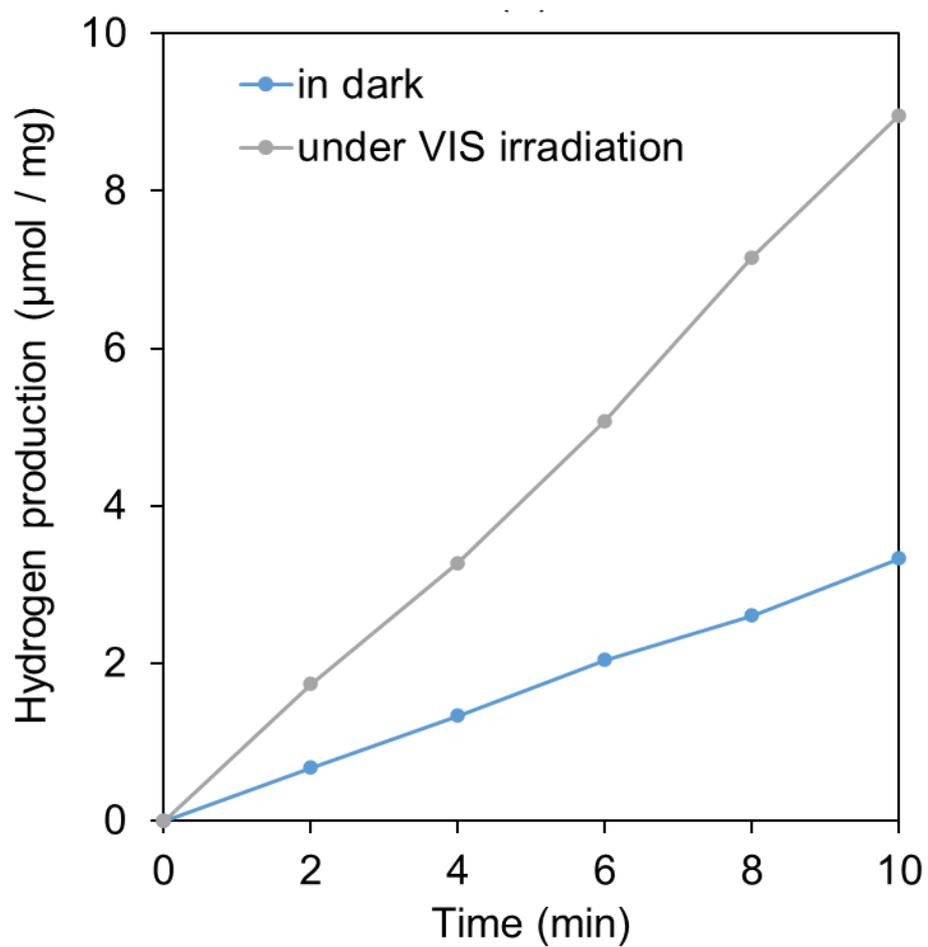


Fig.2-5(d) $\text{WO}_3(0.05)$ を用いたアンモニアボラン水溶液からの H_2 生成。
[original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

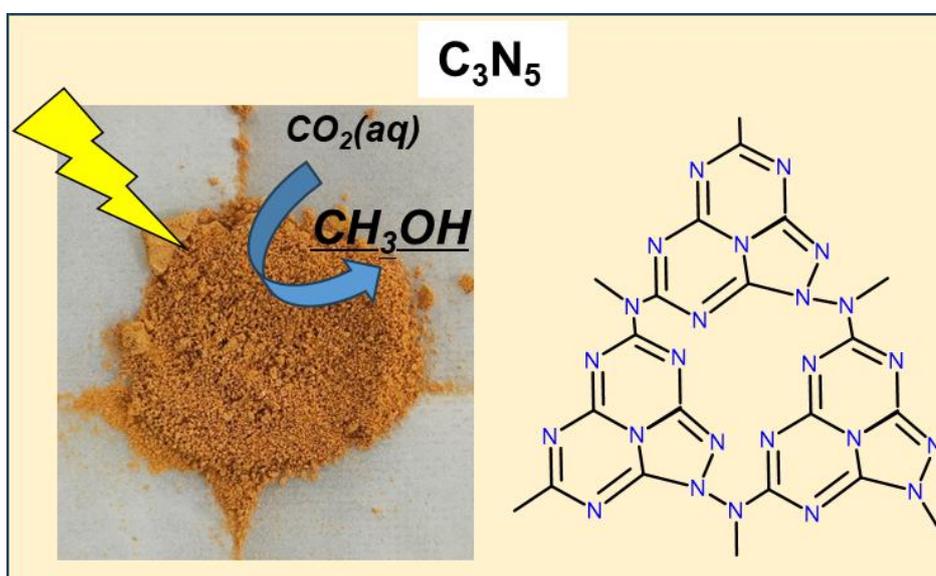
2-7 第2章のまとめ

水熱合成途上に添加するシュウ酸溶液の濃度を調整することで WO_3NR の形態と結晶相を制御した。シュウ酸の濃度を増加させると、合成されたナノロッド状の WO_3 は、ナノロッドの凝集を伴うフラワー状や板状のものに変化した。それと並行して、支配的な結晶相も六方晶(h-WO_3)から三斜晶(t-WO_3)へと徐々に変化した。さらに、光析出法を用いることで、 WO_3NR の特定の結晶表面への白金ナノ粒子の位置選択的担持が確認された。 $\text{WO}_3(0)$ と $\text{WO}_3(0.05)$ で白金析出に適した露出結晶表面が異なるのは、 WO_3NR における酸化還元反応場の反転を意味している。この現象は、 $\text{WO}_3(0)$ は h-WO_3 の結晶構造、 $\text{WO}_3(0.05)$ は WO_3NR の内部で空間的に分離した h-WO_3 と t-WO_3 の領域界面でのヘテロ接合から構築される Z スキーム、に起因すると考えられる。さらに、光触媒 MB 酸化分解により $\text{WO}_3(0.05)$ が高性能光触媒として有望であることが示され、ラジカル種の発生とその酸化還元電位からも Z スキームが起こっていることが支持された。最後に、 $\text{WO}_3(0.05)$ は世界で初めて WO_3 単体でメタノール溶液からの水素生成を可能にし、アンモニアボラン加水分解からの H_2 生成を可視光アシストすることに成功した。本章の全てのデータが単一 WO_3 内部の異種結晶相が Z スキームを形成していることを支持する結果を示しているため、本研究は、光触媒反応を利用した H_2 生成の実用化に向けて、新たな材料設計の指針を築いたといえるだろう。

第 3 章

窒素リッチな窒化炭素(C_3N_5)による光触媒水素

生成と選択的 CO_2 還元



[original paper,[1]] Copyright (2023) Elsevier

3-1 薬品と使用装置

第3章の研究では、以下の化学物質と試薬を購入し、精製せずに使用した。

- ・ 3-アミノ-1,2,4-トリアゾール (AT、 $C_2H_4N_4$ 、東京化成工業；>98%)
- ・ メラミンモノマー ($C_3H_6N_6$ 、東京化成工業；>98%)
- ・ トリエタノールアミン (TEOA、 $N(CH_2CH_2OH)_3$ 、ナカライテスク；>98%)
- ・ ニトロブルー塩化テトラゾリウム (NBT、 $C_{40}H_30Cl_2N_{10}O_6$ 、東京化成工業；>98%)
- ・ テレフタル酸 ($C_6H_4(COOH)_2$ 、ナカライテスク；>98%)
- ・ 水酸化ナトリウム (NaOH、ナカライテスク；5M)

第3章の研究では、以下の装置を使用した。

- ・ 透過型電子顕微鏡 (TEM)、備え付き品としてエネルギー分散型 X 線 (EDX) 分光計 (Tecnai Osiris、FEI)
- ・ 比表面積・細孔分布測定装置 (ASAP2020、Micromeritics)
- ・ X 線光電子分光装置 (JPS-9010TR、JEOL)
- ・ フーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR-B、Bruker)
- ・ X 線回折計 (XRD、D8 ADVANCE、Bruker)、 $CuK\alpha$ 線 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)
- ・ 紫外可視近赤外 (UV-vis-NIR) 分光光度計 (UV-3600Plus、島津製作所)
- ・ 電気化学インピーダンス (EI) 分析装置 (VersaSTAT3、AMETEK)
- ・ キセノンランプ (MAX-303、朝日分光)、 $385\text{nm} \leq \lambda \leq 780\text{nm}$ 、 $1800\text{mW}/\text{cm}^2$
(キセノンランプ使用時はビーカー上部から 5 cm の高さから光照射で統一した。)
- ・ 分光蛍光光度計 (RF-6000、島津製作所)
- ・ ガスクロマトグラフ (GC-2014、島津製作所)、Column: Shincarbon-ST:120°C、
Detector: TCD: 150°C、Carrier gas: Ar: 20 mL/min
- ・ ガスクロマトグラフ (GC-2014、島津製作所)、Column: Sunpak-H

3-2 C_3N_5 と $g-C_3N_4$ の合成方法

Fig.3-1(a) に C_3N_5 粉末、Fig.3-1(b) に $g-C_3N_4$ 粉末の合成方法を示す。 C_3N_5 、 $g-C_3N_4$ 共に前駆体を毎分 $5^\circ C$ で昇温し、 $550^\circ C$ で 3h 保持した後、自然冷却を行った。AT は吸水性が高いため、実験条件の統一を図る目的で、一定量の吸水を行った後、オイルバスで加熱、真空乾燥を行うことで、含水を蒸発させた。また、電気化学測定などに使用する各種の窒化炭素薄膜は、熱処理時に FTO を加えることで薄膜化した。



Fig.3-1(a) $g-C_3N_4$ の合成方法

Fig.3-1(b) C_3N_5 の合成方法

3-3 表面解析

合成された C_3N_5 と $g-C_3N_4$ の TEM 像を Fig.3-2(a)(b)に示す。 C_3N_5 の粒径は約 $5\mu m$ 、 $g-C_3N_4$ の粒径は約 $1\mu m$ であることが確認できる。この結果は C_3N_5 が $g-C_3N_4$ よりも熱重合が進展していることを示しており、 C_3N_5 の比表面積が $2.6m^2/g$ 、 $g-C_3N_4$ の比表面積が $5.4m^2/g$ であることとの相関性が示された。さらに C_3N_5 と $g-C_3N_4$ は共に層状構造を持っていることが確認できる。

