HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Construction of Semiconductor-based Photosystem for CO2 Reduction and Water Oxidation towards Artificial Photosynthesis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Pang, Hong
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13680号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74179
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Hong_Pang_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　　氏　名　　パン　ホン

	主　査	教　授	加藤　昌子
	副　査	客員教授	葉　　金花
審査担当者	副　査	教　授	忠永　清治
	副　査	教　授	武田　定
	副　査	客員准教授	増田　卓也

学　位　論　文　題　名

Construction of Semiconductor-based Photosystem for CO_2 Reduction and Water Oxidation towards Artificial Photosynthesis

（人工光合成を目指した半導体光触媒による CO_2 還元および酸素生成に関する研究）

近年、植物の光合成を模倣した人工光合成に関する研究が二酸化炭素の資源化を実現する有望なアプローチとして盛んに行われている。中でも硫化亜鉛（ZnS）と光合成タンパク質は、それぞれ高い伝導帯位置と高いターンオーバー頻度（TOF）を有するため、半反応である CO_2 還元反応（CO_2RR）および酸素発生反応（OER）において最も有望な触媒として検討されている。しかしながら、その性能は光吸収特性によって制限され、また、活性点の種類や反応プロセスに与える影響は明らかになっていない。本論文では、ZnS による CO_2 還元反応プロセスに重点をおき、活性点の創成について系統的な研究を行うことにより、全無機系における高効率・高選択的な二酸化炭素の還元を目的としている。また、水の酸化反応については光合成タンパク質に可視光吸収を有する酸化物半導体膜との複合を試みることで、効率的な OER 半反応の構築を目指している。さらに、活性点の導入による触媒反応の経路および選択性等に及ぼす影響ついても明らかにしようとしている。

本論文は全 7 章で構成されている。

第 1 章では、半導体光触媒を用いた人工光合成研究の概要、特に CO_2RR および OER 半反応に関する原理や材料開発の現状、問題点について総括している。

第 2 章では、バンドギャップが 3.4eV と広く、紫外光しか吸収しない ZnS ナノ結晶に可視光応答性を付与させることを目的に行っている。室温での溶液法により Cu を 0.1～4.0% ドープすることで、Cu^+ 3d エネルギーレベルが新たに形成し、その結果、ZnS のバンドギャップが狭窄化し、光吸収が可視光領域に拡大した。また、表面に Cd^{2+}を修飾することで CO_2RR 反応でのギ酸の生成が促進され、99%にも及ぶ高いギ酸の選択性を得ることに成功した。

第 3 章では、活性点として機能する硫黄欠損の量を Ni ドーピングによって制御し、両者

の関係について詳しく調べている。その結果、Ni ドーピングが新たな可視光吸収をもたらす一方、活性点である硫黄欠損の生成を抑制する働きがある。相反する二つの作用が競合した結果、Ni ドーピング量が 0.1 %の試料において、可視光（420 nm）照射下で最も高い見かけの量子収率 5.6 %が得られている。

第 4 章では、ZnS ナノ結晶の表面に Cd^{2+}を担持することによるギ酸塩の選択的な生成に関するメカニズムを明らかにする目的で行っている。まず、X 線吸収微細構造解析を用い、Cd^{2+}の状態を詳しく分析している。また、フォトルミネッセンス法および過渡吸収分光法を駆使し、硫黄欠損や表面 Cd サイトに関連する電子挙動の変化を調べている。一方、*Ab initio* 計算を通じ、Cd の s 軌道に由来するバンドエッジ付近の状態密度の増加が電荷移動の促進に寄与することを突き止めている。さらに、その場赤外分光法（*in situ* ATR-IR）を併用した研究から、CO_2 の活性化および還元反応はプロトン共役電子移動（PCET）機構を通じ進行することを明らかにした。

第 5 章では、新たな活性点として表面エッチング処理による亜鉛欠損の制御、および CO_2RR プロセスに与える影響ついて詳細に検討を行っている。このようなカチオン欠損は酸化されにくく、安定性が高いうえ、Cd^{2+}などの有毒な助触媒を用いずに、二酸化炭素を高い効率・選択性（> 85%）でギ酸に変換できる活性点として機能することを初めて見出している。また、その場赤外分光法および第一原理計算を駆使したメカニズム研究により、亜鉛欠損が活性点として CO_2RR プロセスのエネルギー障壁を大幅に低下させる一方、プロトンの吸着を抑制していることを明らかにしている。その結果、競合的な水素発生反応が抑えられ、ギ酸塩への高選択的変換の実現に繋がっている。

第 6 章では、水の酸化反応についてバイオハイブリッド型光電極の構築を試みている。ほうれん草から抽出した光合成タンパク質にメソポーラス構造 WO_3 膜を複合させたところ、700nm の可視光照射下でも水を酸化可能なことを見出した。400nm と 640nm でそれぞれ 15.24%と 2.74%の IPCE が観測され、これまでの文献報告を超えるパフォーマンスが得られている。

第 7 章では本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上を要するに、著者は、人工光合成の実現に極めて重要な CO_2RR と OER の半反応について系統的な研究を行い、反応活性点の制御について新な手法を提案したと共に、二酸化炭素の還元反応において高いギ酸選択性を実現した。また、各種分光計測および理論計算を駆使した研究により、活性点による反応経路への影響や高いギ酸選択性の起因を明らかにした。これらの成果は人工光合成の実現に重要な半反応の設計、創成、および反応メカニズムを明らかにする上で重要である。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。