

名古屋大学工学研究科 エネルギー理工学専攻
エネルギー材料工学講座

エネルギーナノマテリアル科学グループ

尾上 順(教授), 中谷 真人(准教授), 高島 舞(助教)
博士前期課程 4名(留学生 2名), 学部 3名, 研究生 1名(留学生 1名) (2022年度の実績)

研究分野と研究方針

【概要】

持続可能な未来社会を実現するためには、二酸化炭素を削減(最終的には排出ゼロ)しつつ経済活動を維持することが求められている。しかしながら、環境を優先する(二酸化炭素の排出削減)と、経済活動(エネルギー消費)を抑えることになり、逆に経済活動を優先すると環境に悪影響(二酸化炭素の排出増加)を与えることになり、両者はトレードオフの関係である。この問題を解決すべく、我が国では科学技術基本計画に基づく「エネルギー・環境イノベーション戦略 2050 (NESTI2050)」を策定し、産・学・官が一体となり取り組んでいる。我々のグループでは、NESTI2050 及び Society5.0, 用し、上記のトレードオフの関係を打破することを目指している。具体的には、ナノ炭素科学・エネルギー変換科学・量子材料科学・データ科学を基盤に、実験・理論の両面から、有機太陽電池、無機・有機熱電変換デバイス、省エネデバイス、二酸化炭素の固定化・有価物質変換、貴金属・レアメタル回収、放射性廃棄物処理、に関する研究を行なっている。また、以上の研究を通して、広い視点でグローバルに活躍できる人材の育成も行なっている。

【キーワード】

ナノカーボン, 有機分子, 有機金属骨格体, 高分子, ナノ空間材料, 半導体光触媒粒子, 有機熱電変換デバイス, 有機太陽電池, 不揮発メモリ, 放射性廃棄物処理, 希少金属資源の回収, 二酸化炭素の固定・有価物質変換, エネルギーハーベスティング, IoT, 計算科学, *In situ* 赤外分光, *In situ* 走査プローブ顕微鏡/トンネル分光, 四探針マイクロスケール電気計測, 可視吸収分光, 光電場変調高感度分光感度測定, 第一原理計算, 機械学習, サイクリックボルタメトリー, ガスクロマトグラフィー, 液体クロマトグラフィー

【主な研究と内容】

(A) 新奇ナノ炭素材料の開発と応用

分子を共有結合で連結していくと、分子結晶とは全く異なる機能・特性が創発されることがある。我々は、フラーレン(C₆₀)分子を連結・融合させることで、エネルギー変換や触媒活性などの機能を有する低次元材料の開発を進めている。これまで、C₆₀薄膜への紫外可視光や電子線の照射によって、C₆₀分子間の重合反応([2 + 2]環化付加反応)および融合反応(一般化 Stone-Wales 転移)を誘起できることを見出し、これらを利用した 1次元・2次元構造体の形成やその物性解明および応用探索を進めてきた。1軸方向に融合した1次元ピーナツ型C₆₀ポリマー薄膜は既往のナノカーボン(フラーレン, ナノチューブ, グラフェン)にはない曲面に由来する部分多様体量子系を示す唯一の物質であり、さらにC₆₀薄膜や2次元

光重合ポリマー薄膜にはない高い電気伝導性や熱的安定性、化学的性質を示すことがこれまで明らかになっており、エレクトロニクス材料やナノ空間反応場への応用が期待される。

これまで、1次元ピーナツ型 C₆₀ポリマー薄膜が内部に幅 0.3 nm の周期的サブナノ空間を有することに注目し、この空間を反応場として利用する研究を進めている。これまで、大気中の二酸化炭素 (CO₂) を炭酸イオン (CO₃²⁻) として室温で固定化できることを見出しており、さらに形成された CO₃²⁻を原料とした有価物質の合成を進めることで、環境・資源問題の解決に貢献する。

