

# 博士學位論文

## 論文要旨

金ナノ粒子を構成要素とする光触媒の設計とその特  
性制御に関する研究

近畿大学大学院

総合理工学研究科 物質系工学専攻

不動 愛理



我々の現代の暮らしは、エネルギー源の9割近くを化石資源に依存している。化石資源の埋蔵量は有限であり、また、燃焼によって温室効果ガスである二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を排出する。このエネルギーおよび地球環境問題を解決する究極の方法が太陽エネルギーと光触媒による水の分解 (H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub> + 1/2O<sub>2</sub>) である。光触媒による水分解は、太陽エネルギーを直接エネルギーキャリアー (H<sub>2</sub>) に変換するため、化石資源の消費や地球温暖化に無縁である。また、水分解によって製造された H<sub>2</sub> は、燃焼によってエネルギーを創出するだけでなく、工場などから排出された CO<sub>2</sub> と反応することで、CO<sub>2</sub> を有用化学品へと変換することにも利用できる。このような太陽エネルギーと光触媒によって製造した H<sub>2</sub> をエネルギー源として利用するという H<sub>2</sub> サイクルを実現するには、光触媒の性能を向上させる研究や太陽光を効率的に活用できる光触媒を設計する研究が重要な役割を担う。

不均一系光触媒として用いられる金属酸化物系化合物 (MO<sub>x</sub>) は、酸素の 2p 軌道からなる価電子帯と金属の軌道からなる伝導帯でバンドが構成されている。1980 年 Scaife が種々の MO<sub>x</sub> のバンドギャップに対してフラットバンド電位をプロットすると大部分の物質において傾きマイナス 1 の直線相関が認められることを報告した。つまり、フラットバンド電位と伝導帯下端が等しいとすると価電子帯の位置は一定であり、バンドギャップが広がると伝導帯位置 (E<sub>CB</sub>) が上昇することを示している。この報告は光触媒材料の選定基準として利用されている。MO<sub>x</sub> 光触媒は伝導帯下端上で還元反応が進行するため、熱力学的視点からは、目的の還元反応の標準電極電位より卑側に E<sub>CB</sub> をもつ MO<sub>x</sub> を Scaife のプロットから選択すればよい。水分解を目的反応とする場合、プロトン (H<sup>+</sup>) の還元 (2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>) 電位である 0 V vs. SHE より卑側に E<sub>CB</sub> をもつ酸化チタン(IV) (TiO<sub>2</sub>) や酸素タンタル(V) (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>3</sub>) が適応可能な材料であることがわかる。一方、このような H<sub>2</sub> 生成可能な MO<sub>x</sub> のバンドギャップは約 2.9 eV 以上あるため、これらの光触媒は紫外光照射下で駆動する。Scaife のプロットには、太陽光に含まれる可視光で作動し得る光触媒として酸化タングステン(VI)や酸化鉄(III)などが示されている。しかし、これら MO<sub>x</sub> の E<sub>CB</sub> が 0 V vs. SHE より貴側にあるため、これら MO<sub>x</sub> は H<sub>2</sub> を生成することができない。そこで、高い E<sub>CB</sub> をもち、かつ、可視光で作動する光触媒材料の開発が精力的に行われている。

高い  $E_{CB}$  をもつ  $MO_x$  を可視光応答させた光触媒は、駆動メカニズムによって、ドーピング型と表面修飾型の2つに分類される。ドーピング型は  $MO_x$  中に異種元素をドーピングする方法であり、硫黄や窒素などのアニオンを  $TiO_2$  にドーピングした材料やロジウム (Rh) などのカチオンを  $SrTiO_3$  にドーピングした材料が報告されている。これらの材料では、ドーパントが光生成した電子と正孔の再結合中心になりうるため、光触媒活性が低下してしまうことがある。表面修飾型は  $MO_x$  表面に金属イオンや有機化合物、表面プラズモン共鳴 (SPR) を示す金属粒子 (金 (Au), 銀, 銅など) を修飾した材料である。表面修飾型は修飾物を選択する自由度が高いため、求める用途・光吸収波長に対して柔軟に材料設計できる点が魅力として挙げられる。修飾物によっては反応中に触媒の状態が変化することが懸念されるが、Au 粒子など安定した化学種を選択することでその懸念は回避できる。触媒設計における材料選定の柔軟さと触媒の安定性を重視した結果、本研究は Au 粒子を修飾物とする表面修飾型  $MO_x$  に着目した。