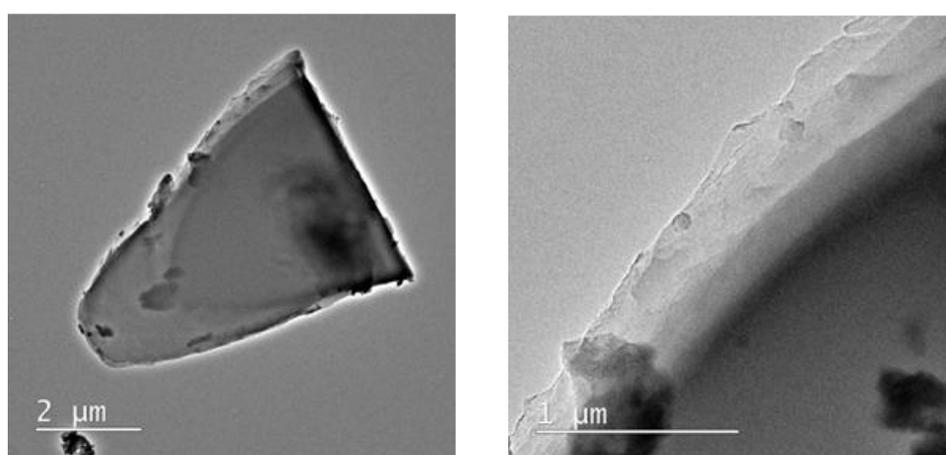


Fig.3-2(a) C_3N_5 の TEM 像

[original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

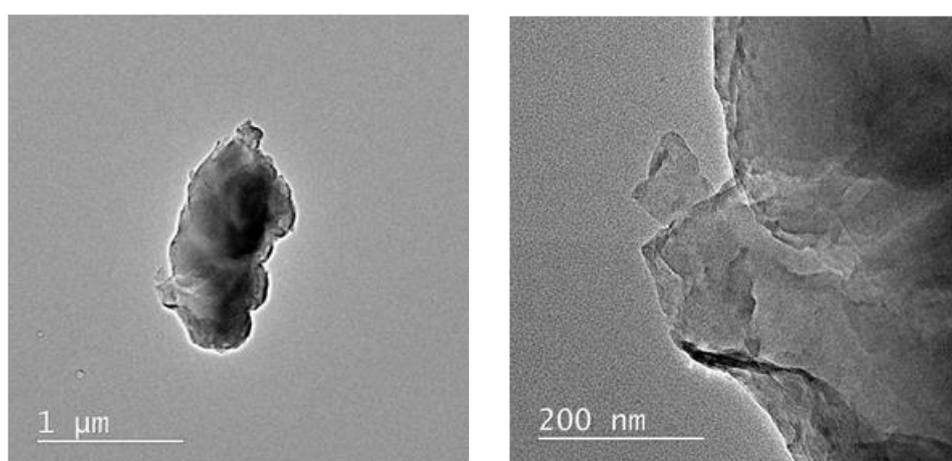


Fig.3-2(b) $g-C_3N_4$ の TEM 像

[original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

3-4 構造解析

Fig.3-3(a)に g-C₃N₄ と C₃N₅ の IR スペクトルを示す。C₃N₅、g-C₃N₄ 共に窒化炭素のメインピークである、800~900cm⁻¹ のトリアジン環に由来する吸収ピーク、1100~1700cm⁻¹ の C-N および C=N 結合に由来する吸収ピーク、2900~3400cm⁻¹ の C-N-H、N-H、O-H など末端基に由来する吸収ピークが確認された[109][110]。C₃N₅ の 800~900cm⁻¹ の吸収ピークは g-C₃N₄ の吸収ピークよりも小さく、これは窒化炭素の内部骨格であるトリアジン環の一部が AT 前駆体由来の 5 員環に置き換わっていることを示唆している。実際、合成された窒化炭素には前駆体骨格の一部が存在していることがいくつかの先行研究でも報告されている [111][112][113]。また、C₃N₅ の 800~900cm⁻¹ の吸収ピークも g-C₃N₄ の吸収ピークより小さい。これは C₃N₅ の末端基が g-C₃N₄ より減少したことを示しており、TEM 像(Fig.3-2)や比表面積と相関性がある。1100~1700cm⁻¹ のブロードな吸収ピークに大きな違いがみられなかった。

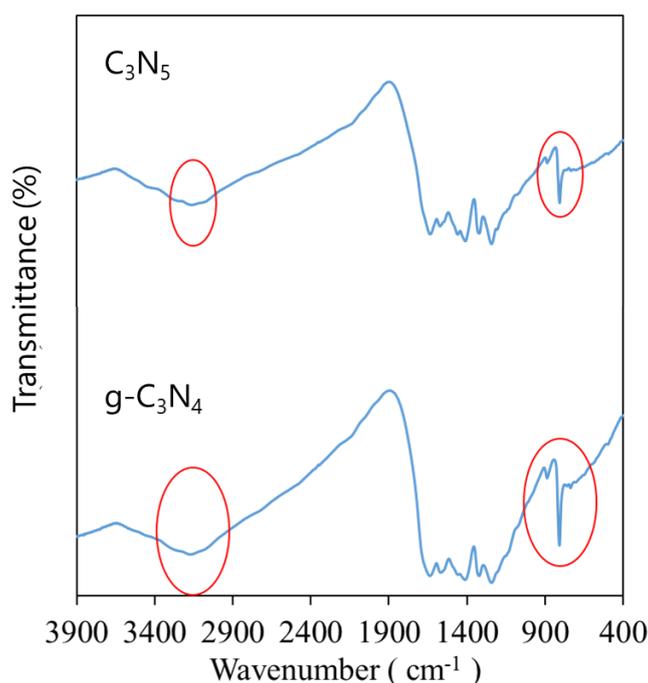


Fig.3-3(a) C₃N₅ と g-C₃N₄ の IR スペクトル
[original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

Fig.3-3(b)(c)(d)に C_3N_5 と $g-C_3N_4$ の XPS 解析結果を示す。 $C1s$ の 284.6 eV のピークを帯電補正のピークとした。 $N1s$ の解析結果から、 C_3N_5 は $C-N-C:N-(C)_3:N-H, N-OH=14:67:19$ 、 $g-C_3N_4$ は $C-N-C:N-(C)_3:N-H, N-OH=28:50:22$ のピーク比が得られた[1114][115][116]。 $g-C_3N_4$ に対して C_3N_5 の $N-(C)_3$ の比率が大きく、 $N-H$ と $N-OH$ の比率が小さいことは、粒径が大きくなっていることを示しており、TEM 観察の結果(Fig.3-2)や BET 比表面積の測定結果と一致している。また、 C_3N_5 の $C-N-C$ の強度が $g-C_3N_4$ よりも小さいことは、FTIR スペクトル(Fig.3-3(a))で議論したように、トリアジン骨格の 6 員環の一部が 5 員環に置き換わっていることを反映していると考えられる。 C_3N_5 は 404 eV 付近に小さな π 電子ピークが観測された。これは窒素含有量の増加に伴う非共有電子対の増加により、 $n-\pi^*$ 遷移が促進されたためだと考えられる[117]。 C_3N_5 (4.55×10^4) の $O1s$ シグナルのピーク面積は $g-C_3N_4$ (5.70×10^4) よりも小さい。酸素ピークは吸着酸素種と末端 OH 基に由来するため、 C_3N_5 の $O1s$ ピーク強度の減少は、 C_3N_5 の粒子サイズが大きくなっていることと相関している[118][119]。

合成した C_3N_5 と $g-C_3N_4$ の炭素原子と窒素原子の組成比 (C/N) を、XPS スペクトルから計算した。まず $N1s$ シグナルと $C1s$ シグナルを、Gauss-Lorentz 混合関数を用いて計算し、次に $C1s$ シグナルのピーク面積を感度 4.079 で割った値と、 $N1s$ シグナルのピーク面積を感度 7.041 で割った値の比を計算した。その結果、 C_3N_5 の C/N 比は $3:4.93$ 、 $g-C_3N_4$ の C/N は $3:3.96$ と計算され、化学組成がほぼ化学量論的であることが確認された。

FTIR と XPS データに基づいた C_3N_5 と $g-C_3N_4$ の構造を Fig.3-3(e)に模式的に示す。異なる前駆体を用いたにも関わらず、5 員環部分を除く C_3N_5 と $g-C_3N_4$ の構造骨格が同じである理由は、 $g-C_3N_4$ の前駆体であるメラミンはシアナミドの熱重合によって形成されており、 C_3N_5 の前駆体である AT は熱重合の過程で解離によってシアナミドを形成するからである[120][121][122]。

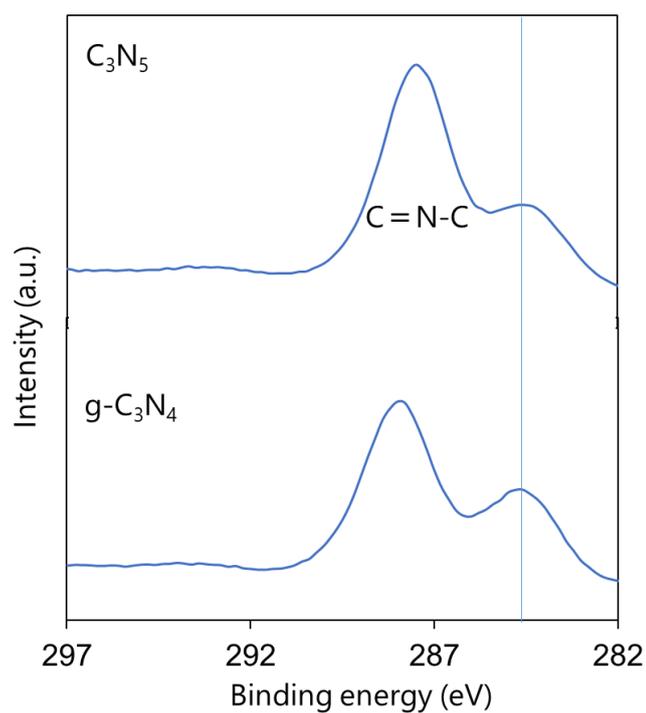


Fig.3-3(b) C_3N_5 と $g-C_3N_4$ の $C1s$ 軌道の XPS スペクトル
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

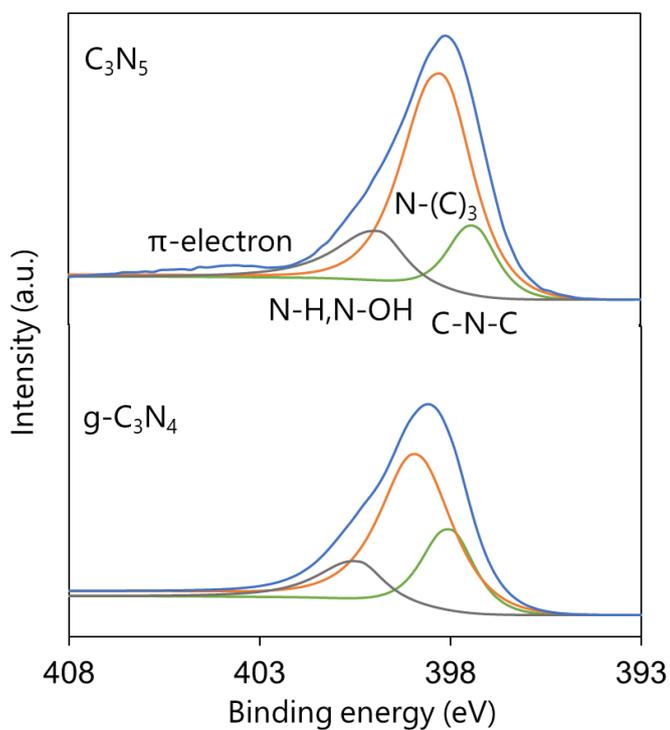


Fig.3-3(c) C_3N_5 と $g-C_3N_4$ の $N1s$ 軌道の XPS スペクトル
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

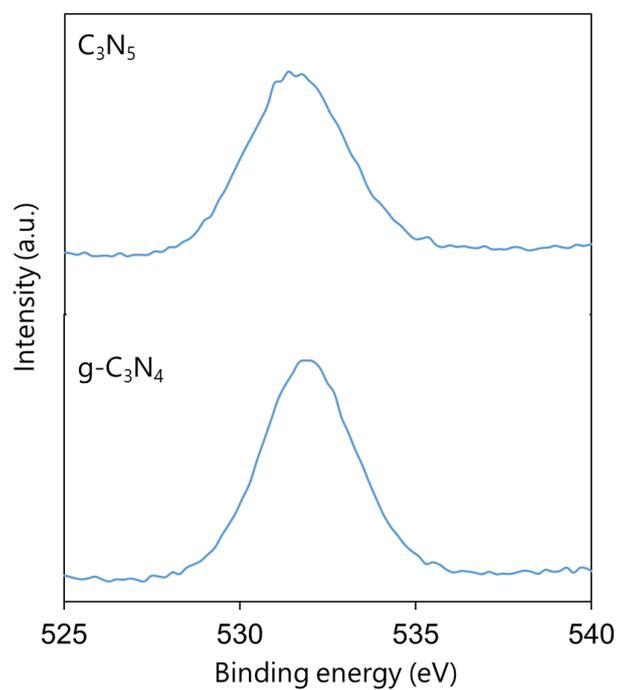


Fig.3-3 (d) C_3N_5 と $g-C_3N_4$ の O1s 軌道の XPS スペクトル
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

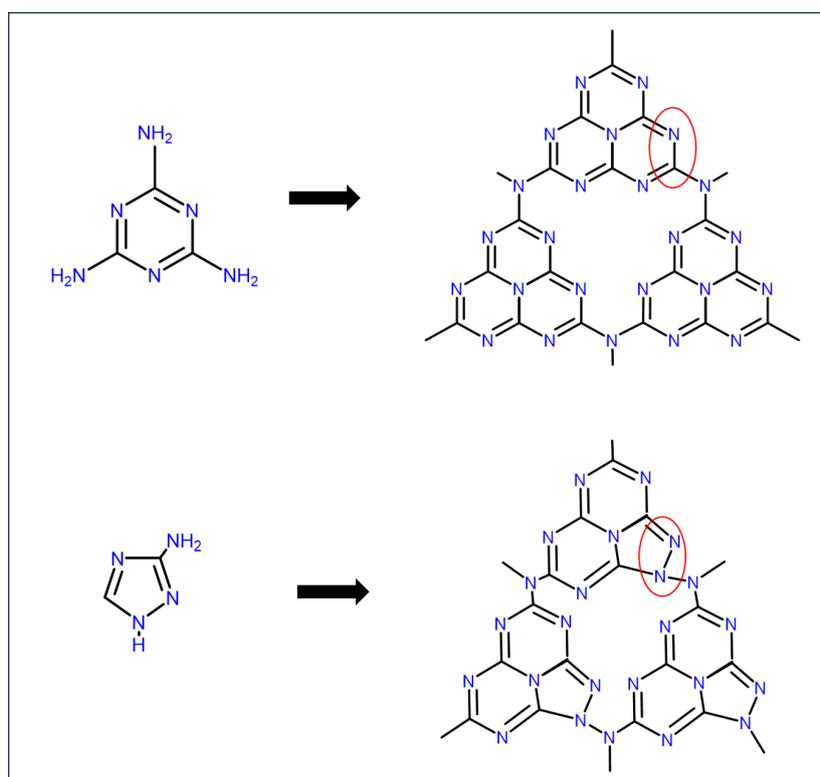


Fig.3-3(e) 上段 $g-C_3N_4$ の構造式、下段 C_3N_5 の構造式
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

