

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	タンタル系酸窒化物を基盤とした長波長可視光駆動型CO2還元光触媒系の構築
Title(English)	
著者(和文)	村岡兼通
Author(English)	Kanemichi Muraoka
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11400号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:前田 和彦,石谷 治,小松 隆之,腰原 伸也,福原 学
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11400号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	村岡 兼通		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	前田 和彦
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	石谷 治

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

光触媒は光エネルギーを利用して酸化還元反応を駆動できるため、地球に無尽蔵に降り注ぐ太陽光をエネルギー源として、CO₂ を有用な炭素資源へと変換するシステムを構築する上で、最も有望な候補のうちの一つである。2010 年代、高い光酸化力を持つ無機半導体と高い CO₂ 還元能を持つ金属錯体との複合光触媒が開発されて以後、当該分野が盛んに研究されている。特に、我々のグループは、半導体と Ru(II)二核錯体との複合させた可視光 CO₂ 還元系を開発してきた。本系の反応は天然の緑色植物が行っている光合成と同様な Z スキーム型の電子移動によって進行するため、クリーンで再生可能なエネルギー供給システムを構築する上で魅力的な系である。しかしながら、報告されているほとんどの半導体のバンドギャップは 2.5 eV 以上であるため、500 nm よりも短波長の可視光しか吸収することができない。将来的に実用化を目指し太陽光をより効率的に利用する観点では、太陽光の主要成分である 500 nm 以上の可視光を吸収できるバンドギャップの小さい半導体材料を開発することが重要である。

そこで、本研究では長波長可視光に応答して CO₂ 還元反応を駆動できるナローギャップ半導体の開発と探索を目的とした。特に、Ta 系酸窒化物の探索と新規合成に注力した。Ta 系酸窒化物は伝導帯が主に Ta 5d 軌道で構成されるため、励起電子の高い還元力に起因して、半導体から金属錯体への電子移動が熱力学的に有利であるためである。さらに、本研究では既存の半導体材料のナノ構造化も同時に検討した。一般的に、半導体をナノ構造化することは、光励起によって生じた電子と正孔の表面までの移動距離が短くなることによって、酸化還元反応の速度が上がるため、触媒反応の活性向上が期待できるからである。

まず、錯体重合法を経て調製したイットリウム(Y)とタンタル(Ta)の複合酸窒化物(YTaO_xN_y) を Ag ナノ粒子と Ru(II)二核錯体を担持した複合光触媒を調製した。この複合光触媒は 400 nm 以上の可視光に応答して CO₂還元反応を駆動できることを明らかにした。こうしてバンドギャップが 2.2 eV のナローギャップ半導体である YTaO_xN_y を基盤とした CO₂還元反応系の構築に成功した。次に Y と同程度のイオン半径であるランタノイド(Ln)元素に着目して、Ta との複合酸窒化物(LnTaO_xN_y)を新規に合成した。合成検討の結果、バンドギャップが 2.5 eV 以下のナローギャップ LnTaO_xN_y の合成に成功した。そして、ある種の LnTaO_xN_y においても可視光 CO₂ 還元反応に活性を認めた。しかし、500 nm 以上の可視光を照射した場合、YTaO_xN_y や LnTaO_xN_y の CO₂還元活性は非常に低かった。

更なる探索をした結果、Ta₃N₅ と Ru(II)二核錯体との複合光触媒は 480 nm 以上の長波長可視光に応答して、Z スキーム型電子移動による光触媒的 CO₂還元反応を駆動することを明らかにした。しかしながら、粒子サイズの大きいバルク型の Ta₃N₅ をは、短波長可視光($\lambda > 400$ nm)を含む光を照射した実験条件では、ギ酸生成量が従来の TaON と比較して 20%程度の値であった。これは主にアンモニア窒化による Ta₃N₅ の合成でしばしば問題となる、アニオン欠陥(窒素欠陥)に起因すると考えられた。窒素欠陥は励起電子と正孔の再結合中心として働くため、表面での光触媒活性を低下させる要因となる。