Au は、化学的に高い安定性をもつという長所が故に、使用用途は宝飾品や通信機器、電子デバイス、歯科材料に留まっていた。しかし近年では、粒子径を小さくすることにより、光学特性や融点、熱的物性、電子状態、吸着・触媒作用などの化学反応性も変わることがわかってきた。Au 粒子は直径が可視光の波長 (800 nm) 以下の微粒子になると金属光沢を失い、ピンクやワインレッド、紫色に変わる。この呈色は金属表面の自由電子が入射してきた光の電場振動などと共鳴して集団振動を起こす SPR という現象によるものである。2005 年に Tatsuma らは Au/ $TiO_2$  電極に SPR の共鳴波長に対応する可視光を照射すると Au 粒子から  $TiO_2$  へ光誘起電子移動が起こることを報告した。この報告を機に、粉体系プラズモニック光触媒も多く報告されているが、そのほとんどは Au の修飾しやすさや  $MO_x$  自身の高い安定性から  $TiO_2$  を Au の支持体として使用している。Au プラズモニック光触媒は、可視光照射下において、有機物質の分解、芳香族アルコールのカルボニル化合物への選択的酸化、アルコールからの  $H_2$  生成、有機化合物の還元、水の酸化による酸素 ( $O_2$ ) 生成、水分解など様々な反応系に活性を示すことが報告されている。また近年では、ナノ粒子の修飾方法や観察手法の発展により、助触媒の修飾や Au 粒子の粒径の制御が可能となり、Au プラズモニック光触媒の活性向上に寄与することが報告されている。Au 粒子の支持体となる  $MO_x$  の種類や物性、Au の表面化学状態が光触媒活性に与える影響を明らかにで

できれば、今後、触媒設計およびプラズモニック光触媒の特性制御する上で新たな知見となり、高い量子収率を実現するプラズモニック光触媒の開発に役立つことが期待される。

本論文は、Au 粒子を構成要素とする光触媒の設計とその特性制御について 3 章にわけて論述するものである。第 1 章および第 2 章では、Au を可視光吸収部位として用いたプラズモニック光触媒の機能化を目指し、触媒の設計と評価を行った結果について論じる。また、Au プラズモニック光触媒について研究を進める中で得られた知見をもとに、第 3 章では Au を助触媒として利用した際の特性評価について論じる。

第 1 章では、Au 上の酸化物種というキーワードをもとに Au/TiO<sub>2</sub> 系プラズモニック光触媒の酸化反応を加速させる手法を探索した。第 1 節では、Au/TiO<sub>2</sub> に少量の水酸化クロム(III) (Cr(OH)<sub>3</sub>) を修飾した触媒を調製した。可視光照射下で水の酸化反応と水分解反応を検討したところ、Cr(OH)<sub>3</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> は、両反応に対して、Au/TiO<sub>2</sub> より大きな反応速度を示した。酸化反応の反応サイトを追跡した結果、Cr(OH)<sub>3</sub> が正孔移動助触媒として有効に働いていることが明らかになった。第 2 節では、Cr(OH)<sub>3</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> に、H<sub>2</sub> 生成反応に優れた特性を示す Pt 助触媒を修飾する触媒し、可視光水分解を検討した。Au/TiO<sub>2</sub>-Pt に Cr(OH)<sub>3</sub> を導入し、Au および Pt を Cr(OH)<sub>3</sub> で被覆した Cr(OH)<sub>3</sub>-[Au/TiO<sub>2</sub>-Pt] を調製した。組成比を最適化した Cr(OH)<sub>3</sub>-[Au/TiO<sub>2</sub>-Pt] は可視光照射下で量論的な水分解反応を進行させた。第 3 節では、析出沈殿法で調製した Au/TiO<sub>2</sub> を O<sub>2</sub> または H<sub>2</sub> 気流下で熱処理した触媒の水の酸化特性を評価した。Au/TiO<sub>2</sub> を H<sub>2</sub> 中で処理した場合、すべての Au 粒子は金属状態 (Au<sup>0</sup>) であった一方、O<sub>2</sub> 中で処理すると、Au 粒子の外表面の Au 原子が部分的に酸化され、Au/TiO<sub>2</sub> 中に Au コア-AuO<sub>x</sub> シェル構造が形成されることがわかった。可視光照射下における水の酸化反応では、Au コア-AuO<sub>x</sub> シェル構造を有する Au/TiO<sub>2</sub> が金属状態の Au/TiO<sub>2</sub> よりも高い活性を示すことが確認された。Au/TiO<sub>2</sub> の光触媒反応サイトの追跡の結果をもとに、AuO<sub>x</sub> 層の役割と Au/TiO<sub>2</sub> プラズモニック光触媒上での水の酸化反応機構について議論した。