Fig.3-3(f)の XRD データは、 C_3N_5 と $g-C_3N_4$ が共に 100 と 002 にスペクトル強度を持つことを示している。100 ピークは 2 次元方向の面内秩序を示し、002 ピークは窒化炭素シートの相間積層を示している[123][124]。 C_3N_5 の 002 のピーク位置(27.68°)は、 $g-C_3N_4$ (27.43°)よりも高い回折角度にシフトしており、層間積層の縮小を示された。また、ブラッグの式 ($2d\sin\theta = n\lambda$) を用いることで、層間積層の狭まりは 0.00288nm であることが計算された。2 次元材料の相間積層は分子間力によって決まることが一般的であるが、 C_3N_5 が多くの π 電子を持つことを考慮すると、 π - π 相互作用によってより分子間がより強く引き寄せられたため、層間積層が狭まったと考えられる。100 ピークに大きな違いは確認されなかった。

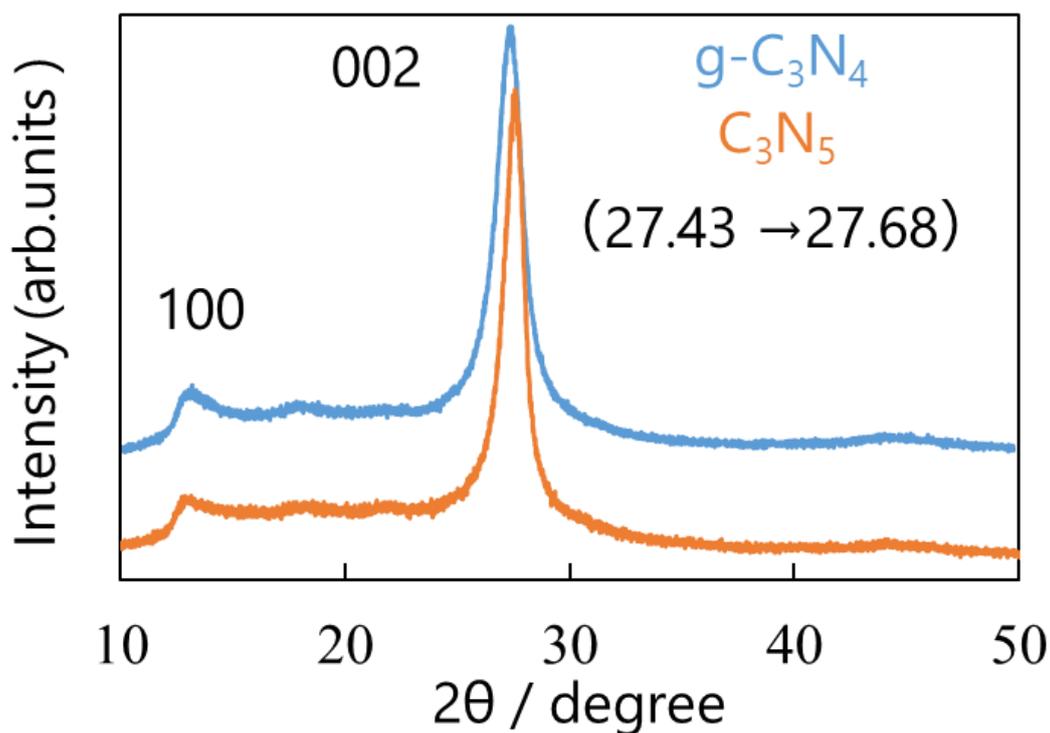


Fig.3-3(f) $g-C_3N_4$ と C_3N_5 の XRD
[original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

3-5 エネルギーバンド解析

試料の BG を推定するために、Tauc プロット解析を行った。Fig.3-4(a)は、 C_3N_5 と g- C_3N_4 が間接的なバンドギャップを持つと仮定して測定された拡散反射 UV-Vis 吸収スペクトルから得られた Tauc プロットを示している[125][126]。 α は光の吸光度、 h はプランク定数、 ν は光の周波数であり、 C_3N_5 と g- C_3N_4 の推定 BG 値は 2.15eV と 2.75eV と求められた。

エネルギーバンド構造をさらに調べるために、モット・ショットキー(M-S)分析を行った。さまざまな変調周波数における印加電位(V)と空間電荷容量(C)の測定値から、Fig.3-4(b)(c)に示すような M-S プロット($1/C^2$ -V 曲線)が得られた。得られた M-S プロットの正の傾きは、合成された C_3N_5 と g- C_3N_4 が n 型半導体であることを示している[127][128]。CB が n 型半導体の FB 準位よりも約 0.2 V 負側にあると仮定すると、 C_3N_5 および g- C_3N_4 薄膜の CB は、それぞれ-0.77 V(vs NHE)および-0.78 V(vs NHE)と計算された[129][130]。また、 C_3N_5 と g- C_3N_4 の VB は、BG エネルギー値を考慮して、それぞれ 1.38 V(vs NHE)と 1.97 V(vs NHE)と推測できる。XPS 価電子帯スペクトル(Fig.3-4(d)(e))から、 C_3N_5 の VB 端は g- C_3N_4 よりも負であることが明らかになり、この結果は推定された VB 値の結果と関連している。

これらの結果をもとに、合成した C_3N_5 と g- C_3N_4 のエネルギーバンド図を Fig.3-4(f)に示す。窒化炭素材料の BG は、VB の N2p 軌道と CB の C2p 軌道によって決定される[131][132]。 C_3N_5 の BG が狭いのは、 C_3N_5 が g- C_3N_4 よりも窒素に富み、窒素由来の π 電子が多いため、VB 準位が浅くなったからだと予想できる。

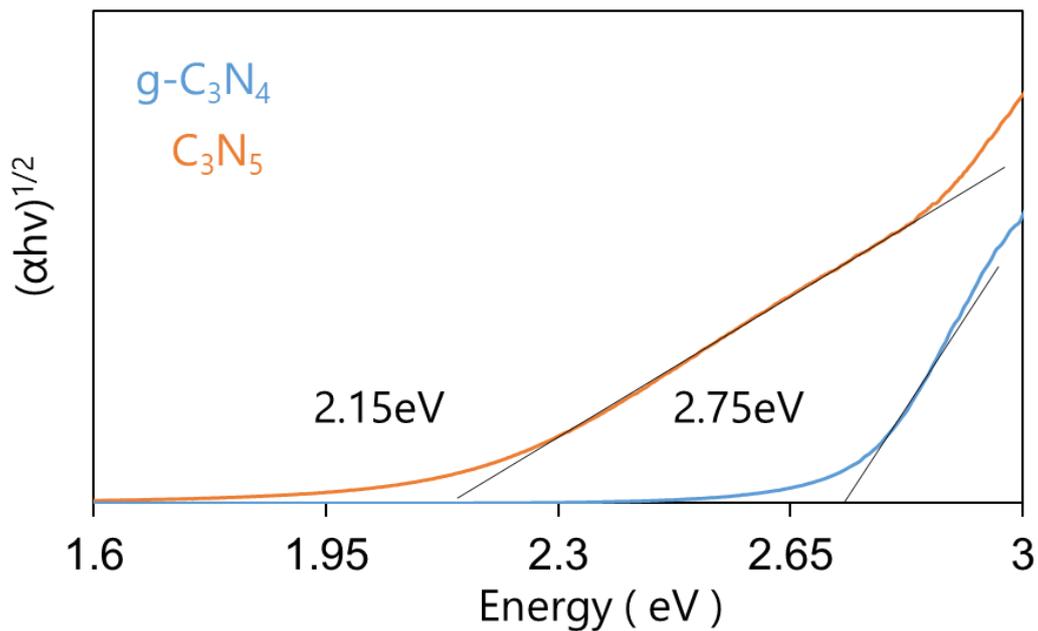


Fig.3-4(a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ と C_3N_5 の Tauc プロット解析
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

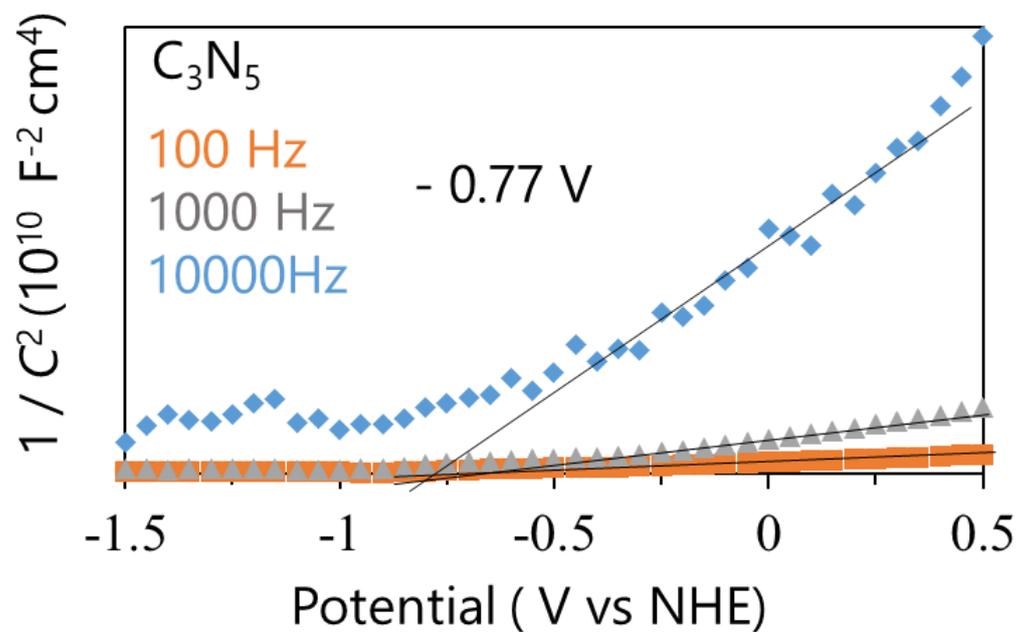


Fig.3-4(b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ と C_3N_5 の Mott-Schottky 解析
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

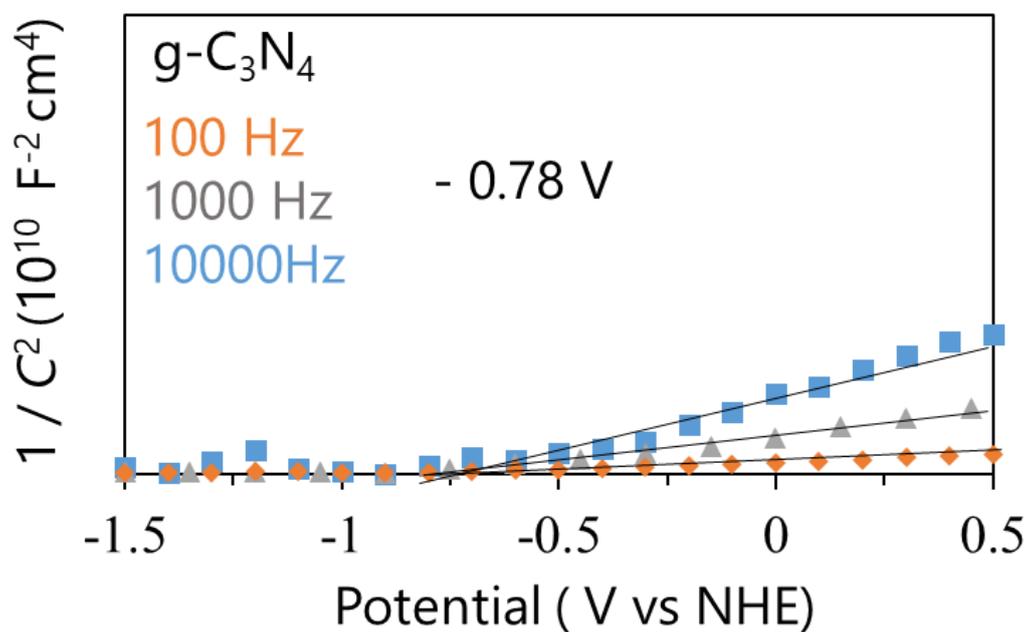


Fig.3-4(c) g-C₃N₄ と C₃N₅ の Mott-Schottky 解析
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