そこで、Ta₃N₅ の合成法の再検討と各種分析による物性の調査をした。SiO₂ 表面上に Ta₂O₅ を sol-gel 法で被覆した前駆体をアンモニア窒化した場合、SiO₂ 上に 20~30 nm 程度の Ta₃N₅ が被覆した、ナノ粒子 Ta₃N₅ 担持 SiO₂ 複合体が得られた。さらに、このナノ粒子 Ta₃N₅/SiO₂ を拡散反射スペクトルや X 線光電子分光法で分析した結果、酸素アニオンが Ta₃N₅ 格子内に一部ドーピングされていることがわかった。酸素ドーピング Ta₃N₅/SiO₂ ナノ粒子と Ru(II)二核錯体との複合光触媒は長波長可視光($\lambda > 480$ nm)照射下、CO₂ をギ酸へと高い選択率(>99%)で還元できることを明らかにした。特にギ酸生成の触媒回転数は 24 時間で 250 に達し、バルク型 Ta₃N₅ や従来の TaON と比較して 6~7 倍以上高い値に達した。

本論文では Ta 系酸窒化物の合成法を詳細に検討した結果、CO₂還元系に適用可能な複数のナローギャップ酸窒化物を発見するに至った。これにより、バンドギャップ狭窄化による半導体の酸化還元反応の活性低下という困難な課題を解決し、複合光触媒における Ta 系酸窒化物の汎用性を大幅に拡大することに成功した。さらに、Ta₃N₅ においてはナノ構造化による酸素アニオンドーピングという新規な光触媒設計によって、窒素欠陥の生成を抑制し酸化力を向上することに成功した。この結果は今後、新たな酸窒化物/金属錯体光触媒系を設計する上で重要な方法として確立できる可能性がある。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：化学系
Department of Graduate major in エネルギーコース
学生氏名：村岡 兼通
Student's Name

申請学位(専攻分野)：博士 (理学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)：前田 和彦
Academic Supervisor(main)
指導教員(副)：石谷 治
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

A hybrid photocatalyst constructed with a semiconductor and a metal complex is one of the most promising candidates for CO₂ conversion system because it can utilize low-energy photons (i.e., sunlight) as the energy source, which is inexhaustible on the earth. Our group has developed such hybrid photocatalysts, which drive CO₂ reduction by a Z-scheme process, similar to natural photosynthesis in green plants. In the hybrid system, a narrow-gap semiconductor is highly desirable because the main component of sunlight consists of photons with wavelength longer than 500 nm.

Here we focused on a narrow-gap semiconductor having an ability to drive the CO₂ reduction in the hybrid system. First we used rare earth elements such as Y or lanthanoid (Ln) as the component of tantalum oxynitrides (YTaO_xN_y, LnTaO_xN_y). Fluorite YTaO_xN_y was found to have the ability to reduce CO₂ when modified with a binuclear Ru(II) complex. Some of LnTaO_xN_y achieved the similar functionality. However, the CO₂ reduction activities of YTaO_xN_y and LnTaO_xN_y were very low when irradiated with visible light longer than 480 nm.

Further investigation revealed that a hybrid of tantalum nitride (Ta₃N₅) and Ru(II) binuclear complex could drive Z-scheme CO₂ reduction under the irradiation of visible light longer than 480 nm with very high selectivity to formate (>99%). However, when irradiation light was shorter ($\lambda > 400$ nm), the CO₂ reduction activity was ~20 % compared with already known semiconductors such as TaON, due to the presence of anion defects (e.g. nitrogen defects), which is often a problem in the synthesis of bulk-type Ta₃N₅. The nitrogen defects acts as a recombination center of electrons and holes, resulting in decrease of photocatalytic activity.

To enhance the photocatalytic activity of Ta₃N₅, nanoparticulate Ta₃N₅ (20–30 nm in size), which was loaded on SiO₂ spheres, was developed. UV-visible diffuse reflectance spectroscopy combined with X-ray photoelectron spectroscopy revealed that in Ta₃N₅/SiO₂, oxide anion was partly doped into the Ta₃N₅ lattice. Finally a hybrid of oxygen-doped Ta₃N₅/SiO₂ nanoparticles and the binuclear Ru(II) complex can reduce CO₂ to formate with high selectivity (>99%) under visible light ($\lambda > 480$ nm), the value of which was 6–7 times higher than that of bulk Ta₃N₅ and conventional TaON.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。