第 2 章では、Au を保持する支持体である MO<sub>x</sub> の物性がプラズモニック光触媒の活性に与える影響について論じた。第 1 節では、ストロンチウムイオン (Sr<sup>2+</sup>) のモル分率の増加とともに、E<sub>CB</sub> が徐々に負にシフトする Sr<sup>2+</sup> ドープ酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>:Sr) を Au の支持体として使用した。CeO<sub>2</sub>:Sr に Au および Pt を修飾

し、可視光照射下で 2-プロパノールからの H<sub>2</sub> 生成反応を行い、MO<sub>x</sub> の E<sub>CB</sub> が水素生成活性に与える影響を考察した結果、Au から MO<sub>x</sub> 伝導帯への電子注入の限界は、-0.61 から -1.5 V vs. NHE の間に存在することがわかった。第 2 節では、E<sub>CB</sub> が H<sup>+</sup> の還元電位 (0 V vs. NHE) よりも十分に卑な位置にある MO<sub>x</sub> は還元反応を有利に進行させると考え、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (E<sub>CB</sub> = -0.47 V vs. NHE) を Au 粒子の支持体を選択し、2-プロパノールからの H<sub>2</sub> 生成反応を検討した。コロイド光電着 (CPH) 法で Au/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を調製し、2-プロパノールからの H<sub>2</sub> 生成反応を検討したところ、Pt を修飾しない条件においても H<sub>2</sub> を生成することがわかった。第 3 節では、フッ素ドープ SnO<sub>2</sub> 導電性ガラス (FTO) に Au/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を固定化した光アノード電極 (Au/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/FTO) を作製し、可視光照射下で光電気化学的な水分解反応を検討した。Au/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/FTO 電極を作用極として、単色光照射下で電流-電位曲線を測定したところ、0.5 V vs. RHE 以上電位を印加した際に Au の SPR に誘起される光応答を示した。また、可視光照射下、Pt 対極に用いて 0.8 V vs. RHE の印加電位を与えて水分解を検討したところ、H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> が連続的にかつ量論的に生成することがわかった。第 4 節では、支持体に対する Au の修飾面が光触媒活性に与える影響を調査した。SrTiO<sub>3</sub>:Al にアルミニウムをドープした STO:Al に Au 粒子を修飾し、水の酸化反応を検討した。CPH 法によって STO:Al の還元面である 100 面に選択的に Au 粒子を修飾したところ、選択性なくランダムに Au を修飾した触媒に比べて高い光触媒活性が得られたことから、Au 修飾面の選択性が光触媒活性に影響を与えることを明らかにした。

第 3 章では、Au 粒子を TiO<sub>2</sub> 光触媒の助触媒として使用した際に現れる特性を調査した。アルデヒド (ベンズアルデヒド (BAD)) と第 1 級アミン (アニリン (AN)) を原料とする第 2 級アミン (*N*-フェニルベンジルアミン (PBA)) の生成反応に対して、Au 粒子が TiO<sub>2</sub> の助触媒として優れた性能を示すことを見いだした。様々な対照実験から、Au-TiO<sub>2</sub> 上における第 2 級アミンの合成メカニズムを調査した。