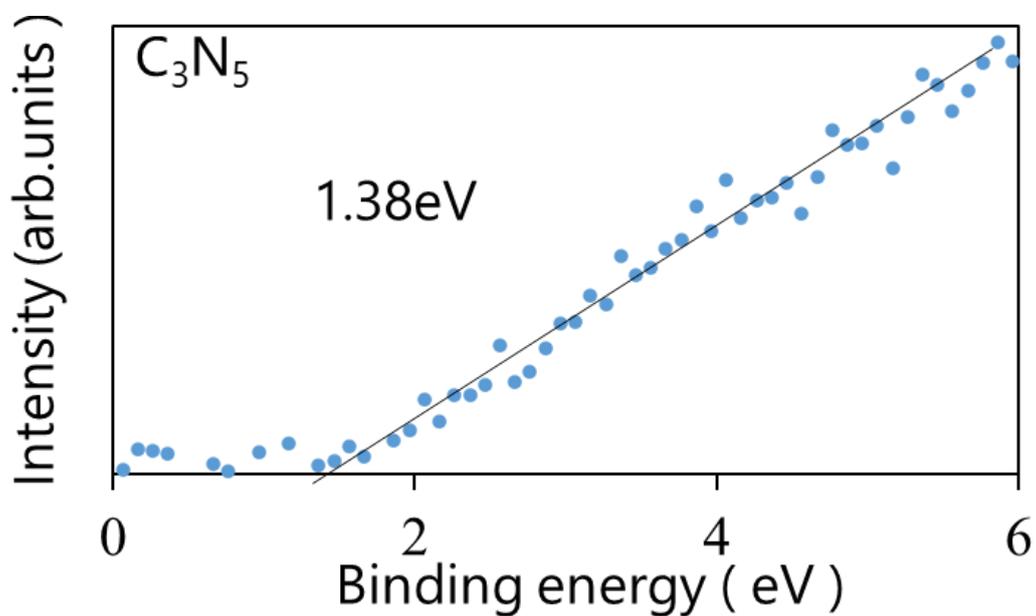


Fig.3-4(d) C₃N₅ の XPS.VB スペクトル
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

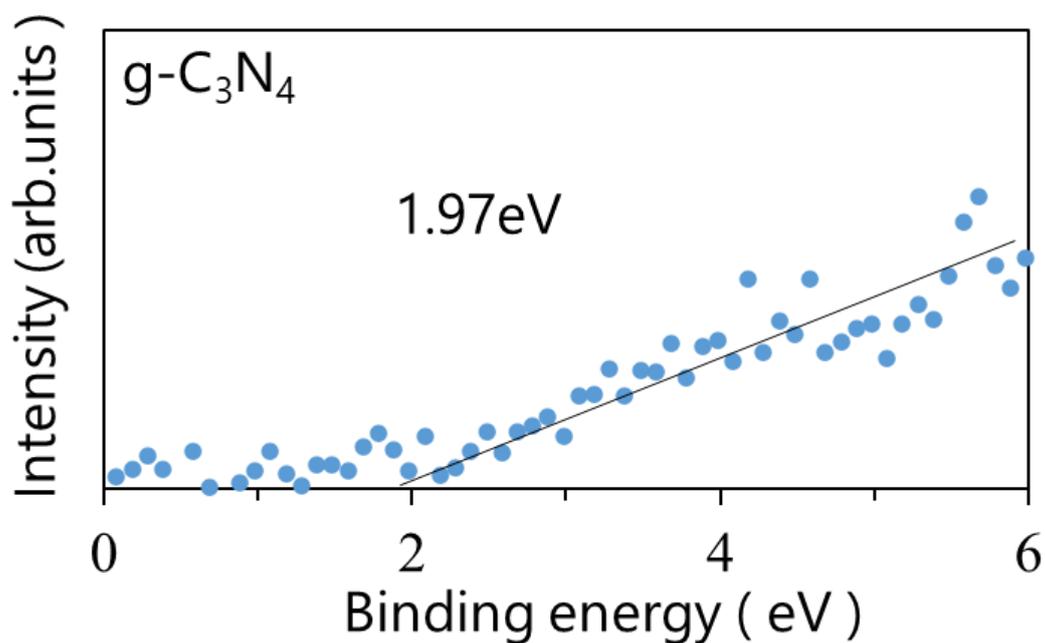


Fig.3-4(e) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の XPS.VB スペクトル
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

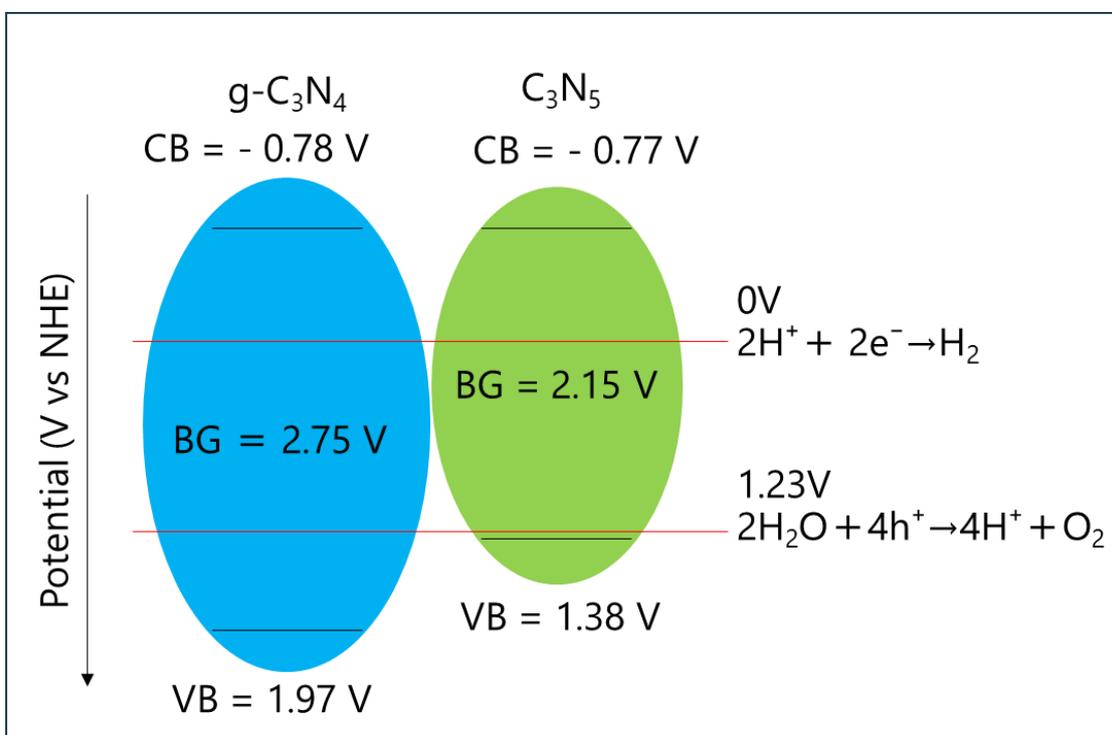


Fig.3-4(f) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ と C_3N_5 のバンド図

3-6 光触媒水素生成

合成した粉末試料の光触媒水素生成は 50ml のビーカーに純水 45ml、TEOA5ml、光触媒粉末 300 mgを加え 30 分攪拌した後、Fig2-5(a)の実験装置を同様に使用して測定を行った。

Fig.3-5(a)は C_3N_5 の H_2 生成速度(約 $1.2\mu\text{mol h}^{-1}$)が $g-C_3N_4$ の H_2 生成速度(約 $0.6\mu\text{mol h}^{-1}$)の約 2 倍であることを示している。光触媒反応では、酸化反応に使われる正孔と還元反応に使われる励起電子の数が常に同程度になる。Fig3-4(f)から、 C_3N_5 と $g-C_3N_4$ はどちらも水から水素を生成するための酸化還元電位を満たしているが、水に犠牲試薬が含まれている場合、犠牲材の光酸化は優先的かつ高速で進行される[133]。そのため、酸化反応によって生成されたプロトンの 2 電子還元は律速反応となる。したがって、 C_3N_5 が $g-C_3N_4$ よりも効率的に水素を生成できた理由は、還元力が向上したことで律速であるプロトンの 2 電子還元性能が改善されたためだと予想できる。

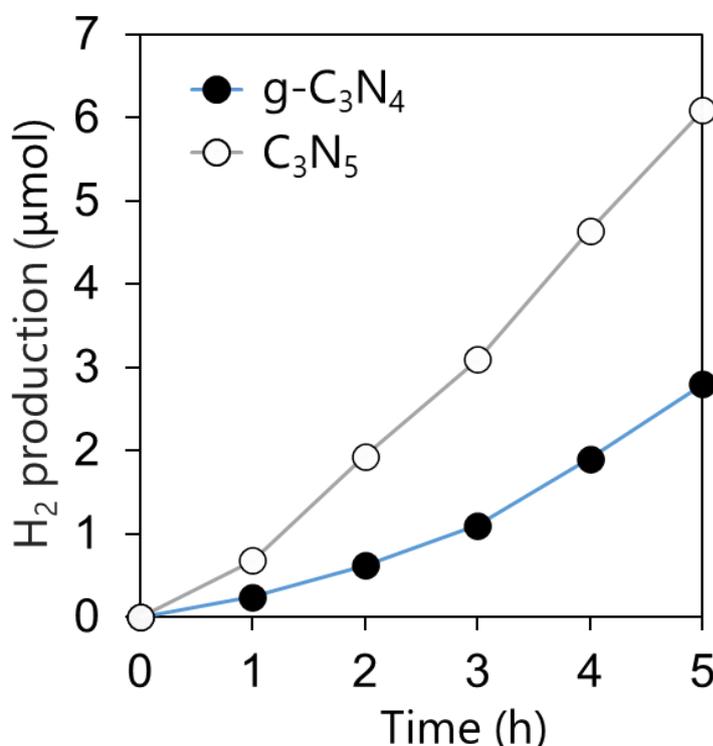


Fig.3-5(a) $g-C_3N_4$ と C_3N_5 による TEOA 溶液からの光触媒水素生成
[original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

次に、光触媒の還元力を評価する典型的な手法として NBT 測定を行った。NBT 測定の原理と実験方法を説明する。まず 50ml のビーカーに 30ml の NBT 溶液 ($5.0 \times 10^{-5} \text{M}$) と光触媒粉末 10 mg を加え 1 時間攪拌した後、可視光(385nm~745 nm) 照射を行う。この時、光触媒粉末の励起電子が溶存酸素を還元し、 O_2 ラジカルを生成し、この O_2 ラジカルが NBT を還元してホルマザンを生成する[134]。次に、照射後の溶液を 3ml 回収し遠心分離によって溶液中の粉末を取り除く。最後に、回収した溶液の吸光度を測定し、ピーク強度の変化から NBT の分解量の比較を定性的に行う。NBT の吸光度は 260 nm 付近に、ホルマザンの吸光度は 530nm 付近にピークが現れる[135]。ホルマザンは触媒表面に容易に吸着する特性を持つため、本実験では 260 nm の NBT のピークから光触媒粉末の還元力を比較した[136]。

Fig.3-5(b)に示す NBT 測定の結果から、 C_3N_5 が $\text{g-C}_3\text{N}_4$ よりも優れた還元力を持つことが示された。 C_3N_5 は $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と構造が似ており、CB の位置もほぼ同じであるが、VB が大きく負にシフトしているため BG は減少している。BG の減少は、可視光照射による励起電子数の増加を引き起こすため、このバンド構造の変化が還元力の向上を引き起こしたと予想できる。つまり、NBT 測定の結果は、水素生成に置いて考察した、律速反応であるプロトンの 2 電子還元を促進を支持する結果であった。

