T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	異元素及びキャリアドーピングを基盤とした水分解光触媒の開発
Title(English)	
著者(和文)	西岡駿太
Author(English)	Shunta Nishioka
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11076号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:前田 和彦,石谷 治,伊原 学,小寺 哲夫,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11076号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

博士論文要約

「異元素及びキャリアドーピングを基盤とした水分解光触媒の開発」

西岡 駿太

酸化物半導体光触媒を用いた太陽エネルギー利用による水素製造には、解決すべき大きな問題点がある。1 つは、光触媒活性に絶大な影響を与える可能性のある欠陥形成に関して、活性に与える影響とその要因が未だ不明瞭な点である。もう 1 つは、光触媒として用いられている多くの酸化物は、太陽エネルギーのおよそ半分を占める可視光を吸収できない点である。これまで報告されてきた異元素ドーピングや固溶体形成によって可視光吸収能を発現した酸化物光触媒材料では、欠陥形成の抑制が光触媒活性向上の主要因となっており、酸化物光触媒材料における欠陥形成と可視光吸収能は、非常に密接な関係にあるといえる。さらに、欠陥形成と光触媒活性を定量的に論じた報告はこれまで皆無であり、高効率な酸化物光触媒材料の開発のためには、解明すべき重要な問題である。

本研究ではまず、酸素欠陥を定量的に導入した光触媒材料を用いることで、今まで明らかになっていなかった酸素欠陥形成と光触媒活性の関係性を、キャリアドーピングの観点から詳細に調査した。さらに、キャリアドーピングと可視光応答を同時に実現した、異元素ドープ光触媒材料を用い、液相合成法を検討することで高性能化を試みた。これらの開発・検討した 2 種の異元素ドープ光触媒材料を組み合わせることで、可視光照射下で水を完全分解する光触媒系の構築を行った。

第 1 章では、太陽光を利用した水素製造の重要性とその問題点、解決案を述べ、本研究の意義や立ち位置、概要について述べた。

第 2 章では、酸素欠陥を定量的に導入した $SrTiO_{3-\delta}$ を用い、酸素欠陥形成と光触媒活性の相関関係を調査した。$SrTiO_3$ 前駆体加熱処理時の酸素分圧を正確に制御し、加熱処理終了時に急冷することにより、酸素欠陥濃度を高温平衡状態で凍結した試料を合成した。合成した試料を用いて、光触媒半反応活性を評価することで、酸素欠陥濃度の上昇に伴って活性が向上することがわかった。酸素欠陥形成に伴う電子濃度変化に着目し、光駆動状態のキャリアの存在確率を示す、擬フェルミ準位を用いた解釈により、光触媒活性の向上を電子濃度変化によって説明できることを見出した。また、作製したキャリアドープ半導体材料を用いた過渡吸収分光測定や、光増感金属錯体と複合化して過渡発光測定を行うことにより、キャリアトラップ構造を含むバンド構造を明らかにした。

第 3 章では、Ta と N の 2 種の異元素をドープすることにより、キャリアドープと可視光吸収能を同時に実現した TiO_2(TiO_2:Ta,N)を用い、水熱合成法・マイクロ波合成法の 2 種類のソフトプロセス合成法を検討した。低温で起こる相転移により合成が困難であった、アナタース型及びブルッカイト型 TiO_2:Ta,N を、水溶性チタン錯体を出発物質とした水熱合成法により、単相で合成することに成功した。また、可視光応答性酸素生成光触媒として知られている、ルチル型 TiO_2:Ta,N のマイクロ波合成条件を検討することにより、今まで明らかになっていなかった合成過程やマイクロ波の影響を調査し、活性の向上に成功した。

第 4 章では、可視光応答性水素生成光触媒として知られている、Rh をドープした $BaTiO_3$ を用い、水熱合成法を検討した。水熱処理過程や空気中加熱処理時に形成される Ba 欠陥が活性を低下させる主要因だと明らかにし、欠陥形成を抑制することで活性の向上に成功した。

第 5 章では、可視光応答性酸素生成光触媒及び水素生成光触媒を組み合わせた、２段階光励起型水分解光触媒システムの構築に取り組んだ。酸素生成光触

媒には、第３章で検討したマイクロ波合成 TiO_2:Ta,N を用い、水素生成光触媒には、第４章で検討した水熱合成法を応用することで合成した Rh ドープ $SrTiO_3$ を用いた。それぞれの光触媒を用いて、助触媒の種類や担持方法を検討することで、半反応活性を大幅に向上することに成功した。さらに、これらの 2 種の光触媒を組み合わせることで、可視光照射下での完全水分解を達成し、太陽エネルギーの水素への変換効率の向上に成功した。

第６章では、本研究の成果を総括し、今後の展望について述べた。