(B) 人体装着型高性能熱電材料の開発

近年、電子機器は「周辺に配置するモノ」から「携帯するモノ」、さらには「人体に装着するモノ」に進化しようとしており、このような人体装着型素子(ウェアラブルデバイス)は、モノのインターネット(IoT)を基盤とする安心・安全な未来社会(Society 5.0)を実現するための鍵とされている。ヒトの体温から電力を取り出す高性能熱電変換素子は、様々な人体装着型素子の独立電源として注目されている。熱電素子をヒトの肌に密着させ、体温をエネルギー源とする場合、素子を構成する熱電材料には、「高性能」・「人体に優しく」・「柔らかい」ことが求められる。我々の研究室では、有機分子材料を基盤とした柔らかくて高性能な熱電材料の開発を進めている。

分子系薄膜材料の物性計測では、構造欠陥(ドメイン境界等)の影響が支配的に振る舞うことが多く、分子薄膜本来の熱電物性については、未だ不明な点が多い。このため、ドメイン境界等の影響を排除した分子材料の物性評価を実現するために、薄膜試料の単一ドメイン(サイズ 100 nm ~ 数 μm)の電気特性や熱電特性を計測する手法の開発を進めている。現在まで、マイクロ電極アレーを分子膜上へ真空一貫で形成することで分子膜の単ドメインへ電極接続し、電気特性や熱電特性を評価する技術を確立しつつある。

(C) 高性能有機太陽電池のためのエネルギー変換素過程の解明

有機太陽電池(OPV)は、軽量で高い柔軟性を示す素子をインクジェットプリンターで大量生産できるため、既存の無機材料(シリコンや化合物半導体)ベースの太陽電池に比べて、人体装着型デバイスの独立電源として有用性が高い。現在、エネルギー変換効率 η が 17%と向上してはいるが、無機太陽電池のそれ(25-40%)に比べて、なお低いのが現状である。我々の研究室では、OPVの性能向上へ向けて、光電変換の各素過程(光吸収、励起子拡散、電荷分離、キャリア伝導)における律速因子の解明の研究を進めている。特に、OPVの性能に及ぼす微視的効果(ドナー・アクセプター界面での分子配列や分子間相互作用など)や分子間重合反応が素子性能に及ぼす影響をマルチスケール(ナノからミリメートルスケール)で調べることで、素子の高性能化へ向けた新たな指導原理の確立を目指している。

(D) ナノ空間材料(金属有機骨格体・フラーレンポリマー)を用いた原子力・資源循環応用

使用済み核燃料の再処理によって発生する高レベル放射性廃棄液(HLLW)は、ガラス固化され深地層処分されることになっている。このガラス固化プロセスにおける最も大きな技術課題は、モリブデン(Mo)酸塩によるイエローフェーズ形成とメルター(ガラス熔融炉)への白金族元素(ルテニウム:Ru, ロジウム:Rh, パラジウム:Pd)の沈積である。このため、現行のメルターの運転では、Mo酸塩の濃度調整や沈積した白金族元素を除去するための洗浄運転やドレインアウトを実施する必要があり、結果的にガラス固化体の発生本数、地下処分スペース、さらには処理費用の大幅な増大が問題となっている。我々の研究室では、ナノ空間を有する有機金属骨格体の一種であるフェロシアン化物を収着剤として用いて、白金族元素およ

び Mo をガラス固化の前段階で一括回収するシステムの開発を行っている。このシステムを高性能化するためには、白金族および Mo に対する収着性能を支配する因子を解明することが重要となることから、理論・実験の両面から収着機構の解明から高性能収着材料の設計まで一貫して行っている。

さらに、フェロシアン化物を用いて都市鉱山から希少金属資源を高速かつ低コストで回収するための新規プロセスへの応用も並行して進めている。

(E) 環境浄化やクリーンエネルギー創製のための光触媒反応素過程の解明

金属酸化物などの半導体微粒子を用いた不均一系光触媒反応は、エネルギー問題の解決策とされる人工光合成や水／大気中の汚染物質分解などの環境浄化等への応用が注目されているが、その反応機構、とくに複数の電子移動を必要とする多電子移動機構の詳細は未解明のままである。そこで我々の研究室では、高強度紫外 LED ランプを用いた光触媒反応速度の光強度依存性解析から多電子移動機構の解明をめざしている。