## 第 1 章 酸化反応の加速を目指したプラズモニック光触媒の設計

第 1 章では、Au 上の酸化物種というキーワードをもとに Au/TiO<sub>2</sub> 系プラズモニック光触媒の酸化反応を加速させる手法を探索した。

第 1 節では、Au/TiO<sub>2</sub> に少量の Cr(OH)<sub>3</sub> を修飾した触媒を用いて可視光照射下で水の酸化反応と水分解反応を検討した。Au/TiO<sub>2</sub> に光析出法を用いてクロム種を導入し、その形態、構造、電子状態を透過型電子顕微鏡 (TEM)、紫外可視分光法 (UV-vis)、X 線光電子分光法 (XPS)、X 線吸収分光法 (XAFS) により分析したところ、Au ナノ粒子上に非常に薄い Cr(OH)<sub>3</sub> 層が形成されており、Cr(OH)<sub>3</sub> から Au へのわずかな電子供与が確認された。Cr(OH)<sub>3</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> は、可視光照射下で水の酸化反応と水分解反応の両方において、Au/TiO<sub>2</sub> より大きな反応速度を示した。また、酸化鉛 (PbO<sub>2</sub>) の酸化的析出とそのサイト追跡により、Cr(OH)<sub>3</sub>/Au 上で酸化反応が起こり、Cr(OH)<sub>3</sub> が正孔移動助触媒として有効に働いていることが明らかになった。

第 2 節では、Cr(OH)<sub>3</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> に、H<sub>2</sub> 生成反応に優れた特性を示す Pt 助触媒を修飾し、可視光水分解を検討した。Pt や Rh 粒子のような水素過電圧の小さい助触媒は逆反応 ( $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) を引き起こすため、水分解活性が低くなることが知られているが、近年 Pt や Rh をクロム種で被覆することで逆反応を抑制できることが報告された。そこで私は Pt を修飾した Au/TiO<sub>2</sub> (Au/TiO<sub>2</sub>-Pt) に Cr(OH)<sub>3</sub> を導入することで Pt 上の Cr(OH)<sub>3</sub> が逆反応を抑制し、さらに Au 上の Cr(OH)<sub>3</sub> が正孔移動助触媒として機能することで Cr(OH)<sub>3</sub> が還元・酸化両反応に寄与するのではないかと予測した。本節では、Au/TiO<sub>2</sub>-Pt に Cr(OH)<sub>3</sub> を導入し、Cr(OH)<sub>3</sub>-[Au/TiO<sub>2</sub>-Pt] を調製した。エネルギー分散型分光法による観察から、Au と Pt の両粒子上に Cr(OH)<sub>3</sub> が析出していることを確認した。組成比を最適化した Cr(OH)<sub>3</sub>-[Au/TiO<sub>2</sub>-Pt] は可視光照射下で量論的な水分解反応を進行させたことから、予想通り、Cr(OH)<sub>3</sub> が酸化還元反応に効果的に機能することが明らかになった。

第 3 節では、析出沈殿法で調製した Au/TiO<sub>2</sub> を O<sub>2</sub> または H<sub>2</sub> 気流下、様々な温度で熱処理した触媒の水の光酸化特性を評価した。調製した各種 Au/TiO<sub>2</sub> を、UV-vis, TEM, XPS により分析した。Au/TiO<sub>2</sub> を H<sub>2</sub> 下で処理した場合、すべての Au 粒子は金属状態 (Au<sup>0</sup>) であった。一方、Au/TiO<sub>2</sub> を O<sub>2</sub> 下で処理すると、Au

粒子の外表面の Au 原子が部分的に酸化され, Au/TiO<sub>2</sub> 中に Au コア-AuO<sub>x</sub> シェル構造が形成されることがわかった. 可視光照射下における水の酸化反応では, Au コア-AuO<sub>x</sub> シェル構造を有する Au/TiO<sub>2</sub> が金属状態の Au/TiO<sub>2</sub> よりも高い活性を示すことが確認された. 光触媒反応サイトの追跡から, 還元および酸化サイトはそれぞれ TiO<sub>2</sub> 表面および AuO<sub>x</sub> 層であることが示唆された. これらの結果をもとに, AuO<sub>x</sub> 層の役割と Au/TiO<sub>2</sub> プラズモニック光触媒上で進行する水の酸化反応機構について議論した.

以上より, Au/TiO<sub>2</sub> の Au 表面に修飾した酸化物種が Au 上に生成した正孔を触媒表面に輸送する正孔移動助触媒として機能することで再結合確率が低下し, 酸化反応が加速されることを明らかにした.

## 第 2 章 金属酸化物の物性が金プラズモニック光触媒の反応活性に与える影響

第 2 章では, Au を保持する MO<sub>x</sub> の物性がプラズモニック光触媒の活性に与える影響を調査するために, 様々な MO<sub>x</sub> を支持体を使用した.

