＜年次報告書＞
第 1 年度（2025 年度）
日 ASEAN 科学技術・イノベーション協働連携事業（NEXUS）
日本－タイ「グリーンテクノロジー」研究領域

研究課題名（和文）	逆反応制御による Z スキーム光触媒の水素製造効率の劇的向上のための研究
研究課題名（英文）	Study on the Drastic Enhancement of Hydrogen Production Efficiency in Z-Scheme Photocatalysts through Reverse Reaction Control
研究期間	2025 年 4 月 1 日～2028 年 3 月 31 日

氏名	所属 部署　役職
加藤 英樹	東北大学 多元物質科学研究所　教授
渡邉 友亮	明治大学 理工学部　教授

1. 研究進捗状況と成果

本研究では Z スキーム系に潜在する逆反応を抑制する効果的手法を開発して Z スキーム型水分解の効率を向上させることを目的としている。本年度は Z スキーム型水分解において水素生成光触媒として利用できる酸化クロム修飾 Ru 担持 $CuLi_{1/3}Ti_{2/3}O_2$（Cr_2O_3/Ru/CLTO）の高活性化、ならびに Z スキーム系の新規水素生成光触媒開拓に取り組んだ。これまでの研究で、Cr_2O_3 修飾により逆反応が部分的に抑制され Z スキーム水分解が進行することを明らかにしているが、従来の Cr_2O_3/Ru/CLTO では依然として逆反応が支配的に進行するために活性が低く抑制されている。効果的に逆反応を抑制するには Cr_2O_3 は数 nm の薄層で均一に還元サイトを被覆することが望ましいが，従来試料では 10nm 程度の粒子が堆積しており、また一部の Ru が露出していた。本年度は理想的な Cr_2O_3 修飾を実現するため、Cr_2O_3/Ru/CLTO の調製条件を検討した。Cr_2O_3 担持に用いる Cr 前駆体および還元剤の種類を検討した結果、従来から用いている K_2CrO_4 とメタノールの組み合わせよりも高活性となる試料を調製できる還元剤は見いだせなかった。しかしながら、ホルムアルデヒドを還元剤として Cr_2O_3 担持すると、粒子の堆積を抑制し Cr_2O_3 層が修飾できることを見出した。従来法で担持した Ru 助触媒の安定性が低いことが分かったため、Ru 助触媒の担持方法についても検討した。マイクロ波加熱法で担持した Ru 助触媒は微粒子となり、CLTO に高分散で担持された。これにホルムアルデヒドを使用して Cr_2O_3 担持した Cr_2O_3/Ru/CLTO は、従来試料より高活性かつ高安定であった。耐酸性の低い Cr_2O_3 に代わる耐酸性の逆反応抑制材として TiO_2 に注目し、水溶性の乳酸チタン錯体からの還元的析出条件を電気化学的に調べた。その結果、水溶媒の代わりに DMSO 溶媒とすることで Ti 種を還元サイトに析出させられることが分かった。

新規水素生成光触媒開拓では、600nm を超える長波長に応答可能な Ir もしくは Ru ドーピング $SrTiO_3$ の Z スキーム応用を目指して検討し、固相法で合成した Ir ドープ $SrTiO_3$ が報告通りメタノール水溶液からの犠牲的水素生成に活性な試料の合成に成功した。高活性化を目指して合成法を検討したところ、水熱法で合成した試料および錯体重合法で合成した試料の活性は低かった。このことから、固相法で合成した試料で Z スキーム応用を目指すことが適切であると判断された。Z スキーム応用のために CLTO と同様に金属助触媒担持試料へメタノールを使用して Cr_2O_3 担持を試みたところ，活性がほぼ無くなったことが確認された。CLTO への Cr_2O_3 修飾条件が Ir ドープ $SrTiO_3$ には適していないことが明らかとなり、Ir ドープ $SrTiO_3$ に適した Cr_2O_3 修飾条件を開拓する、もしくは Cr_2O_3 に代わる逆反応抑制のための修飾法の開発が必要であることが確認された。

オンラインツールを利用した交流では設備・技術の理解を深めるには不十分であることが明らかとなり、研究の進捗を図るためには日本、タイ双方の現地訪問による実験設備・環境の視察の重要性が確認された。本年度は、東北大学と明治大学から学生 2 名を含む 5 名が 7 月にチュラロンコン大学を、9 月にはタイからチュラロンコン大学、コンケン大学、スラナリー工科大学のメンバーが学生 1 名を含む 7 名が東北大学を訪問し、本研究遂行に必要となる実験設備および実験操作について意見交換した。3 月には NEXUS プロジェクト報告を含むシンポジウムを東北大学で開催し、タイ側から学生 7 名を含む 17 名（内 1 名は NEXUS プロジェクトチーム外参加者）が参加した。本シンポジウムでは、国際交流活動の一環として光触媒研究で活躍する日本人若手研究者 2 名を招聘し研究チームの枠を超えて日本ータイの研究交流を推進した。