

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	村岡 兼通
論文審査 審査員		氏 名	職 名	
	主査	前田 和彦	准教授	福原 学
	審査員	石谷 治	教授	
		小松 隆之	教授	
		腰原 伸也	教授	

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は“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”と題し、以下の 5 章からなっている。

第 1 章では現在、人類が直面しているエネルギー資源の枯渇や地球温暖化といった問題点を指摘し、光触媒による CO₂ の固定化の重要性を述べている。まず、無機半導体と有機金属錯体という異なる二つの光触媒系の長所と短所を比較している。酸化物半導体の光酸化力は高く、地球に豊富に存在する水の酸化と CO₂ 還元をすることができるが、現状で反応には太陽光に 5 %程度しか含まれない紫外光の照射が必要であることを述べている。また、有機金属錯体は可視光に応答して高い選択率で光触媒的な CO₂ 還元反応を駆動できるが、反応には強い犠牲還元剤が必要なため、化学エネルギーへの変換は困難であることを述べている。

一方で、2013 年に申請者の所属グループが開発した Ru(II)二核錯体(RuRu')/無機半導体による複合光触媒系は、光エネルギーを化学エネルギーへと変換できるため、クリーンで再生可能な光エネルギー変換システムとして魅力的であることを強調している。しかし、複合光触媒系において活性を示した半導体群のバンドギャップは 2.5 eV 程度であるため、太陽光の効率的利用という観点で、バンドギャップの小さい半導体の探索が必須であることを提起している。

第 2 章ではバンドギャップが 2.2 eV であるイットリウム(Y)とタンタル(Ta)との複合酸窒化物(YTON)の合成と物性の分析をしている。一連の測定結果から YTON と RuRu' の複合体は可視光に反応して、Z スキーム型電子移動による CO₂ 還元反応を駆動し、高い選択率でギ酸を生成できること、Ag ナノ粒子が半導体-Ru 錯体間の電子移動プロモーターとして働くことを明らかにしている。次に、Y と同程度のイオン半径であるランタノイド系列元素(Ln)に着目して、Ln と Ta との複合酸窒化物(LnTON)の合成と可視光 CO₂ 還元への適用を試みた結果、Ln が Gd、Tb、Dy、Ho においては可視光 CO₂ 還元を駆動できることを明らかにしている。しかしながら、YTON と LnTON のいずれも複合光触媒系において重要となる伝導帯電位は熱力学的な要請を満たしていたが、目的する 500 nm 以上の可視光を照射した場合、YTON と LnTON の CO₂ 還元活性は非常に低かったことを問題視している。

第 3 章では Ta₃N₅ の複合光触媒への適用を試みている。著者は Ta₃N₅ を複合光触媒への適用を仮定した場合、Ta₃N₅ の伝導帯位置は Ru 錯体への電子移動が進行するのに十分負側に位置しているため、第 2 章で明らかとなった電子移動プロモーターとして働く Ag ナノ粒子で修飾し、Ru 錯体と複合化することで Ta₃N₅ の還元反応を有効活用できる可能性を提示している。一連の実験結果から RuRu'/Ag/Ta₃N₅ 複合光触媒は、480 nm 以上の長波長可視光に反応して高い選択率 (>99%) で CO₂ 還元反応を駆動し、ギ酸を生成することを明らかにしている。これにより、長波長可視光応答型 CO₂ 還元系の構築に成功している。しかし、Ta₃N₅ を基盤とした複合体を、より短波長の可視光($\lambda > 400$ nm)照射条件で反応を駆動できる従来型 TaON と同じ光照射条件で比較した結果、バルク型の Ta₃N₅ の CO₂ 還元活性は TaON の 1/5 程度であったことを指摘している。これは、バンドギャップ狭窄化による酸化駆動力の低下と、アニオン欠陥(窒素欠陥)の濃度が上昇したことが主な原因であると考察している。そこで、Ta₃N₅ の活性向上を目指すこととしている。

第 4 章では Ta₃N₅ の合成法を詳細検討することで窒素欠陥の低減と酸化力の向上を目的としている。第 2 章や第 3 章において、結晶格子内の欠陥やトラップ準位は光触媒活性を低下させる主な原因となることを問題点としてあげた。その結果をふまえて、Ta₃N₅ が不定比性窒化物であることに着目し、窒素欠陥を含む Ta₃N₅ に酸化物アニオンを一部ドーピングする手法を起想している。酸化物アニオンドーピングは価電子帯のバンド端が正側にシフトするため、光酸化力の向上も同時に期待できる。酸化物アニオンのドーピングは SiO₂ を担体としたナノ粒子前駆体 Ta₂O₅ をアンモニア窒化し、Ta₃N₅/SiO₂ を合成している。一連の測定結果より、酸化物アニオンが一部ドーピングされたナノ構造 Ta₃N₅ を合成することに成功し、

このナノ構造 Ta_3N_5 と **RuRu'** との複合光触媒は 480 nm 以上の可視光に応答して、バルク型 Ta_3N_5 や従来型 TaON よりも 6 倍程度高い性能を示すことを明らかにしている。

第 5 章では以上の結果を総括し、本研究の意義と今後の展望について述べている。

以上、新たに 7 つのナローギャップ半導体を **RuRu'** と組み合わせた場合、可視光 CO_2 還元を駆動できることを明らかにし、半導体部位の多様性の拡大に成功したと述べている。特に、 Ta_3N_5 においては酸化物アニオンドーブという新しい手法を用いることで、 CO_2 還元反応の飛躍的な活性向上を達成していると記述している。これらの成果は理學上貢献することが大きく、博士(理学)論文として十分に価値のあるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。

(博士課程)