第 1 節では, Sr<sup>2+</sup> のモル分率の増加とともに, E<sub>CB</sub> が徐々に負にシフトする CeO<sub>2</sub>:Sr を Au の支持体として使用した. CeO<sub>2</sub>:Sr は, Sr<sup>2+</sup> モル分率の増加にともなって, E<sub>CB</sub> が +0.031 V から -1.5 V vs. NHE (pH=0) へとシフトすることを確認した. CeO<sub>2</sub>:Sr に Au および Pt を修飾し, 可視光照射下で 2-プロパノールからの H<sub>2</sub> 生成反応を検討したところ, E<sub>CB</sub> が -0.61 V vs. NHE である Au/CeO<sub>2</sub>:Sr 上では H<sub>2</sub> 生成が確認され, -1.49 V vs. NHE である Au/CeO<sub>2</sub>:Sr 上では H<sub>2</sub> 生成が確認されなかった. このことから, Au 粒子から MO<sub>x</sub> 伝導帯への電子注入の限界は -0.61 V から -1.49 V vs. NHE 間に存在することが明らかとなった. また, CeO<sub>2</sub>:Sr の CB に Au 粒子から注入された電子が十分に負なポテンシャルを持つ場合, Pt 助触媒を修飾しない条件においても H<sub>2</sub> 生成反応が進行することも見いだした.

第 2 節では, Pt 助触媒を修飾しない条件で Au プラズモニック光触媒による可視光 H<sub>2</sub> 生成を試みた. 第 2 章第 1 節で得られた知見から, H<sup>+</sup> の還元電位 (0 V vs. NHE) よりも十分卑な位置に CB をもつ MO<sub>x</sub> を Au の支持体を使用すれば, Pt 助触媒を修飾しない条件においても H<sub>2</sub> 生成が可能であると考えた. 本研究では, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を Au の支持体を選択した. インピーダンス測定から, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の E<sub>CB</sub> は, -0.47 V vs. NHE であることがわかった. CPH 法で Au/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を調製し, 2-プロパ

ノールからの  $\text{H}_2$  生成反応を検討したところ、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の CB に注入される電子が十分に負なポテンシャルを持つため、Pt を修飾しない条件においても  $\text{H}_2$  が生成することがわかった。

第 3 節では、FTO に  $\text{Au}/\text{Ta}_2\text{O}_5$  を固定化した光アノード電極 ( $\text{Au}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{FTO}$ ) を作製し、可視光照射下で光電気化学的な水分解反応を検討した。作製した電極を走査型電子顕微鏡 (SEM)、TEM、XPS、XAFS で評価したところ、厚さ約  $3\ \mu\text{m}$  の  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  層と平均粒子径  $6.4\ \text{nm}$  の  $\text{Au}^0$  粒子を有する  $\text{Au}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{FTO}$  電極が構築されていることがわかった。 $\text{Au}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{FTO}$  電極を作用極として、単色光照射下で電流-電位曲線を測定したところ、 $0.5\ \text{V vs. RHE}$  以上の電位を印加した際に Au の SPR に誘起される光応答を確認した。また、 $0.8\ \text{V vs. RHE}$  の定電位下、 $\text{Au}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{FTO}$  電極を作用極、 $\text{Ag}/\text{AgCl}$  を参照極、Pt を対極に用いて、水分解を検討したところ、可視光照射時に  $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  が連続的にかつ量論的に生成することがわかった。

第 4 節では、支持体として  $\text{STO}:\text{Al}$  を使用し、Au の修飾面が光触媒活性に与える影響を調査した。 $\text{STO}:\text{Al}$  は異なる特定の結晶面が露出した結晶癖のある微粒子であり、励起された電子と正孔がそれぞれ  $100$  面、 $110$  面に選択的に移動する異方的電荷移動という現象が生じる。このような特性をもつ  $\text{STO}:\text{Al}$  の還元面である  $100$  面に選択的に Au を修飾することができれば、Au から  $\text{STO}:\text{Al}$  への電子注入効率が高くなり、光触媒活性を向上させることができると予想した。CPH 法と塩析 (SO) 法で  $\text{STO}:\text{Al}$  に Au を修飾し、それぞれの水の酸化活性を調査したところ、CPH 法で調製した触媒が SO 法で調製した触媒よりも約 3 倍高い活性を示した。それぞれの触媒を SEM で観察したところ、CPH 法で調製した  $\text{Au}/\text{STO}:\text{Al}$  は  $\text{STO}:\text{Al}$  の  $100$  面に選択的に Au 粒子が修飾されていたのに対し、SO 法で調製した触媒はランダムに Au 粒子が修飾されていることがわかった。また、水の酸化反応後の CPH 法で調製した  $\text{Au}/\text{STO}:\text{Al}$  を SEM で観察すると、電子捕捉剤として加えた Ag が  $100$  面に析出していた。このことから、電子注入と還元反応が同じ面で起こることで、電子の移動距離は小さくて良いことから電子輸送効率が高く、結果として高い光触媒活性が得られたと考えた。以上の結果から、Au 粒子を修飾する面の選択性が光触媒性能に影響をおよぼすことが示唆された。

