マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書
ARIM User's Report

【Release：2025.07.16】　【Update：2025.07.16】

課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	22MS1076
利用課題名 Title	ハイブリッド光触媒におけるAg担持効果の解明
利用した実施機関 Support Institute	自然科学研究機構 分子科学研究所 / IMS
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	外部利用/External Use
ARIM半導体基盤PF 関連課題 Related to ARIM-SETI	指定なし / No Designation
横断技術領域 Cross-Technology Area	物質・材料合成プロセス/Molecule & Material Synthesis
重要技術領域 Important Technology Area	マテリアルの高度循環のための技術/Advanced materials recycling technologies 革新的なエネルギー変換を可能とするマテリアル/Materials enabling innovative energy conversion
キーワード Keywords	ハイブリッド光触媒, CO2還元, 金属錯体, C3N4

利用者と利用形態 / User and Support Type

利用者名（課題申請者） User Name (Project Applicant)	榊原 教貴
所属名 Affiliation	東京工業大学理学院化学系
共同利用者氏名 Names of Collaborators Excluding Supporters in the Hub and Spoke Institutes	
ARIM実施機関支援担当者 Names of Supporters in the Hub and Spoke Institutes	伊木 志成子,藤原 基靖
利用形態 Support Type	機器利用/Equipment Utilization

利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	MS-215：電子スピン共鳴（EMX）

報告書データ / Report

概要（目的・用途・実施内容） Abstract (Aim, Use Applications and Contents)	カーボンニュートラルな社会の実現に向けて、光触媒を用いたCO_2還元反応は大変有望視されている。本研究では、半導体上に金属錯体を固定化したハイブリッド光触媒によるCO_2還元反応の高性能化を目指している。本系では、半導体が可視光を吸収することで光励起電子を生成し、金属錯体へと電子移動することでCO_2還元反応が駆動する。これまでに、半導体表面上に銀（Ag）を担持することで光励起電子が半導体表面に電荷分離されるようになり、その活性が大きく向上することが見出されてきた[1]。しかし、光励起電子がAg担持半導体上においてどのように存在しているかは未解明のままである。本研究では、有機半導体であるグラファイト状窒化炭素（C_3N_4）を半導体として用い、Ag担持C_3N_4に対して電子スピン共鳴（ESR）測定を行うことで、光励起電子の電荷分離状態の観測を行った。その結果、光照射下において、C_3N_4上に蓄積した光励起電子由来するESRシグナルがAg担持によって顕著に増大した。Ag担持C3N4の発光測定の結果と併せることで、C_3N_4上の浅いトラップ準位にある非発光性サイトへの光励起電子の蓄積がAg担持によって促進されることを見出した。本結果は、ハイブリッド光触媒の設計指針に大きな知見を与えるものであると同時に、有機半導体および金属錯体の応用展開に資する点で分子化学の発展においても大変意義深い。
実験 Experimental	C_3N_4およびAg担持C_3N_4の粉末をそれぞれ石英製のEPR管内に封入し、EMXplus（Bruker社製）を用いて常温にてESR測定を行った。測定は、X-バンド帯にてマイクロ波(9.6 GHz)を5.024 mWにて照射し,中心磁場3520 Gにて200 Gの掃引幅にて行った。光照射下でのESR測定においては、Hg–Xeランプ(SLS400, Thorlabs)を用い、コールドフィルター(CLDF-50S, Sigmakoki)によって紫外可視領域(360–750 nm)の波長をもつ光を照射しC_3N_4を光励起した。
結果と考察 Results and Discussion	暗中および光照射下にてC_3N_4およびAg/C_3N_4のESR測定を行ったところ、g値2.004にて1成分のローレンツ型のピークが観測された。既報[2]より、C_3N_4の炭素原子上に存在する不対電子に由来するピークと同定した。暗中及び光照射下でのESRシグナルの強度差から光照射によってC_3N_4上に生成した光励起電子量の相対値を見積もったところ、Ag担持によって光励起電子の生成量が2倍程度に増大していることを見出した。一方で、所属研究室にてC_3N_4およびAg/C_3N_4の発光測定を行ったところ、Ag担持による発光強度の低下および発光ピークの長波長シフトが観測された。詳細は割愛するが、ESR測定、発光測定、および既報[3]の結果を照らし合わせて考えると、C_3N_4上の浅いトラップ準位にある非発光性サイトへの光励起電子の蓄積がAg担持によって促進されることが強く示唆された。本結果は、ハイブリッド光触媒の設計指針に大きな知見を与えるものであると同時に、有機半導体および金属錯体の応用展開に資する点で分子化学の発展においても大変意義深い。
図・表・数式 Figures, Tables and Equations	
その他・特記事項（参考文献・謝辞等） Remarks(References and Acknowledgements)	[1] K. Maeda et al., J. Mater. Chem. A, 6 (2018)9708. [2] M. Tabbal et al., J. Appl. Phys., 98 (2005) 044310. [3] R. Kuriki, et al., J. Phys. Chem. C, 122 (2018) 16795. ・JSPS科研費 特別研究員奨励費（JP21J01295）