2022 年度の研究・教育の概要

【P 型有機熱電材料の開発に向けた C₆₀/三酸化モリブデン間相互作用の分子スケール評価】

C₆₀ 薄膜は室温付近において非常に大きな N 型のゼーベック係数 ($S = -121 \text{ mV/K}$) を示すため、次世代熱電素子の構成材料として期待されている。一方、C₆₀ ベースの実用的な熱電素子を実現するためには、N 型 ($S < 0$) および P 型 ($S > 0$) 特性の制御法の確立と共に、C₆₀ 薄膜の極めて低い導電率 ($\sigma = 1.6 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) を向上させることで高いパワーファクター ($PF = S^2\sigma$) を実現する必要がある。これまで、C₆₀ と三酸化モリブデン (MoO₃) を真空共蒸着によって複合化させると、大きな S をほぼ保持しながら σ が増加することで PF が著しく向上することおよび P 型特性が発現することを報告してきた。P 型特性の発現メカニズムを解明する目的で、C₆₀ と MoO₃ の相互作用を走査トンネル顕微鏡・分光 (STM/STS) によって解明した。

MoO₃ を C₆₀ 薄膜表面へ真空蒸着し STM 観察したところ、C₆₀ テラス上へクラスターが形成され、クラスター密度は MoO₃ 蒸着量と共に増加した。クラスター高さ h_c を統計的に調べた結果、 h_c は 0.4 nm と 0.7 nm にピークを持つブロードな分布を示した。(MoO₃) _{n} ($n = 1\sim 9$) と C₆₀ が共有結合した複合体を第一原理計算で構造最適化したところ、 h_c は (MoO₃) _{n} のサイズと良く対応した。さらに、(MoO₃)₆ と (MoO₃)₉ の理論サイズに近いサイズのナノクラスターの電子構造を STS 測定によって評価したところ、エネルギーギャップ (3.24 eV) は C₆₀ と結合した (MoO₃)₆ と (MoO₃)₉ の HOMO-LUMO ギャップ (各々 3.61 eV および 2.92 eV) と良く対応していることから、C₆₀ 膜上に蒸着された MoO₃ はクラスター形成後に C₆₀ と化学結合していると考えられる。また、クラスター近傍の C₆₀ では遠方の C₆₀ と比べて HOMO/LUMO 準位が共に高エネルギー側へシフトしており、これはナノクラスター近傍の C₆₀ へ正孔ドープが起きていることを示していることから、MoO₃-C₆₀ 複合膜の P 型特性の発現機構であることが分かる。さらに、クラスター近傍 C₆₀ の HOMO/LUMO のエネルギーシフトは極めて小さく (0.1~0.2 eV)、C₆₀ への正孔ドープ量が極めて少量であることを示している。一般にキャリア密度と S の絶対値はトレードオフの関係を示すため、(MoO₃) _{n} ナノクラスターの低いドープメント活性度は、MoO₃-C₆₀ 複合膜が大きな S を示す一つの因子あると考えられる。

◎本研究に関連する誌上発表および講演

[1] M. Nakaya, T. Kawai, S. Watanabe, J. Onoe, *J. Chem. Phys.* **158**, 054701 (2023).

【C₆₀ ベース高導電性 N 型熱電材料の創製】

C₆₀ 薄膜は、大きなゼーベック係数 $|S|$ (121 mV/K)を示すため、次世代熱電素子の材料として期待されているが、実用化のためには導電率 σ を 10^4 倍以上向上させ高い出力特性($S^2\sigma$)を実現する必要がある。一般的に、固体材料の σ はキャリアドープによって増加するが、 $|S|$ とキャリア密度 n のトレードオフが $S^2\sigma$ の飛躍的な向上を妨げている。一方、C₆₀ 薄膜へ光重合反応を誘起すると、キャリアドープ無しに導電性が向上するので、 $|S|$ と n のトレードオフを打破した高 $S^2\sigma$ が期待できる。重合反応を利用した S と σ の制御では、重合体のサイズ(重合度)分布が制御因子として考えられる。本研究では、C₆₀ 薄膜の光重合および解重合過程において反応速度論的解析を行い、光照射時間に対する生成物(C₆₀ 分子, 2 量体および 3 量体以上)の割合変化を明らかにした。