以上第 1 から第 4 節より、 $\text{Au}/\text{MO}_x$  系プラズモニック光触媒において、 $\text{MO}_x$  の

$E_{CB}$ によって光触媒活性が変化すること、Au から  $MO_x$  伝導帯への電子注入の限界は-0.61 V から-1.49 V vs. NHE 間に存在することが明らかとなった。また、 $H^+$ の還元電位よりも十分に卑な位置に伝導帯をもつ  $MO_x$  を支持体に用いた場合には、Pt 助触媒を修飾することなく可視光  $H_2$  生成が達成されることも見いだした。さらに、Au を  $MO_x$  の還元面に選択的に修飾することで電子注入効率が向上し、プラズモニック光触媒の活性が向上することを明らかにした。

### 第3章 Au の助触媒作用を用いた $TiO_2$ 光触媒による第2級アミンの one-pot 合成

第3章では、アルデヒド（ベンズアルデヒド (BAD)) と第1級アミン（アニリン (AN)) を原料とする第2級アミン (*N*-フェニルベンジルアミン (PBA)) の生成反応に対して、Au 粒子が  $TiO_2$  の助触媒として優れた性能を示すことを見いだしたため、その結果について論じた。光析出法で各種金属助触媒 (Au, 銀, 銅, パラジウム, Rh, Pt) を  $TiO_2$  に修飾した。助触媒の検討から、Au を用いた場合に最も高収率 (92%) で PBA が得られることがわかった。また、本反応は2段階反応で構成される。第1段階では  $TiO_2$  の酸触媒特性を利用して BAD と AN からベンジリデンアニリン (BAN) を生成した。そして第2段階では、 $TiO_2$  の光触媒作用と Au の助触媒特性を利用し、光照射下で生成した励起電子とアルコールを酸化することで生成した  $H^+$  から、Au 上に活性水素種を形成させ、BAN を水素化することで PBA を生成することを見いだした。

全体を総括すると、本研究では金プラズモニック光触媒の高機能化を目指して、Au 粒子を構成要素とする光触媒を設計し、それらの特性を制御することを試みた。その結果、金プラズモニック光触媒の新たな触媒設計の指針を得た。また、Au 粒子の助触媒としての新たな特性を見いだすことができた。

本研究で得られた成果を以下にまとめた。

1) Au 粒子上に酸化物種を形成させると、正孔移動助触媒として機能し、酸化反応を加速させることが可能である。

2) Au 粒子から  $MO_x$  伝導帯への電子注入の限界は-0.61 から-1.49 V vs. NHE の間に存在する。

3)  $H^+$ の還元電位よりも十分に卑な位置に伝導帯をもつ  $MO_x$  を Au 粒子の支持体に使用すると, Pt 助触媒を修飾しない条件においても  $H_2$  生成が可能である.

4) Au 粒子を修飾する  $MO_x$  の面選択性が光触媒活性を決める一つの因子になる.

5) アルデヒドと第 1 級アミンを原料とする第 2 級アミンの生成反応に対して, Au 粒子が  $TiO_2$  の助触媒として優れた性能を示す.

これらの成果を様々に組み合わせることにより, Au 粒子のもつ多機能性を活かした光触媒系を構築することができる.

