

京都大学	博士 (工学)	氏名	松 岡 輝
論文題目	Metal Hexacyanoferrate/Prussian Blue Analogue as a New Class of Promoters of Surface Redox Reactions for Efficient Photocatalytic Water Splitting (メタルヘキサシアノフェレート/プルシアンブルー類縁体による水分解光触媒の表面酸化還元反応促進)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、2種類の光触媒材料を用いるZスキーム型可視光水分解の効率向上および適用材料の拡張を目的として、光触媒表面で<math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}</math>の酸化を促進する機能が見出されたカドミウムヘキサシアノフェレートを起点に、一連のメタルヘキサシアノフェレート/プルシアンブルー類縁体(<math>\text{K}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y</math>, M: 金属カチオン種, x, y: 組成比、以後MHCFと表記)を用いた各種酸化反応の促進、および固体電子伝達体としての応用を検討した研究の成果をまとめたものである。本論文は序論および5章で構成されている。</p> <p>序論では、太陽光エネルギーを利用したクリーンな水素製造技術の1つとして有望視されている「半導体光触媒を用いた水分解」に関して、その原理、歴史、現状と課題、さらには課題解決に向けた戦略について概説している。なかでも、効率的な可視光利用が容易な点から注目されているZスキーム型可視光水分解系の高効率化戦略に関して、水素生成用および酸素生成用の2種の光触媒粒子間の電子伝達を担うレドックス媒体が関与する表面反応を、助触媒により制御する重要性が言及されている。特に、これまで未開拓であったレドックス媒体の酸化を促進する助触媒について、ごく最近になってMHCFの一種であるCdHCFが、レドックス媒体の還元体である<math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}</math>の酸化を促進できる助触媒として見出された経緯、およびその推定機構が説明されている。近年MHCFは機能性材料として様々な分野での応用が開拓されているものの、光触媒分野においてはその応用例が極めて限定的であり、光触媒活性に関わるMHCFの特性の系統的評価や、MHCFの機能開拓がなされていない現状も述べられている。</p> <p>上記の背景を踏まえ、第1章では、上述のCd体を含めた計9種類のMHCF(M = Mn, In, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cu, Ag)粒子を合成し、光触媒反応と同等条件における電気化学測定など各種分析を行うとともに、可視光応答型の硫化物光触媒である<math>\text{ZnIn}_2\text{S}_4</math>粒子の表面に、各MHCFを含浸担持して水素生成活性を評価している。Cd体の他に、6種のMHCF(M = Mn, In, Fe, Co, Ni, Zn)が、<math>\text{ZnIn}_2\text{S}_4</math>光触媒表面における<math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}</math>の酸化を促進し、結果として水素生成効率を向上させることを明らかにしている。電気化学測定の結果を基に、MHCF修飾による活性向上の鍵は、MHCF中のFe種あるいはCoHCF中のCo種の酸化還元サイクルが安定であることを提案している。また、MHCF中のMの種類によって、活性向上への寄与が異なることが明らかとなり、その原因について、活性サイト密度を反映する「MHCF粒子の比表面積」、Fe種あるいはCo種の酸化還元速度を反映する「MHCF電極のサイクリックボルタモグラムにおけるピーク電位幅」、MHCFによる<math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}</math>の酸化のドライビングフォースを反映する「MHCFの酸化還元電位と<math>[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}</math>の酸化還元電位とのポテンシャル差」といった複数のパラメータの相互的影響を提案している。</p> <p>第2章では、光触媒表面上でMHCFを直接形成させる修飾法を開発して水素生成効率の向上を検討している。具体的には、MHCFの前駆体である金属(M)塩を光触媒粒子表面に含浸担持した後に、<math>\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]</math>水溶液に懸濁させてM種と反応させる方法である。本</p>			

手法により ZnHCF や CdHCF においては MHCF 粒子を含浸担持する従来法に比べて薄層の MHCF を修飾することに成功し、水素生成をさらに促進できることを見出している。

第3章では、人工光合成の鍵反応とも言える水の酸化による酸素生成反応の促進を検討している。近年、水の酸化の電極触媒として報告された CoHCF ( $K_xCo[Fe(CN)_6]_y$ ) に着目し、酸窒化物光触媒 TaON 表面に担持することで、 $Ag^+$  を電子受容体とする酸素生成の活性が向上することを見出している。特に、従来のコバルト酸化物系助触媒が溶解して機能を喪失する酸性条件下においても、CoHCF は溶解し難いために安定に酸素生成助触媒として機能することを種々の検討から実証している。さらには、CoHCF が酸性条件下においても助触媒能を発揮する点に着目し、pH 2.5 以下の条件下のみで駆動するレドックス媒体である  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  系を用いて酸素生成を検討し、 $Fe^{3+}$  の還元を促進する Pt 助触媒に加えて CoHCF を共担持することで酸素生成速度が向上することを明らかにしている。