成果発表・成果利用 / Publication and Patents

DOI（論文・プロシーディング）[1] DOI (Publication and Proceedings)	Noritaka Sakakibara, Surface-Specific Modification of Graphitic Carbon Nitride by Plasma for Enhanced Durability and Selectivity of Photocatalytic CO_2 Reduction with a Supramolecular Photocatalyst, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 13205-13218(2023). DOI: 10.1021/acsami.3c00955

口頭発表、ポスター発表および、その他の論文[1] Oral Presentations etc.	Noritaka Sakakibara, Mistuhiko Shizuno, Tomoki Kanazawa, Kosaku Kato, Akira Yamakata, Shunsuke Nozawa, Tsuyohito Ito, Kazuo Trashima, Kazuhiko Maeda, and Osamu Ishitani, “Surface Modification of Graphitic Carbon Nitride by Plasma in Hydroquinone Solution for Enhanced Selectivity and Durability of Visible Light CO2 Reduction with a Ru(II)-Ru(II) Supramolecular Photocatalyst”, 2022 MRS Spring Meeting, MF01.11.01, Online, May 23–25, 2022 [Oral].
口頭発表、ポスター発表および、その他の論文[2] Oral Presentations etc.	榊原教貴, 静野充彦, 金澤知器, 加藤康作, 山方啓, 野澤俊介, 伊藤剛仁, 寺嶋和夫, 前田和彦, 石谷治,「C3N4へのプラズマ表面改質が超分子光触媒と複合化したCO2還元反応に与える影響」, 第130回触媒討論会, 2F14, 富山大学五福キャンパス, 2022年9月20日－22日（口頭発表）.
口頭発表、ポスター発表および、その他の論文[3] Oral Presentations etc.	榊原教貴, 鴨川径, 三好亮暢, 前田和彦, 石谷治,「C3N4/Ru錯体からなる複合型光触媒を用いたCO2還元反応においてAg担持が律速過程に与える影響」, 2022年光化学討論会, 3P39, 京都大学桂キャンパス, 2022年9月13日－15日（ポスター発表）.
口頭発表、ポスター発表および、その他の論文[4] Oral Presentations etc.	榊原教貴, 静野充彦, 金澤知器, 加藤康作, 山方啓, 野澤俊介, 伊藤剛仁, 寺嶋和夫, 前田和彦, 石谷治,「プラズマ表面改質技術を用いたC3N4とRuRu超分子光触媒からなる複合型CO2還元光触媒の界面制御」, 光がかかわる触媒化学シンポジウム, G05, Online, 2022年7月1日（口頭発表）.
特許出願件数 Number of Patent Applications	0件
特許登録件数 Number of Registered Patents	0件