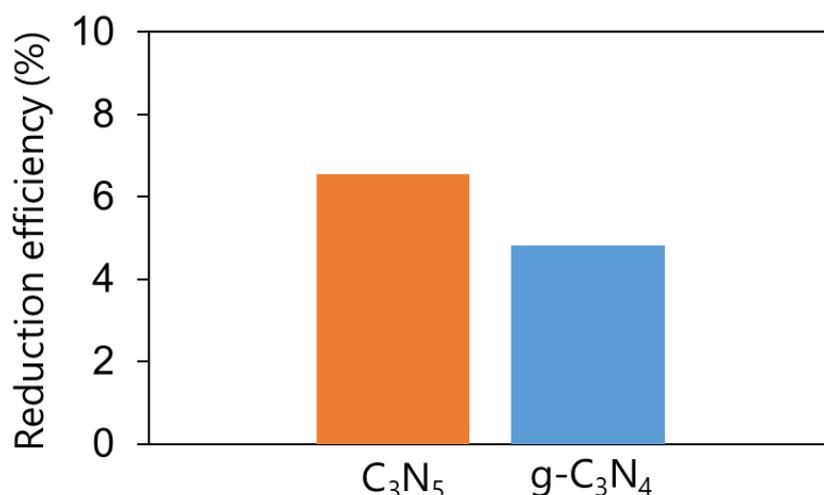


Fig.3-5(b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と C_3N_5 による TEOA 溶液からの光触媒水素生成 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

3-7 過飽和 CO₂ 溶液の選択的光触媒分解

Fig.3-6(a)に実験装置の概略図と、簡単な実験手順を記す。まず、50ml ビーカーに純水 50ml と合成した粉末 300 mgを加え、CO₂ でバブリングしながら 8 分間攪拌する。次にビーカーを Fig.3-6(a) の実験装置内に設置し、光照射 (385nm~740nm) を行う。その後、1 時間おきに生成ガスを GC8A と GC2014(Column: Shincarbon-ST)、溶液分析を GC2014(Column: Sunpak-H)で分析した。

Fig.3-6(b)(c)は C₃N₅ がメタノール(CH₃OH)と H₂ を選択的に生成し、g-C₃N₄ がホルムアルデヒド(CH₂O)を選択的に生成することを示している。その他の発生ガスは CO₂ のみであり、これは水中の CO₂ が過剰に存在していることを裏付けている(Fig.3-6(d))。CO₂ 水溶液の pH は、過飽和条件調製直後は 3.9 であったが、暗所で 3 時間経過すると 5.6 まで上昇した(Fig.3-6(d))。純水の pH は 6 前後であり水中の CO₂ 濃度が大きくなるにつれて pH は酸性に傾く [137][138]。従って、この pH の変化も CO₂ が水中に過剰に存在していたことを裏付けている。

Fig.3-6(b)(c)(d)から、生成物質(CH₃OH、CH₂O、H₂)、溶液の pH、CO₂ の時間変化は測定開始から 2 時間経過するとほとんど変化しなくなることが分かる。化学反応速度は「分子の衝突頻度」と「活性化エネルギーを超える分子の割合」で決まるため、温度、活性化エネルギー、ガス濃度に依存する [139]。今回の実験では、温度は測定開始から測定終了まで一定であり、触媒量も変化していないが、溶液中に溶解している CO₂ 濃度は、時間の経過とともに著しく減少する。従って CO₂ の濃度が高い実験初期段階は反応が急速に進展し、時間経過とともに CO₂ 濃度が減少したため、反応速度が低下、最終的に検出限界以下の反応速度になったと考えられる。

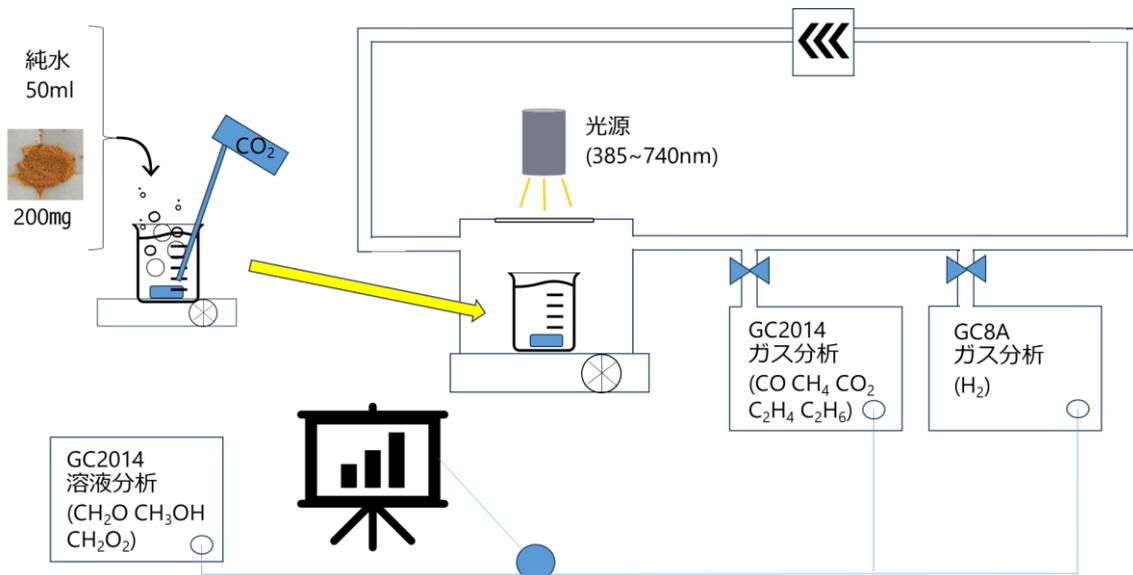


Fig.3-6(a) 過飽和 CO₂ 溶液の作成手順と光触媒還元の実験装置概略図

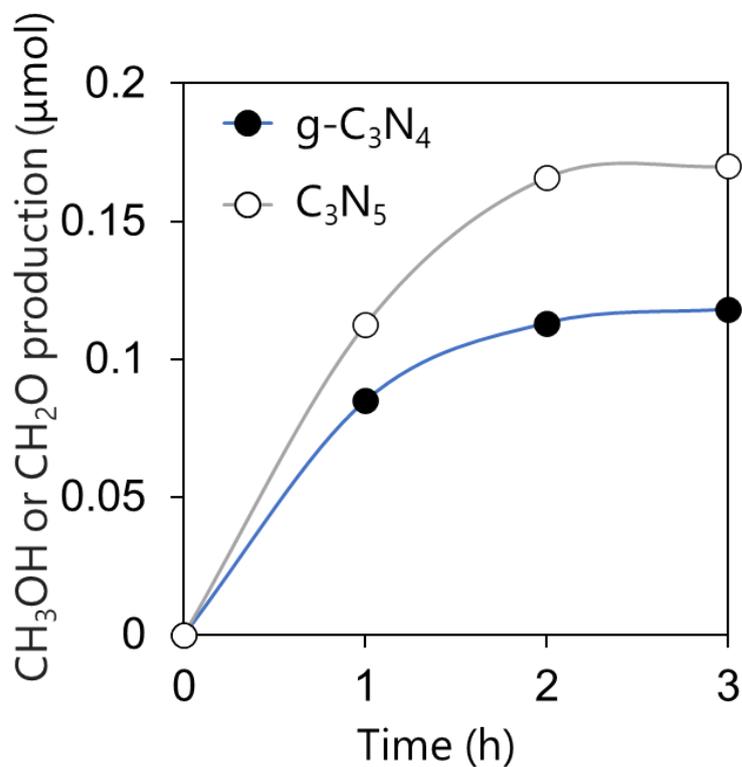


Fig.3-6(b) 過飽和 CO₂ 光触媒還元による CH₃OH と CH₂O の生成量
[original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

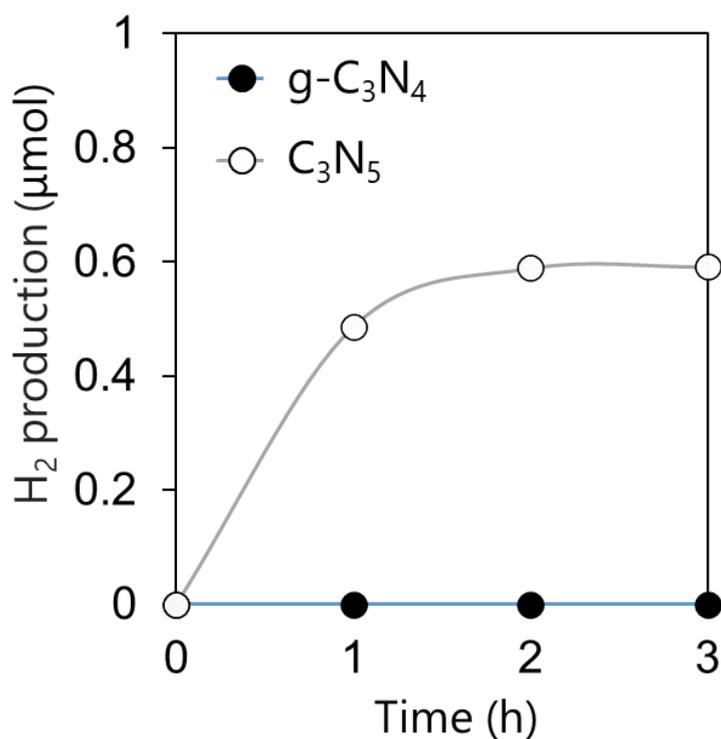


Fig.3-6(c) 過飽和 CO₂ 光触媒還元による H₂ の生成量
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

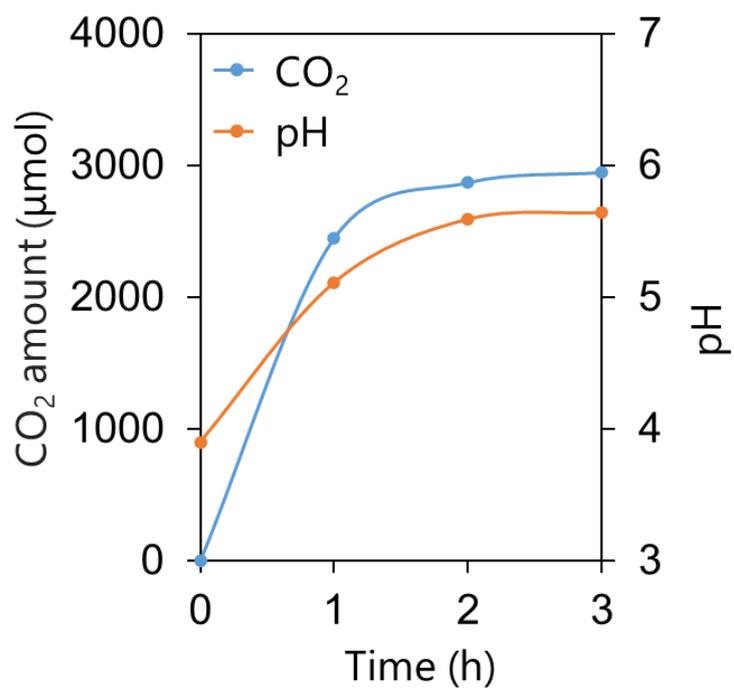
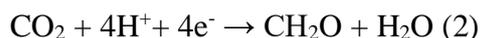
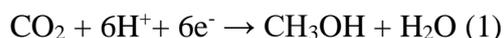


Fig.3-6(d) 溶液作成後 3h 放置した際の CO₂ 発生量と pH 変化
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

多くの光触媒 CO_2 還元では、 CO が中間体として検出されるが、今回の測定で CO は検出されなかった[140][141]。これは、 CO_2 が多電子還元によって CH_3OH と CH_2O を直接生成していることを示している。



CH_3OH の生成には 6 電子必要であり、 CH_2O の生成には 4 個電子必要であるが、 C_3N_5 が生成する CH_3OH の量($0.17 \mu\text{mol}$)は、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ が生成する CH_2O の量($0.12 \mu\text{mol}$)よりも多い(Fig.3-6(b))。これは C_3N_5 が $\text{g-C}_3\text{N}_4$ よりも優れた光触媒特性を有していることを示しており、この理由を、以下で考察する。

まず、[142]を参考にすると、 CO_2 から最終物質が直接生成される理由に触媒近傍の CO_2 濃度が高いことがあげられる。また、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ も C_3N_5 も BG が狭く、励起電子の数が多いため、多電子還元が誘発されやすく、それが最終物質への直接還元を可能にした可能性もある[143]。さらに C_3N_5 は $\text{g-C}_3\text{N}_4$ よりも BG が狭いため、より多くの励起電子を消費する 6 電子還元を可能にし、それが CH_3OH の生成につながった可能性がある[144]。