厚さ 300 nm の C₆₀ 薄膜へ波長 300~410 nm の紫外(UV)光をフルエンス 0.2 W/cm²の条件で照射し光重合反応を誘起した。C₆₀ 分子と 2 量体に帰属される赤外吸収ピーク強度(吸光度)の時間変化[それぞれ $A_M(t)$ および $A_D(t)$]を調べ、反応初期での $A_M(t)$ および $A_D(t)$ を速度式(1)および(2)でそれぞれフィッティングした。

$$A_M(t) = A_{M0} \exp(-kt) \quad (1) \quad A_D(t) = A_{Df} \{1 - \exp(-kt)\} \quad (2)$$

ここで、 k は共通の速度定数であり、 A_{M0} および A_{Df} はそれぞれ光照射前および2量体のみから構成される薄膜の吸光度である。実験結果をフィッティングして得られた A_{Df} の値を用い、C₆₀ 分子, 2 量体, オリゴマー(3 量体以上の重合体)の各割合を調べたところ、オリゴマー以上の割合は、UV 光を 40 時間以上照射した場合でも 25%以上には増加せず飽和した。これはダイマー同士の重合反応により大きな重合体を形成する確率が極めて低いことを示している。さらに、加熱による解重合過程についても同様に解析し、活性化エネルギーを算出したところ、ダイマー(1.26 eV)よりもオリゴマー(1.78 eV)の方が大きいことが分かった。これはダイマーの選択的解離が可能であることを示しており、これを利用してサイズの大きな重合体から薄膜を構成する方法についても提案した。

また、C₆₀ 薄膜に比べて 5 桁以上大きな σ を示す熱電材料である電子線誘起 C₆₀ ポリマー薄膜の電子照射による電子構造および構造変化を走査トンネル顕微鏡および走査トンネル分光によって明らかにした。

◎本研究に関連する誌上発表および学会発表:

[1] T. Izumi, M. Nakaya, J. Onoe, *Chem. Phys. Lett.* **801**, 139744 (2022).

[2] 和泉竜馬, 中谷真人, 尾上 順, 第 22 回日本表面真空学会中部支部学術講演会, 2022 年 12 月.

[3] 和泉竜馬, 中谷真人, 尾上 順, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 2022 年 9 月.

[4] 和泉竜馬, 中谷真人, 尾上 順, ナノ学会第 20 回大会, 2022 年 5 月.

[5] T. Izumi, M. Nakaya, J. Onoe, The 62nd Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2022 年 3 月.

【金属フタロシアニン/C₆₀ヘテロ接合二層膜の構造・光物性相関と太陽電池性能評価】

有機薄膜太陽電池 (OPV) は従来型の太陽電池と比較して軽量性や柔軟性などの面で優れており、環境発電素子として期待されている一方で、その光電変換素過程の詳細については未解明な点が多く、実用化に向けた性能向上には素過程の本質的解明が必要不可欠である。当研究室では、OPVの性能向上の指針を得ることを目的に、C₆₀と金属フタロシアニン MPc (M = Pb, Zn)をそれぞれ電子受容体 (D) および電子供与体 (A) とした D/A ヘテロ積層型 OPV をモデル素子として、光電変換素過程 (①光吸収②励起子拡散③電荷分離④電荷輸送) の解明に取り組んでいる。今年度は、2種類のD膜の構造・光物性の相関およびD/A界面形状と外部量子効率 (EQE) を比較することにより、EQEを支配する物理因子を明らかにした。