第4章では、長年にわたり  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  レドックス系を用いる Z スキーム型可視光水分解において、高効率な水素生成光触媒が  $Rh^{III}$  をドープした  $SrTiO_3$  に限定されていた状況を打破する手法として、光触媒表面への InHCF の修飾が有効であることを見出している。代表的な可視光応答型酸窒化物光触媒である TaON は、水の還元と  $Fe^{2+}$  イオンの酸化に適切なバンドレベルを有しながらも、既存の適切な還元助触媒を担持してもほとんど活性を示さない。しかし、ここに InHCF のナノ粒子を共担持することで水素生成活性が発現し、かつ高い水素生成速度が得られることを初めて実証している。光電気化学測定等の実験から、InHCF が  $Fe^{2+}$  イオンの酸化を促進する助触媒として機能していることを明らかにしている。この InHCF と還元助触媒とを共担持した TaON 光触媒を水素生成光触媒として、既存の酸素生成光触媒と組み合わせることで、 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  をレドックス媒体として用いる Z スキーム型可視光水分解が高効率に進行することを実証している。また、TaON よりも長波長領域まで光吸収が可能な  $Ta_3N_5$ ,  $BaTaO_2N$ ,  $Sm_2Ti_2S_2O_5$  などの各種水素生成光触媒においても、InHCF を担持することで活性が向上することを明らかにし、InHCF 修飾は、 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  をレドックス媒体とする Z スキーム型水分解における水素生成光触媒のバリエーションを大幅に拡張できる戦略であることを示している。

第5章では、前章までの検討で示されてきた、InHCF 中の Fe 種の安定かつ可逆な酸化還元挙動に着目し、水素生成および酸素生成光触媒粒子間で電子伝達を担う固体レドックス電子メディエータとして用いることを検討している。TaON 系光触媒を水素生成用、 $WO_3$  系光触媒を酸素生成用として水溶液中に分散させ、可視光を照射しても気体生成はほとんど見られない。しかし、InHCF を TaON 粒子表面に担持して同様の反応を行うと、水素と酸素がおおよそ 2:1 の生成速度で生成することを見出している。各種の実験から、InHCF 中の  $Fe^{II}$  種が TaON に光生成した正孔を捕捉し  $Fe^{III}$  種へと酸化され、この  $Fe^{III}$  種が  $WO_3$  の励起電子によって還元され  $Fe^{II}$  に戻る酸化還元サイクルが進行し、両光触媒間の効率的な電子伝達を実現して Z スキーム型水分解が進行する機構を提案している。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、2種類の光触媒材料を用いる Z スキーム型可視光水分解の効率向上および適用材料の拡張を目的として、光触媒表面でフェロシアンイオンの酸化を促進する機能が見出されたカドミウムヘキサシアノフェレートを中心に、一連のメタルヘキサシアノフェレートを用いた各種酸化反応の促進、および固体電子伝達体としての応用を検討した研究をまとめたものであり、研究成果の概要は以下の通りである。

第1章では、既報のカドミウム体以外に、新たに6種のメタルヘキサシアノフェレートが、硫化物光触媒の表面において正孔によるフェロシアンイオンの酸化を促進することで、励起電子による水の還元も促進し、結果として水素生成効率が向上することを見出し、電気化学測定の結果と組み合わせることで、活性向上にはメタルヘキサシアノフェレート中の Fe 種あるいは Co 種の酸化還元サイクルの安定性が重要であることを明らかにしている。第2章では、光触媒粒子の表面でメタルヘキサシアノフェレートを直接形成させる新規修飾法を開発し、亜鉛ヘキサシアノフェレート等において、予め合成した粒子を担持する従来法に比べて薄層での修飾を実現し、水素生成をさらに促進できることを明らかにしている。第3章では、人工光合成の鍵反応とも言える水の酸化過程に着目し、コバルトヘキサシアノフェレートが酸窒化物光触媒表面において水の酸化を促進して酸素生成速度を向上させ、特に従来のコバルト酸化物系助触媒が溶解して機能を喪失する酸性条件下においても安定に助触媒として機能することを見出し、この機能を活かして、酸性条件下で駆動するレドックス媒体の鉄(III)イオンを電子受容体として用いる酸素生成の高効率化にも成功している。第4章では、これまで水の還元と鉄(II)イオンの酸化に適切なバンドレベルを有しながらも、水素生成活性を示さなかった酸窒化物系などの可視光応答型光触媒の活性化に取り組み、その表面にインジウムヘキサシアノフェレートを鉄(II)イオンの酸化サイトとして修飾することで活性が発現することを初めて見出し、鉄イオンをレドックス媒体として用いる高効率な Z スキーム型可視光水分解系の構築に成功している。第5章では、インジウムヘキサシアノフェレートが示す可逆かつ安定な酸化還元挙動に着目し、このナノ粒子を固体レドックス電子伝達体として用いることを想到し、インジウムヘキサシアノフェレートを担持した水素生成用光触媒と、酸素生成用光触媒とを、レドックスイオン対が存在しない水溶液に分散させ可視光を照射すると、両光触媒間の固体間電子伝達に基づく Z スキーム型水分解が進行することを見出している。

以上のように本論文は、メタルヘキサシアノフェレートが光触媒水分解における各種酸化反応を促進できる新規かつ革新的な材料群であることを示すとともに、光触媒水分解の高効率化およびバリエーション拡張につながる有用な知見を報告するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

要旨公開可能日： 令和 4 年 6 月 23 日以降