副生成物としてラジカル種が生成しなかったことも注目に値する。ラジカル種は、 CO_2 還元において CO や CH_4 などの中間体の生成を促進すると物質として報告されている[145]。しかし、今回の実験条件では、 O_2 ラジカルは CO_2 バブリングによって溶存酸素が存在しなくなったため生成されない。さらに、Fig.3-6(e)の結果は CO_2 還元過程において OH ラジカルが生成されていないことを示している。これは、 C_3N_5 と $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の VB エッジが OH ラジカルを生成する酸化還元電位 [$E(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\cdot) = 2.72 \text{ V (vs NHE)}$] から離れており、水から OH ラジカルを生成できないためである。

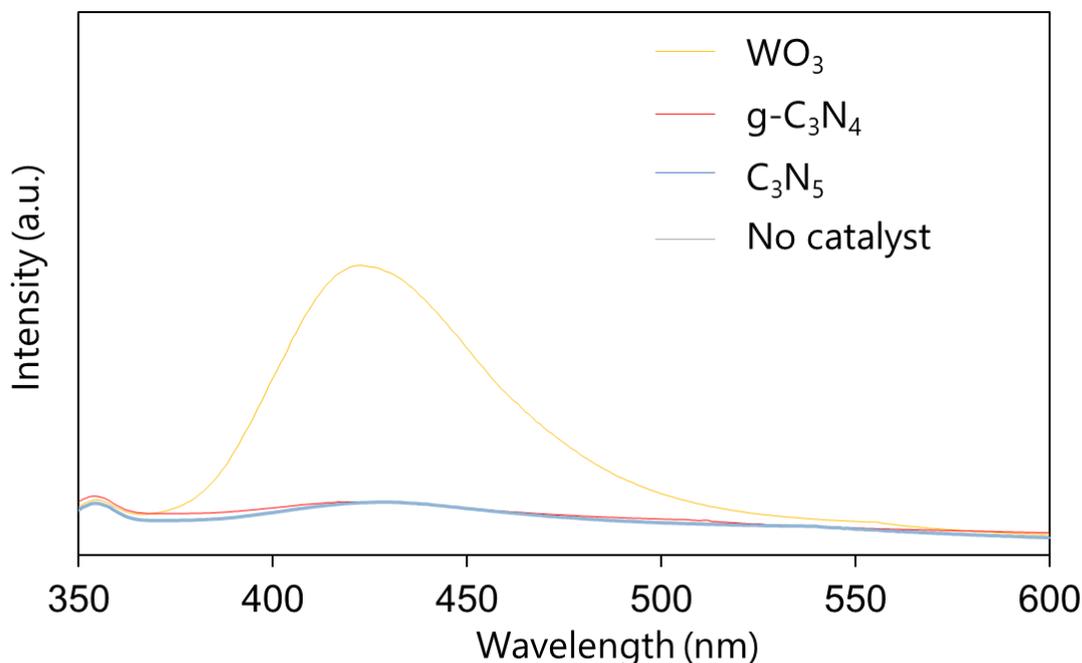


Fig.3-6(e) 2-ヒドロキシテレフタル酸のフォトルミネッセンス測定
[original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

一方、水に溶けた CO_2 は、 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 以外にも、炭酸(H_2CO_3)、炭酸イオン(HCO_3^-)として存在することが知られており、その際の $\text{CO}_2(\text{aq})$ 濃度は H_2CO_3 の約 500 倍、 H_2CO_3 濃度は HCO_3^- の 23~71 倍であることが報告されている[140][146]。



熱力学を考慮すると、 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ペアの還元電位(0.044 V (vs NHE))は $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ の還元電位(-0.38 V (vs NHE))よりも正であるため、 H_2CO_3 還元は CO_2 還元よりも有利に進行する[141][147]。 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CH}_2\text{O}$ と $\text{CO}_2/\text{CH}_2\text{O}$ の還元電位は、それぞれ -0.05 V (vs NHE) と 0.52 V (vs NHE) であるため、 CH_2O 生成についても同様に H_2CO_3 還元は CO_2 還元よりも有利に進行する[147]。 H_2CO_3 還元の反応経路は、中間体として一酸化炭素(CO)を経由しないことが報告されており、本実験結果と一致している[146][147]。確認として、Fig.3-4(f)を参考にすると、 C_3N_5 と $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の CB は、 H_2CO_3 から CH_3OH と CH_2O を生成する還元電位を満たしてい

る。従って、 H_2CO_3 の濃度はかなり低い、 H_2CO_3 生成を介した CO_2 還元は、本研究で最も妥当なシナリオのともいえる。

CO_2 バブリングを停止してから 1.5 時間が経過した時点で、 C_3N_5 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、無触媒を含む溶液の pH は、それぞれ 5.5、5.2、5.3 であった。これは、 CH_3OH が中性の液体であり、 CH_2O 溶液の pH は 2.8~5.0 であることから、生成物に由来する pH の変化であると考えている。

酸化反応に寄与する正孔は、 CH_3OH と CH_2O の生成に不可欠なプロトン純水から生成している。また、2 時間後と 3 時間後に CH_3OH と H_2 の生成量に変化がなかったことから (Fig.3-6(b)(c))、過飽和 CO_2 溶液が H_2 の供給源であり、 CH_3OH は H_2 の生成に寄与していない。



Fig.3-6(f) の対照実験は、本実験が C_3N_5 と $\text{g-C}_3\text{N}_4$ によるものであることを示している。Fig.3-6(g) の 3 回の光触媒サイクル試験は、時間経過後も C_3N_5 の光触媒活性に変化が現れないことを示している。測定後の試料の TEM 像 (Fig.3-6(i)) と XRD (Fig.3-6(h)) は、光触媒実験後も C_3N_5 の形態および結晶構造に変化が見られないことを示している。これらの結果は C_3N_5 が化学的に安定であることを証明している。窒化炭素種は耐久性が低いといわれているが C_3N_5 の耐久性が高かった理由は、 π 電子の増加により軌道相互作用が可能になり、化学的安定性が向上したためだと考えている [148]。

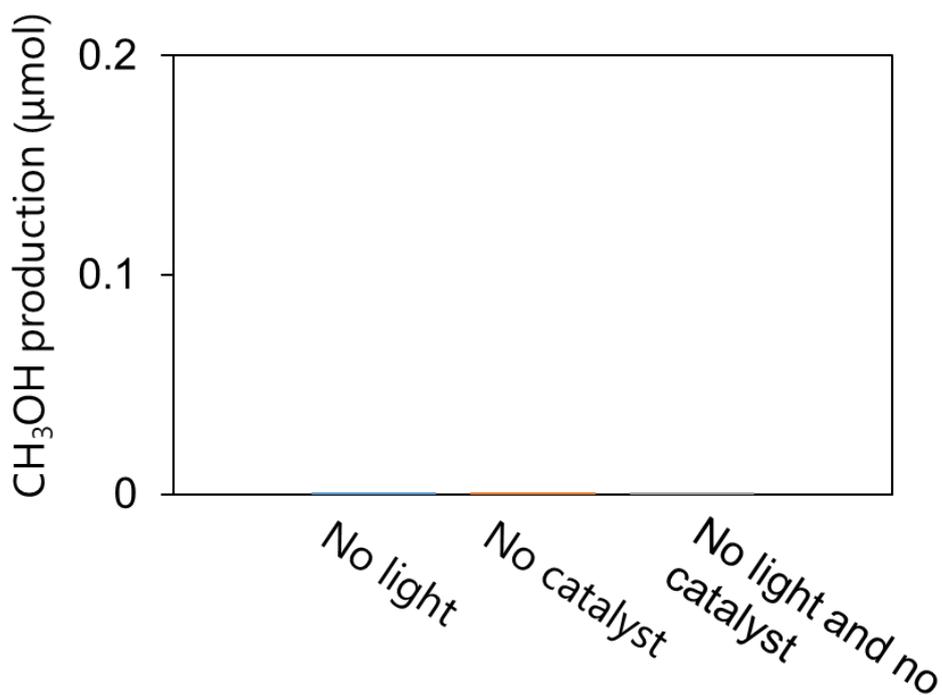


Fig.3-6(f) 光触媒実験における対照実験
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

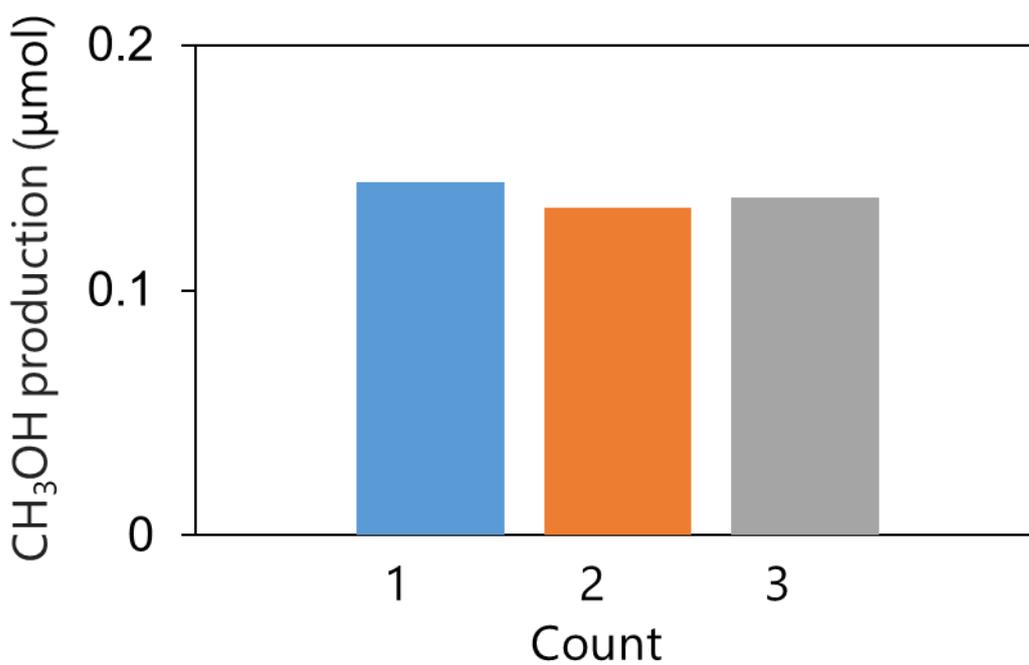


Fig.3-6(g) C₃N₅ のサイクル実験における CH₃OH 生成量の比較
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

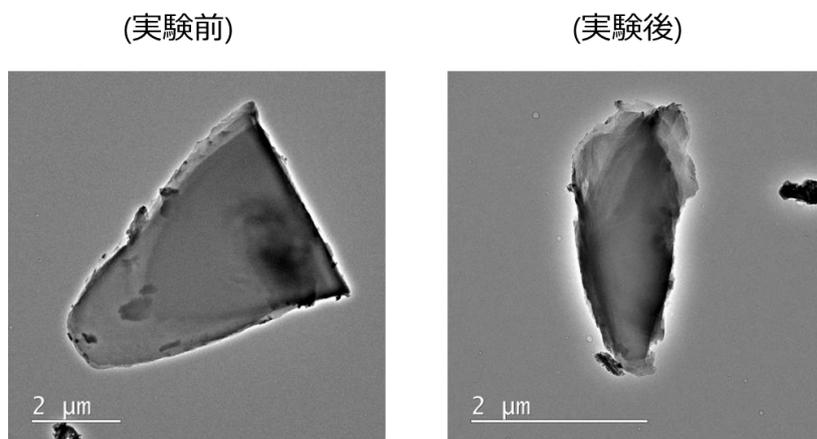


Fig.3-6(h) 光触媒実験前後の C_3N_5 の TEM 像
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

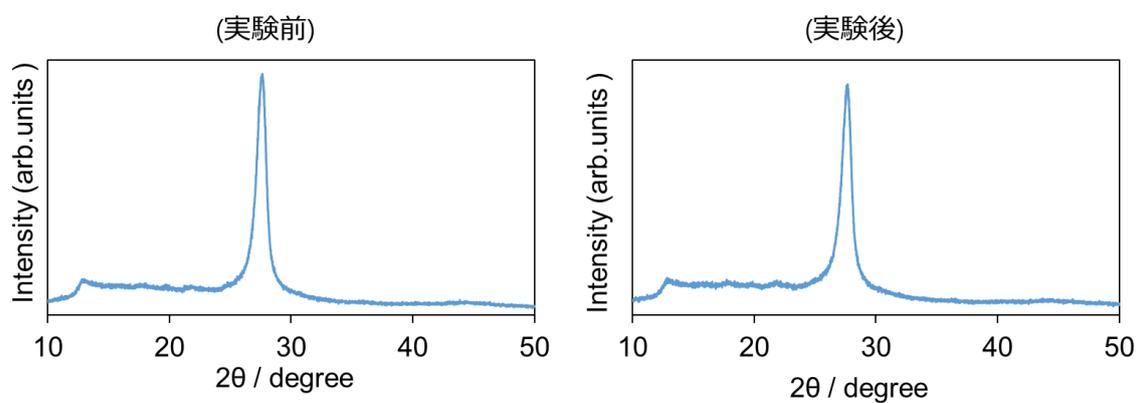


Fig.3-6(i) 光触媒実験前後の C_3N_5 の XRD
 [original paper,[2]] Copyright (2023) The Royal Society of Chemistry