C₆₀および鉛フタロシアニン (PbPc) 薄膜、C₆₀/PbPc積層膜のフォトルミネッセンス (PL) 測定を行い比較したところ、C₆₀およびPbPcに由来する発光が積層膜を形成することで共に減少することが分かった。これは、積層膜中のC₆₀層およびPbPc層内で発生した励起子がD/A界面での電荷分離によって非輻射的に失われていることを示している。亜鉛フタロシアニン (ZnPc) /C₆₀積層膜においても同様にPL強度の減少が観測されたが、PbPc/C₆₀では特にこの傾向が顕著であることから、PbPc/C₆₀積層膜中では、電荷分離がより効率的に誘起されていると考えられる。この原因を調べるために、ZnPc薄膜およびPbPc薄膜中における励起子ダイナミクスを時間分解PLによって調べたところ、発光寿命には大きな差異はなかった。即ち、C₆₀/PbPcとC₆₀/ZnPcでの電荷分離効率の差異は、薄膜中の励起子寿命では説明できない。一方、各積層膜のD/A界面のモホロジーを原子間力顕微鏡 (AFM) 観察から調べたところ、D/A界面の接触面積はPbPc/C₆₀の方がZnPc/C₆₀よりも約1.5倍大きく、これが電荷分離の効率を向上させている因子の一つであると考えられる。さらに、疑似太陽光照射下で電流密度-電圧 (*J-V*) 特性を評価したところ、PbPc/C₆₀ OPVの短絡電流密度はZnPc/C₆₀ OPVに比べて約2.4倍大きな値を示すことが分かった。これは、PbPc薄膜の広波長域での光吸収特性とC₆₀/PbPc界面での高い励起子解離効率に起因すると考えられる。電荷分離機構の解明と制御は近年のOPV研究において最も注目されている研究項目一つであり、本研究の成果は、効率的電荷分離が可能なOPVの構造設計に新たな識見を与えるものと期待される。

◎本研究に関連する誌上発表および学会発表:

- [1] M. Kato, H. Yoshizawa, M. Nakaya, Y. Kitagawa, K. Okamoto, T. Yamada, M. Yoshino, K. Tanaka, J. Onoe, *Sci. Rep.* **12**, 8810 (2022).
- [2] 吉沢駿人, 中谷真人, 岡本晃一, 尾上 順, 第 22 回日本表面真空学会中部支部学術講演会, 2022 年 12 月.
- [3] 黄 宇星, 吉沢駿人, 中谷真人, 尾上 順, 日本原子力学会中部支部 第 54 回研究発表会, 2022 年 12 月.
- [4] 吉沢 駿人, 中谷 真人, 岡本 晃一, 尾上 順, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 2022 年 9 月.
- [5] 吉沢駿人, 加藤雅洋, 中谷真人, 岡本晃一, 尾上 順, ナノ学会第 20 回大会, 2022 年 5 月.
- [6] 尾上 順, 第 5 回ナノ材料科学・応用研究会 2022 年 7 月 (招待講演).

【プルシアンブルーナノ粒子の白金族元素・モリブデン元素の収着機構の解明】

都市鉱山や高レベル放射性廃液中に多く含まれる希少金属 (Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru など) を低コストかつ効率的に回収するためには、分離精製プロセスで用いる高性能収着材の開発が重要である。今年

度、我々はナノ空間材料の1つであるプルシアンブルー(PB)ナノ粒子を用いて、硝酸水溶液中における白金族元素(Ru, Rh, Pd)及びモリブデン(Mo)イオンに対する収着性能とそのメカニズムを紫外可視近赤外分光・X線回折・プラズマ誘導質量分析および第一原理計算により調べた結果、既往の収着材(活性炭、ゼオライトなどの粘土層)と比べて高い収着性能を有することを発見した。その原因として、 Ru^{4+} と Rh^{3+} は骨格中の Fe^{3+} イオンと、 Pd^{2+} は骨格中の Fe^{2+} イオンと、 Mo^{6+} は骨格中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ と、それぞれ置換することで効率良く収着することを明らかにした。これらの成果は、毎日新聞電子版(2022年5月27日)にオンライン掲載されている(<https://mainichi.jp/articles/20220527/k00/00m/040/093000c>)。

しかしながら、PBナノ粒子を用いた収着では、「収着平衡に達するまでに1週間以上の長期間を要すること」や「ナノ粒子のためハンドリングが困難であること」など、実プロセス導入に向けての課題もわかってきた。これらの課題解決へ向けて、今年度は、スピコート法を用いて導電性基板上にPB薄膜を作製し、PB薄膜の荷電状態を電気化学的に制御することで白金族イオンの収着速度を高速化する研究も進めた。