## 研究業績一覧表

### 主論文

	論文題目	著者	発表誌名等 (発表年・巻・ページ)	博士学 位論文 内容と の対比
1	Preparation of Au/SrTiO <sub>3</sub> :Al plasmonic photocatalyst for water oxidation under irradiation of visible light	E. Fudo, A. Tanaka, T. Hisatomi, K. Domen H. Kominami	<i>Under preparation</i>	第 2 章 第 4 節
2	Environmentally friendly one-pot synthesis of secondly amines from aldehydes and primary amines by (photo)catalytic reaction over metal loaded TiO <sub>2</sub>	E. Fudo, Y. Kiyota, R. Osawa, A. Tanaka, H. Kominami	<i>Under preparation</i>	第 3 章
3	Fabrication of a stable Au/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> plasmonic photoanode for water splitting working under visible light irradiation	E. Fudo, H. Asakura, A. Tanaka, H. Kominami	<i>Sustain. Energy Fuels,</i> <i>Under review.</i>	第 2 章 第 3 節
4	Bifunctions of a Cr hydroxide layer for	E. Fudo, A. Tanaka,	<i>Catal. Today</i> , <b>2023</b> , 410, 323-331.	第 1 章 第 2 節

	water splitting over a platinized Au/TiO <sub>2</sub> plasmonic photocatalyst under visible light irradiation	H. Kominami		
5	AuO <sub>x</sub> Surface Oxide Layer as a Hole- Transferring Cocatalyst for Water Oxidation over Au Nanoparticle- Decorated TiO <sub>2</sub> Photocatalysts	E. Fudo, A. Tanaka, H. Kominami	<i>ACS Appl. Nano Mater.</i> , <b>2022</b> , 5, 7, 8982–8990.	第 1 章 第 3 節
6	Modification of gold nanoparticles with a holetransferring cocatalyst: a new strategy for plasmonic water splitting under irradiation of visible light	E. Fudo, A. Tanaka, S. Iguchi, H. Kominami	<i>Sustain. Energy Fuels</i> , <b>2021</b> , 5, 3303–3311.	第 1 章 第 1 節
7	Cocatalyst-free Plasmonic H <sub>2</sub> Production over Au/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> under Irradiation of Visible Light	E. Fudo, A. Tanaka, H. Kominami	<i>Chem. Lett.</i> , <b>2019</b> , 48, 939– 942.	第 2 章 第 2 節
8	Effect of conduction band potential on cocatalystfree	E. Fudo, A. Tanaka, H. Kominami	<i>Catal. Sci. Technol.</i> , <b>2019</b> , 9, 3047–3054.	第 2 章 第 1 節

	plasmonic H <sub>2</sub> evolution over Au loaded on Sr <sup>2+</sup> -doped CeO <sub>2</sub>			
--	--	--	--	--

## 副論文

	論文題目	著者	発表誌名等 (発表年・巻・ページ)
1	Controlling the performance of a silver co-catalyst by a palladium core in TiO <sub>2</sub> -photocatalyzed alkyne semihydrogenation and H <sub>2</sub> production	S. Imai, Y. Kojima, E. Fudo, A. Tanaka, H. Kominami	<i>Appl. Catal. A: General</i> , <b>2021</b> , 624, 118331.
2	A Pd-Bi Dual-Cocatalyst-Loaded Gallium Oxide Photocatalyst for Selective and Stable Nonoxidative Coupling of Methane	S. P. Singh, A. Yamamoto, E. Fudo, A. Tanaka, H. Kominami, H. Yoshida	<i>ACS Catal.</i> , <b>2021</b> , 11, 13768–13781.
3	Simultaneous Formation of CO and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> from CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O with a Ag–MnO <sub>x</sub> /CaTiO <sub>3</sub> Photocatalyst	T. Soltani, A. Yamamoto, S. P. Singh, A. Anzai, E. Fudo, A. Tanaka, H. Kominami, H. Yoshida	<i>ACS Appl. Energy Mater.</i> , <b>2021</b> , 4, 6500–6510.
4	Effect of transition metal oxide cocatalyst on the photocatalytic activity of Ag loaded CaTiO <sub>3</sub> for CO <sub>2</sub> reduction with water and water splitting	T. Soltani, X. Zhu, A. Yamamoto, S. P. Singh, E. Fudo, A. Tanaka, H. Kominami, H. Yoshida	<i>Appl. Catal. B: Environ.</i> , <b>2021</b> , 286, 119899.

博士論文の印刷公表	公表年月日	出版物の種類および名称
	令和5年3月7日	博士学位論文
	公表内容	金ナノ粒子を構成要素とする光触媒の設計とその特性制御に関する研究
	全文・要約	全文