3-9 第3章のまとめ

3-アミノ-1,2,4-トリアゾールを前駆体とした熱重合により、窒素リッチな窒化炭素である C_3N_5 の合成に成功した。TEM 像と比表面積測定から、合成された C_3N_5 はメラミン前駆体から調製した $g-C_3N_4$ よりも粒径が大きく、重合が容易に進行することが示された。XPS と FTIR の結果から、 C_3N_5 のトリアジン骨格の一部は 5 員環で構成されていることが示唆され、非共有電子対を持つ窒素原子の増加は、より多くの π 電子の発生につながることを示された。さらに XRD の結果は C_3N_5 の層間距離の減少を示し、 π - π 相互作用が強くなったことを示している。

実験的に得られたエネルギーバンドアラインメントから、 C_3N_5 は $g-C_3N_4$ よりもバンドギャップが狭いことが明らかになった。これは、 $N2p$ 軌道が支配する価電子帯の上端が大きく負の方向にシフトしているためであり、 C_3N_5 における π 電子の増加に起因していると考えられる。

TEOA 溶液からの光触媒 H_2 生成において、 C_3N_5 の H_2 生成速度は $g-C_3N_4$ の約 2 倍であった。NBT 実験の結果を考慮すると、律速であるプロトン還元が促進されたことが、より効率的な H_2 生成につながったと考えられる。最後に、液相 CO_2 光触媒還元において、 C_3N_5 は CH_3OH と H_2 を選択的に生成し、 $g-C_3N_4$ は CH_2O を選択的に生成した。これは C_3N_5 が $g-C_3N_4$ よりも多電子還元が可能であることを示している。また、 C_3N_5 によって生成された CH_3OH の量は、 $g-C_3N_4$ によって生成された CH_2O の量よりも多く、 CO_2 還元効率が高いことが実験的に実証された。光触媒還元実験における生成物の選択性の有無は回収コストの低下を伴うため非常に重要である。従って、効率的かつ選択的な CO_2 還元を伴う C_3N_5 、また過飽和条件での実験手法は今後の新たなブレイクスルーとなるだろう。

本研究内における全ての光触媒実験は、 C_3N_5 が $g-C_3N_4$ よりも優れた光触媒特性を有するというを示しており、その原因の根本には窒素リッチになったことでの π 電位の増加があることが示唆された。これらの研究成果は金属を含まない新しい金属フリー光触媒合成の指針となるだろう。

第4章 結論

4-1 本論文の総括

本博士論文では、半導体ナノ粒子の最適化による可視光援用 H_2 生成と CO_2 還元の実験的に示し、その考察を基盤に光触媒特性向上に向けた半導体ナノ粒子への新たなアプローチ方法を提言してきた。

第2章では、酸化物半導体である WO_3 を水熱法によって合成する際、構造規定剤としてシュウ酸を滴下することで、単一粒子内に異種結晶相を位置選択的に形成することに成功した。合成された WO_3 は世界で初めてメタノール溶液からの光触媒 H_2 生成とアンモニアボラン水溶液からの光アシスト H_2 生成を可能にした。これらのメカニズム解明に向けて、バンド構造の推測、光析出法による Pt 担持、光触媒メチレンブルー分解の分解種の特定制った結果、 WO_3 単一粒子内でダイレクト型 Z スキーム反応が誘発されていることによる特性向上が示唆された。異種結晶相が単一粒子内で Z スキーム反応を引き起こすことを報告したのは本研究が初である。本研究成果は、Z スキーム反応の誘発手法の簡略化と光触媒特性向上に向けた半導体ナノ粒子の開発に新たな実験的合成手法をもたらすだろう。

第3章では、光触媒特性を示す金属フリー半導体である g- C_3N_4 の骨格を構造改革することで、新規の金属フリー半導体である C_3N_5 を合成することに成功した。また、合成された C_3N_5 の骨格とエネルギーバンド構造を様々な実験的手法によって明らかにし、さらに光触媒 H_2 生成や過飽和 CO_2 溶液還元を既存の材料である g- C_3N_4 よりも効率的に行えることを証明した。また、 CO_2 溶液還元から選択的に生成された CH_3OH は燃料として有効活用可能であるため、メカニズムを追究することで実用化に向けた C_3N_5 の展開先をより明確にし、特性向上に向けた今後の方針を理論的に展開した。これらの結果と考察は、窒素を含む有機ポリマー半導体材料の光触媒特性向上に向けた新たな材料設計の指針と展開先になるだろう。

4-2 今後の展望

本博士論文内の光触媒実験は実用化に向けた太陽光の有効活用を前提に実験が行われているため全て可視光($420\text{nm} \leq \lambda \leq 780\text{nm}$ or $385\text{nm} \leq \lambda \leq 780\text{nm}$)を使用している。現状の H_2 生成効率と CO_2 還元効率は先行研究と比較して低い値となっているが、半導体ナノ粒子への本研究での新アプローチ方法をより追及して行くことができれば、既存の材料をはるかに凌駕する光触媒材料の開発も可能になるだろうと考えている。第2章の WO_3 単一粒子内での Z スキーム反応においては、ナノ粒子の極小化による表面反応へ寄与するキャリア数の向上や、正孔トラップ材の選択的担持などを用いることで更なる高性能化が期待できる。第3章の C_3N_5 を用いた光触媒展開においては、DFT 計算等の理論計算を組み合わせることで更なる機構の解明が可能となる。また酸化物光触媒の助触媒としての役割が期待でき、現在の貴金属助触媒の代替えとして有効に作用する可能性も秘めている。

本博士研究では、光触媒実験において H_2 生成と CO_2 還元を焦点を絞った。一方、アセトアルデヒドなどの揮発性有機化合物や、コロナウイルス等のウイルス、 μ プラスチック等の環境汚染物質の分解にも光触媒展開は可能である。これらの分解は H_2 生成や CO_2 還元のメカニズムと原理が異なるため、反応物質に適した半導体材料の選択を行うことが重要である。また実用化に焦点を絞ると粉末光触媒では回収が困難であるため、基盤材料への固定化が必須である。その際には、ゾルゲル法やスピコート、CVD 法などの薄膜化手法を光触媒粉末の特性に合わせて選択し、実用していく必要があるが、その過程で材料の特性が変化することが多々あるため、薄膜化手法の選択や、粉末合成過程において薄膜化することが重要になると考えられる。また、薄膜後の材料は粉末状態よりも性能が低いことが大半であるためそれらの劣化を防ぐことも今後の重要な課題となるだろう。

研究業績

原著論文

- [1] Kosei Ito, Ryota Uchida, Kei Noda, “Visible light-assisted hydrogen generation over platinum-loaded tungsten trioxide nanorods with the hexagonal and triclinic phases”, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 443, 114824 (2023).
- [2] Kosei Ito, Kei Noda, “Highly efficient hydrogen production and selective CO₂ reduction by C₃N₅ photocatalyst using only visible light”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 26, 153-160 (2024).

国際学会発表

- [1] Kosei Ito, Ryota Uchida, Kei Noda, "Highly efficient photocatalytic methylene-blue decomposition over nanorod-like tungsten trioxide composed of hexagonal and triclinic phase", P1059, The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9), Fukuoka, Japan (July, 2022).
- [2] Kosei Ito, Kei Noda, "Structural analysis and photocatalytic hydrogen production of C₃N₅", YP49, The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis (KJSC), Seoul, Korea (May, 2023).

国内学会発表

- [1] 伊藤皇聖、内田涼太、野田 啓、「WO₃の結晶構造複合化によるメチレンブルー高効率分解」、2B06、電気化学会第89回大会 (2022年3月)
- [2] 伊藤皇聖、野田 啓、「窒素リッチなグラファイト状窒化炭素の作成とその評価」、25p-E205-9、第69回応用物理学会春季学術講演会 (2022年3月)
- [3] 伊藤皇聖、内田涼太、野田 啓、「異種結晶相から成る単一 WO₃ ナノロッド

- での Z スキーム形成と光触媒特性向上」、A1 講演 1F20、第 130 回触媒討論会 (2022 年 9 月)
- [4] 伊藤皇聖、野田 啓、「 C_3N_5 の構造解析と光触媒水素生成の評価」、17p-B409-2、第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (2023 年 3 月)
- [5] 伊藤皇聖、野田 啓、「 C_3N_5 を利用した水中の過飽和 CO_2 還元」、22p-B205-16、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、熊本市民会館 (2023 年 9 月)
- [6] 内田 涼太、伊藤皇聖、野田 啓、「酸化タングステンナノロッド内部でのヘテロ接合形成と酸化還元面制御」、23a-A401-2、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 (2022 年 9 月)
- [7] 米山 翔、伊藤皇聖、柵木 光、野田 啓、「管状炉熱 CVD で作製した酸化チタンナノチューブアレイ/窒化炭素複合体の光触媒活性評価」、20a-C106-2、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 (2022 年 9 月)
- [8] 藤岡秀太、伊藤皇聖、内田涼太、野田 啓、「Z-スキーム型可視光応答光触媒 C_3N_5/WO_3 の水素生成量向上」、17a-A408-3、第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (2023 年 3 月)
- [9] 米山 翔、伊藤皇聖、梅澤優生、野田 啓、「管状炉熱 CVD 法による酸化鉄ナノチューブアレイ/窒化炭素複合体の光触媒活性評価」、20p-P08-1、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール (2023 年 9 月)
- [10] 内田涼太、伊藤皇聖、小泉生吹、野田 啓、「FTO 基板上でのナノフラワー状酸化タングステン成膜と光触媒特性」、20a-P02-14、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、熊本城ホール (2023 年 9 月)

参考文献

第 1 章

- [1] R. E. Baker et.al, *Nature Reviews Microbiology*, 20, 193–205 (2022)
- [2] B. Roose et.al, *Energy & Environmental Science*, 15, 3571-3582 (2022)
- [3] C. Kim et.al, *International journal of hydrogen energy*, 48, 1701-1716 (2023)
- [4] S. Shiva Kumar et.al, *Energy Reports*, 8, 13793–13813 (2022)
- [5] J. R. Han et.al, *Sustainable Energy Fuels*, 6, 1923-1939 (2022)
- [6] S. Davoodi et.al, *Gas Science and Engineering*, 117, 205070 (2023)
- [7] E. I. Sach´e et.al, *Progress in Energy and Combustion Science*, 89, 100970 (2022)
- [8] A. Fujishima et.al, *Nature*, 238, 37–38 (1972)
- [9] 大谷文章, 光触媒標準研究法, 東京図書, ISBN 4-489-00697-7 (2005)
- [10] Y. Yang et.al, *Chemical Engineering Journal*, 405, 12654 (2021)
- [11] V. Soni et.al, *Journal of Environmental Management*, 308,114617 (2022)
- [12] T. Takata et.al, *Nature*, 581, (2020)
- [13] H. Nishiyama et.al, *Nature*, 598, (2021)
- [14] S. Shoji et.al, *Nature Catalysis*, 3,148–153 (2020)
- [15] 栗山 常吉, 化学と教育, 66 卷, 11 号 (2018)
- [16] Y. Shiraishi et.al, *Journal of the American Chemical Society*, 142, 7574–7583 (2020)
- [17] T. Imanaka et.al, *Edelweiss Chemical Science Journal*, 2, 23-26 (2019)
- [18] A. Mills et.al, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 152, 233–247 (2002)
- [19] H. Slimen et.al, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 587–590 (2012)
- [20] 宮地 巖 et.al, 照明学会誌, 72 卷, 10 号 (1988)
- [21] J. Low et.al, *Small Methods*, 1, 1700080 (2017)
- [22] H. Li et.al, *Advanced Science*, 3, 1500389 (2006)
- [23] C. Karthikeyan et.al, *Journal of Alloys and Compounds*, 828, 154281 (2020)
- [24] Z. Pintér et al, *Thin Solid Films* 391, 243-246 (2001)

