



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Structural Engineering and Surface Modulation of Monoclinic BiVO ₄ for Efficient Visible-Light-Driven Photocatalysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Philo, Davin
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15403号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89835
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Davin_Philos_review.pdf, 審査の要旨



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 フィロ デヴィン

	主査	教授	村越 敬
	副査	准教授	長浜 太郎
審査担当者	副査	客員教授	野口 秀典
	副査	客員教授	葉 金花
	副査	客員教授	白幡 直人

学位論文題名

Structural Engineering and Surface Modulation of Monoclinic BiVO_4 for Efficient Visible-Light-Driven Photocatalysis
(単斜晶 BiVO_4 の構造制御および表面修飾による効率的な可視光応答光触媒反応に関する研究)

自然界の光合成を模倣した人工光合成は太陽光を利用した究極なグリーンテクノロジーとして期待されて久しいが、高効率な人工光合成の実現には水の酸化反応を効率的に引き起こす触媒材料の創製および詳細な反応メカニズムの解明がカギを握っている。本論文中で申請者は、可視光照射下において水の酸化反応を可能にする単斜晶 BiVO_4 に着目し、種々独自の合成手法・表面界面制御手法を駆使し、光触媒反応のキープロセスを促進させることで、効率的な可視光応答光触媒反応の実現を目的としている。また、構造制御に伴う格子ひずみの導入が光触媒材料の電子構造、励起キャリアの挙動、さらに反応ダイナミックへの影響についても明らかにしようとしている。

本論文は全5章で構成されている。

第1章では、光触媒反応の原理や用途、 BiVO_4 を中心とした光触媒材料の開発現状、課題および高活性化のアプローチについて総括している。

第2章では、 BiVO_4 の面内格子ひずみの導入による光触媒活性の改善を目的に研究している。独自の合成手法を用い、(010)面に優先配向を有する2Dナノフレーク状に成長させると共に、出発材料に Na^+ 、 K^+ 、および NH_4^+ イオンを添加することで格子歪みの制御を試みている。得られて材料について詳細な結晶構造解析を行ったところ、 Na^+ イオンを添加した場合、V-O結合の短縮とBi-O結合の伸長に伴う格子ひずみが導入されたことが明らかとなっている。興味深いことに、このように格子歪みを導入した2D構造 BiVO_4 ではひずみなしの試料に比べ、水の酸化反応による酸素発生において数倍も高い光触媒活性を示し、量子効率としては従来文献報告を凌ぐ69.4%を得ることに成功している。また、種々実験計測および第一原理計算から、このように構築した2D構造 BiVO_4 では光励起キャリアが触媒表面までの移動距離が短縮されたのみならず、格子ひずみの導入により電子構造およびキャリアのダイナミクスにも変調がもたらされたため、水の酸化反応が促進されたと結論している。

第3章では前章で述べた格子歪みの導入による水の酸化反応の促進機構に関して詳しく研究している。その場ATR-IR分光法を用い、光照射下のスペクトル変化を追跡することにより、 BiVO_4 によ

る水の酸化反応における反応中間体構造の特定に成功している。また、第一原理計算による反応中間体のギブズ自由エネルギーの変化を計算することで、酸素発生反応のプロセスを合理的に推測できたと共に、格子歪みの増加が反応律速段階のエネルギー障壁の減少に繋がることを明らかにしている。さらに、第一原理分子動力学シミュレーションにより、触媒表面での水分子の解離吸着および酸化プロセスについても重要な知見を得ることに成功している。

第4章では BiVO_4 を用いた酸素の還元反応による過酸化水素の合成に挑戦している。この反応において Pd 助触媒はキャリア再結合の抑制と表面反応性を高めるために必要であるが、高分散したナノスケールの Pd 活性点の担持が課題である。本研究では、pH 値の調整により BiVO_4 の表面に酸素欠損を制御し、さらにその触媒表面に光電着法で Pd 助触媒を担持することによって、Pd 活性点のサイズおよび分布を制御可能なことを見出している。最適化された材料では 420 nm の可視光照射で 19.2% に上る量子収率が得られ、従来報告を大きく凌ぐ光触媒反応による過酸化水素の生成を実現している。

第5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、著者は、水の酸化反応に活性を示す単斜晶 BiVO_4 光触媒に着目し、独自の合成手法を駆使した構造制御および表面活性点の構築を通じ、効率的な光触媒反応による酸素生成および過酸化水素の合成に成功した。また、種々実験計測および理論計算を用いた系統的な研究により、格子ひずみの導入による電子構造、キャリアの移動・分離、反応中間物、反応パスとの関連、さらに、光触媒反応活性への影響について重要な知見を多く得ることができた。これらの研究は高効率光触媒材料の設計、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り、光触媒材料に関わる科学技術の発展のみならず、材料科学の発展に対して貢献するところは大なるものがある。

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。