◎本研究に関連する誌上発表:

- [1] S. Watanabe, Y. Inaba, M. Harigai, K. Takeshita, J. Onoe, *Sci. Rep.* **12**, 5135 (2022). [毎日新聞電子版 2022年5月27日]
- [2] 渡邊紘貴, 中谷真人, 北河康隆, 尾上 順, 日本原子力学会 2023年春の年会, 2023年3月.
- [3] 北河康隆, 上村泰五, 渡邊紘貴, 中谷真人, 尾上 順, 日本原子力学, 2023年春の年会, 2023年3月.
- [4] 中谷真人, 渡邊 紘貴, 尾上 順, ナノ学会第20回大会, 2022年5月21日.
- [5] 尾上 順, 第6回ナノ材料科学・応用研究会 2023年1月(招待講演).
- [6] J. Onoe, S. Watanabe, M. Harigai, K. Takeshita, *International Conference on Materials Science, Engineering & Technology*, 2022年12月(基調講演).

【白金族イオンに対するフラーレンポリマー薄膜の収着特性】

都市鉱山や工業廃液からPGMsイオン(Ru, Rh, Pdなど)をリサイクルする現行プロセスは、複雑な多段階プロセスに加えて大量の有機溶媒の使用による高環負荷のため、水溶液中でPGMイオンを選択的に分離精製するための高性能収着材が求められている。これまで我々は、幅約0.3 nmの周期的内部ナノ空間を持つ C_{60} 薄膜および電子線誘起 C_{60} ポリマー薄膜を用いてRhイオンの収着を検討した結果、いずれも水溶液中のRhイオンを高密度に表面層に収着する性質を有し薄膜の電位制御によって収着量が飛躍的に増大することを見出した。今年度はPGMsイオンが共存する場合の収着特性について調べた。

真空蒸着法によって C_{60} 薄膜(厚さ300 nm)をタンタル基板上に作製し、エネルギー5 keVの電子線を150 h照射することで、 C_{60} ポリマー薄膜を形成した。収着実験のために、硝酸パラジウム、硝酸ロジウム、および硝酸ニトロシルルテニウムをそれぞれ塩化カリウム水溶液に溶解させ、濃度4 mMの各単一成分溶液およびこれらの混合溶液(Ru-Rh-Pd水溶液)を調製した。各溶液に100分間浸漬させた C_{60} ポリマー薄膜を純水洗浄および乾燥後にXPSおよびEDX測定することにより各金属イオン収着量と収着種の化学形態を調べた。

各単一成分水溶液に浸漬させた C_{60} ポリマー薄膜のEDX測定(検出深さ:数mm)の結果から、炭素Cに対するPGMsおよびカリウムKの各組成比を求め、これをイオン数密度[イオン数/単位格子(2.83 nm³)]に換算した結果、非常に小さい値(0~0.23 個/単位格子)が得られた。一方、同一試料をXPS測定(検出深さ:約5 nm)し、収着イオンに由来するPd3d, Rh3d, Ru3p, K2pの各ピークと C_{60} ポリマー由来のC1sピークとの面積比に相対感度係数を考慮することでイオン数密度を算出した結果、EDX測定の結果よ

りも大きな値が得られた。これらの結果は、PGMs イオンが C₆₀ ポリマー薄膜の表面層のみに収着されていることを示す。また、硝酸イオンに由来する N1s ピーク、塩化物イオンに由来する Cl2p ピーク、および金属酸化物に由来する O1s ピークが全く観測されないことから、裸の PGMs イオンがポリマー薄膜表面層に収着していると考えられる。即ち、薄膜内部へのイオン拡散の阻害要因として、イオン収着による薄膜表面近傍の電位増加が考えられる。さらに、混合溶液に浸漬させた C₆₀ ポリマー薄膜表面のイオン数密度を XPS で算出したところ、Rh イオン数密度のみが選択的に増加した。この選択性は C₆₀ 薄膜では観察されないため、C₆₀ ポリマー特有の機能と考えられる。

◎本研究に関連する学会発表:

[1]奥村 光希, 中谷 真人, 尾上 順, ナノ学会第 20 回大会, 2022 年 5 月.