- [25] Y. Lu et al, *Thin Solid Films* 37-3, 349-358 (2016)
- [26] S. Jiang et al, *Appl. Surf. Sci.* 558,149882 (2021)
- [27] R. Lei et al, *Appl. Surf. Sci.* 463, 363–373 (2006)
- [28] Q. Fan et al, *J. Mater. Chem. A* ,10-28, 14923–14932 (2022)
- [29] K. Zhou et al, *Mater. Lett.*, 281, 128463 (2020)
- [30] X. Liu et al, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55-46, 11869–11877 (2016)
- [31] V. Gueskine et al, *Electrochem. Sci. Adv.*, 3-2, e2100191 (2023)
- [32] F.M Cadan et al, *Appl. Surf. Sci.*, 537, 147904 (2021)
- [33] J. Li et al, *Sep. Purif. Technol.*, 281, 119863 (2022)
- [34] Tanya Gupta et al, *Materials Today Chemistry*, 20, 100428 (2021)
- [35] S. Adhikari et al, *Mol. Catal.*, 432, 76–87 (2017)
- [36] P.A. Shinde et al, *Electrochim. Acta.* 224, 397–404 (2017)
- [37] M. Deepa et al, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90-16, 2665–2682 (2006)
- [38] Q. Jia et al, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 30-8, 7824–7833 (2019)
- [39] X. Wang et al, *Nat. Mater.*, 8, 76-80 (2009)
- [40] X. Wang et al, *Mater. Today Phys.*, 27, 100806 (2022)
- [41] S. Tasleem et al, *Int. J. Hydrog. Energy*, 46, 20995-21012 (2021)
- [42] P. Kuma et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 5415-5436 (2019)
- [43] J. Zhang et al, *Appl. Catal. B*, 13, 24907-24915 (2021)
- [44] H. Che et al, *J. Colloid Interface Sci.*, 627, 739-748 (2022)
- [45] J. Liu et al, *Nanomaterials*, 13, 499 (2023)
- [46] L. Wang et al, *J. Environ. Chem. Eng.*, 11, 109345 (2023)
- [47] S. Vadivel et al, *Chemosphere*, 307, 135716 (2022)
- [48] S. Li et al, *Inorg. Chem. Front.*, 9, 2479-2497 (2022)

第 2 章

- [49] T. Li et al, *J. Alloys Compd*, 783, 103–112 (2019)
- [50] F. Zheng et al, *Thin Solid Films*, 534, 45–53 (2019)
- [51] D. Deniz et al, *Thin Solid Films*, 518-15, 4095–4099 (2010)
- [52] S. Balaji et al, *Chem. Mater.* 21 1381–1389 (2009)
- [53] M.V. Santhosh et al, *Materials Today: Proceedings*, 25, 183–185 (2020)
- [54] J. Díaz-Reyes et al, *Adv. Condens. Matter Phys*, 2013,1–9, (2013)
- [55] C.V. Ramana et al, *J. Phys. Chem. B*, 110-21,10430–10435 (2006)
- [56] A. Naeimi et al, *J. Mol. Struct.* 1250, 131800 (2022)
- [57] G.A.M. Ali et al, *J. Alloy Compd*, 579, 606–611 (2013)
- [58] K.H. Ng et al, *Int. J. Hydro. Energy*, 38, 9585–9591 (2013)
- [59] S.S. Shenouda et al, *Ceram. Int*, 48-6, 7663–7667 (2022)
- [60] S. Mathuri et al, *Appl. Surf. Sci*, 449, 77–91 (2018)
- [61] M. Ertl et al, *Inorg. Chem*, 58-15, 9655–9662 (2019)
- [62] H. Huang et al, *Appl. Catal. B*, 199, 75–86 (2016)
- [63] Y. Lu et al, *ACS Appl. Energy Mater.* 1-5, 2067–2077 (2018)
- [64] M. Feng et al, *Mater. Res. Bull*, 109, 168–174, (2019)
- [65] H. Huang et al, *J. Mater. Chem. A*, 5-33, 17452–17463 (2017)
- [66] M. Kang et al, *Mater. Res. Bull*, 121, 110614 (2020)
- [67] S. Jiang et al, *Appl. Surf. Sci*, 558,149882 (2021)
- [68] Y. Lu et al, *Chin. J. Catal*, 37-3, 349–358 (2016)
- [69] Z.C. Wang et al, *Nanomaterials*, 10, 398 (2020)
- [70] L. Bergström et al, *Langmuir*, 30-34, 10487–10492 (2014)
- [71] T. Peng et al, *J Solid State Chem*, 194, 250–256 (2012)
- [72] S. Yao et al, *J. Alloy Compd*, 724, 695–702 (2017)
- [73] O.H. Aular et al, *Appl. Surf. Sci*, 506,144719 (2020)
- [74] C.S. Wu et al, *Nanomaterials*, 5,1250–1255 (2015)
- [75] S.A. Beknalkar et al, *Sens. Actuator A Phys*, 304, 111882 (2020)
- [76] S. Zeb et al, *Sens. Actuator B Chem*, 305, 127435 (2020)

- [77] Y.M. Solonin et al, *Cryst. Growth Des*, 1-6, 473–477 (2001)
- [78] K. Huang et al, *Nano Res*, 3-4, 281–287 (2010)
- [79] R. Diehl et al, *Acta Cryst. B*, 34-4, 1105–1111 (1978)
- [80] W. Song et al, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 31-1, 610–620 (2020)
- [81] Z.-G. Zhao et al, *Angew. Chem. Int. Ed*, 47-37, 7051–7055 (2008)
- [82] M. Qamar et al, *Catal. Commun*, 11-8, 768–772 (2010)
- [83] H.J. Yuan et al, *Chin. Phys. B*, 20, 036103 (2020)
- [84] S. Zeb et al, *Mater. Adv*, 2-21, 6839–6884 (2021)
- [85] S. Jiang et al, *Appl. Surf. Sci*, 558, 149882 (2021)
- [86] G. Zheng et al, *Nanoscale*, 11, 18968–18994 (2019)
- [87] K. Sivula, et.al, *ChemSusChem*, 4, 432-449, (2011)
- [88] V. Jabbari et al, *RSC. Adv*, 6, 15678-15685 (2016)
- [89] F. Saman et al, *Fuel*, 349, 128725 (2023)
- [90] 静電気学会, 静電気ハンドブック, 1239–1240 (1998)
- [91] X. Yan et al, *Chem. Phys. Lett*, 429-4-6, 606–610 (2006)
- [92] F.R. Amalia et al, *Chem. Commun*, 58-83, 11721–11724 (2022)
- [93] Y. Zeng et al, *Chem. Commun*, 55-5, 683–686 (2019)
- [94] L.G. Devi et al, *Chemosphere*, 76, 1163–1166 (2009)
- [95] X. Liu et al, *Ind. Eng. Chem. Res*, 55-46, 11869–11877 (2016)
- [96] Z. Zhu et al, *AIChE J*, 68, e17654 (2022)
- [97] O. Abida et al, *Photobiol. Sci*, 5-4, 395–402 (2006)
- [98] H. Kominami et al, *Chem. Lett*, 38-5, 410–411 (2009)
- [99] P.S. Rao et al, *J. Phys. Chem*, 79-4, 397–402 (1975)
- [100] W. Yu-De et al, *Solid State Electron*, 45-5, 639–644 (2001)
- [101] H. Zhang et al, *Mater. Res. Bull*, 57, 260–267 (2014)
- [102] Y.-J. Lai et al, *Chemosphere*, 282, 131059 (2021)
- [103] L. Wang et al, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp*, 541, 145–153 (2018)
- [104] L. Ye et al, *ACS Catal*, 2, 1677–1683 (2012)
- [105] Q. Li et al, *Int. J. Electrochem. Sci*, 15, 9256–9270 (2020)
- [106] L. Ye et al, *Dig. J. Nanomater. Biostruct*, 12, 645–651 (2017)

- [107] L. Hou et al, *J. Anal. Methods Chem*, 2020, 1–12 (2020)
[108] A. Yousef et al, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 410,59–65 (2012)

第3章

- [109] J. Xu et al, *J. Mater. Chem. A*, 1, 14766-14772 (2013)
[110] Z. Xiong et al, *Sep. Purif. Technol.*, 306, 122522 (2023)
[111] A. Krishnan et al, *J. Energy Chem.*, 80, 562-583 (2023)
[112] W. J. Ong et al, *Chem. Rev.*, 116, 7159-7329 (2016)
[113] Y. Zhao et al, *ChemNanoMat*, 1, 298-318 (2015)
[114] X. Wu et al, *Appl. Catal. B*, 330, 122666 (2023)
[115] J. Ding et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 144, 9576-9585 (2022)
[116] X. Guan et al, *J. Mater. Chem. A*, 11, 12837-12845 (2023)
[117] X. Li et al, *J. Colloid Interface Sci.*, 554, 468-478 (2019)
[118] Q. Zhang et al, *Anal. Chem.* 95, 4536-4542 (2023,)
[119] X. Huang et al, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 643, 128738 (2022)
[120] S. Kumar et.al, *Carbon*, 183, 15, 332-354, (2021)
[121] K Li et.al, *Chem. Eng. J.*, 435, 135017, (2022)
[122] C Liu et.al, *Surf. Interfaces*, 42, 103491, (2023)
[123] X. An et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 134, e202212706 (2022)
[124] B. Yang et al, *Carbon*, 202, 348-357 (2023)
[125] P. V. Viet, T-D. Nguyen, D-P. Bui, C. M. Thi, *J. Materiomics*, 8, 1-8 (2022)
[126] M. Mohammadikish, N. Mosleh, *Appl. Organomet. Chem.*, e7177 (2023)
[127] Z. Cai et al, *Sep. Purif. Technol.*, 280, 119772 (2022)
[128] R. Ren et al, *Appl. Catal. B*, 306, 121096 (2022)
[129] X. Ma et al, *J. Photochem. Photobiol. A*, 426, 113772 (2022)
[130] Y. Liang et al, *Appl. Catal. B*, 304, 120978 (2022)
[131] W. Hoa et al, *Appl. Catal. B*, 179, 106-112 (2015)
[132] J. Chen et al, *Sci. China Mater.*, <https://doi.org/10.1007/s40843-023-2443-0>.
[133] V. Kumaravel et al, *Catalysts*, 9, 276 (2019)

- [134] W. Yang et al, *Appl. Catal. B*, 320, 121978 (2023)
- [135] C. Zhua et al, *J. Hazard. Mater.*, 393, 122395 (2020)
- [136] C-H Chang et al, *Biosens. Bioelectron.*, 236, 115403 (2023)
- [137] H. Jun et al, *J. Mater. Chem. A*, 7, 17254-17260 (2019)
- [138] J. Byun et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 2967-2971 (2018)
- [139] B. Liu et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 8751-8760 (2014)
- [140] S. Pocoví-Martínez et al, *J. Nanomater.*, 6461493 (2019)
- [141] X. Yang et al, *Int. J. Hydrog. Energy*, 36, 6546-6552 (2011)
- [142] A. B. Anderson et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 10587-10599 (2014)
- [143] X. Wu et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 5267-5274 (2019)
- [144] A. Li, T. Wang et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 3804-3808 (2019)
- [145] M. Ma et al, *Green Chem.*, 24, 8791-8799 (2022)
- [146] T. Zhao et al, *ACS Catal.*, 13, 4444-4453 (2023)
- [147] A. L. Soli et al, *Mar. Chem.*, 78, 65–73 (2002)
- [148] S. Shen et al, *Int J Quantum Chem*, 118, e25521 (2018)

謝辞

本博士論文は、慶應義塾大学理工学部電気情報工学科 野田啓 教授のご指導の下に作成いたしました。

副査を務めてくださった慶應義塾大学理工学部電気情報工学科 Paul Fons 教授、斎木敏治 教授、同大学理工学部応用化学科 緒明佑哉 教授に心より感謝いたします。

博士課程を共に過ごしてきた五藤隼登氏からは研究以外にもコミュニケーション能力を含め様々なことを学ばせていただき、高山和輝氏の毎日研究室に来る姿勢は見習うべき姿となりました。3年間共に研究を行ってきた内田涼太氏からは真面目に毎日学ぶことの大切さを教えてもらいました。また、藤岡秀太氏の研究に対するモチベーションと米山翔氏の自分で研究内容を模索する姿勢からは常に刺激をもらいました。金澤俊氏のメリハリと集中力は自分の目標でした。学びと成長をくれた野田研究室の皆様にも心より感謝いたします。

私の進路を時には心配しながらも応援してくれた家族の伊藤達夫氏に心より感謝いたします。

博士課程進学のかっかけを作ってくくださった郡司貴雄氏、応援してくれた先輩の後藤文人氏、友人の横田陸氏に感謝いたします。

博士課程での出会いと学びは全てが新鮮で私にとってかけがえのない財産です。このような素晴らしい研究室を運営してくださった野田啓教授に心より感謝を致します。