【銀担持酸化チタン光触媒による二酸化炭素還元反応系の構築】

不均一系光触媒反応の特徴の一つとして、多電子移動反応が容易に進行することが挙げられる。このような多電子移動反応を進行させるためには、バンドギャップ以上のエネルギーをもつ光子の吸収により生成した励起電子・正孔が消滅する前に複数の光子吸収が必要なため、反応速度は入射光子密度に依存すると考えられる。これまで、通常の光源の 10 倍以上の強度で照射可能な高強度 UV-LED を用いて、さまざまな不均一系光触媒反応の光強度依存性解析から多電子移動機構を検討してきた。本年度は、二酸化炭素 (CO₂) 還元反応の速度論解析による多電子移動機構の解明を目的に、その準備段階として、銀担持酸化チタン光触媒を用いた CO₂ 還元反応系を検討した。

市販アナターズ型酸化チタン (TiO₂, 昭和電工セラミクス, FP-6) 上に銀担持 TiO₂ (Ag/TiO₂) を調製した。調製した Ag/TiO₂ (30 mg) を各種水溶液・電子供与体 (3 mL) に懸濁させ、CO₂ を約 1 時間バブリングした後、高強度 UV-LED (波長: 365 nm, 強度: 最大約 540 mW) の光を照射 (照射面積 1 cm²) した。生成物を 1 時間ごとに採取し、ガスクロマトグラフィー (GC) および液体クロマトグラフィー (LC) で測定した。

ミリ Q 水のみを溶媒に用いた場合には 5 時間の光照射により微量の水素 (H₂) が発生した。一方、0.1 mol L⁻¹ の炭酸水素ナトリウム水溶液を用いた場合では、より早い時間から H₂ の生成と一酸化炭素 (CO) の生成を確認したが、酸素の生成は確認できなかった。そこで、還元反応のみに注目するために種々の電子供与体 (正孔捕獲剤) を検討した結果、メタノール、トリエタノールアミン (TEOA), エチレンジアミン四酢酸では、高い速度で H₂, CO, ギ酸の生成を確認した。なかでも炭化生成物の選択性が最も高い TEOA を選定した。つぎに、銀助触媒の担持法を検討した結果、硫酸銀を用いた光析出法による銀担持光触媒が最も高い選択性を示した。さらに、銀の担持量を変えた結果、1.0 wt% Ag/TiO₂ が最適であることもわかった。これらの結果から、TEOA 存在下の炭酸水素ナトリウム水溶液中で硫酸銀を用いた光析出法により 1.0 wt% の銀を担持させた酸化チタン光触媒による CO₂ 還元反応が適切な系であることを見出した。

【本年度の研究成果発表の概要】

	国内会議発表	国際会議発表	国際会議予稿	学術論文
教員	11	4	4	5
学生	13	0	0	2

本年度の卒業論文・修士論文・博士論文のタイトル

【卒業論文】

- ・銀担持酸化チタン光触媒による二酸化炭素還元反応系の探索
- ・白金族イオンに対するフラーレンポリマー薄膜の収着特性に関する研究
- ・PN 接合 π 型熱電素子への応用に向けた C_{60} ・ MoO_3 複合薄膜の熱安定性に関する研究

【修士論文】

- ・フラーレン薄膜の熱電性能向上に向けた C_{60} 分子間重合反応の制御に関する研究
- ・アセン類・フラーレンヘテロ接合型有機太陽電池に関する研究
- ・機械学習を組み込んだ第一原理計算による高熱電変換性能を有するアルミ酸化物系材料の予測
- ・金属フタロシアニン・フラーレン積層型太陽電池における光電変換層の構造・光学特性に関する研究

その他・特記事項

【受賞】

和泉竜馬 (M2)

第 22 回日本表面真空学会中部支部学術講演会 講演奨励賞, 2022 年 12 月 17 日.