

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	層状化合物を中核とした可視光応答型光触媒系の開発
Title(English)	
著者(和文)	大島崇義
Author(English)	Takayoshi Oshima
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11074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,腰原 伸也,小松 隆之,八島 正知
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11074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)	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 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	大島 崇義		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)

半導体光触媒を用いた水分解やCO₂還元反応は太陽光エネルギーを化学エネルギーへと変換する手段の一つとして盛んに研究が行われてきた。これまでに水分解やCO₂還元 to 活性を示す材料が数多く見つかり、その中でも層状ペロブスカイト構造を有する化合物は高い光触媒活性を示すだけでなく、その層状構造に由来した独特な光触媒特性を示すことから注目を集めてきた。しかしながらこれまで報告されている層状ペロブスカイト光触媒の多くが金属酸化物であり、紫外光しか利用することができない課題を抱えている。太陽光エネルギーの有効利用の観点から、可視光利用可能な層状ペロブスカイト材料の開発が期待される。

本研究では、層状化合物を用いた可視光応答型光触媒系の構築を目指した。これまでに可視光応答型光触媒として酸窒化物材料が広く用いられてきたことに着目し、層状ペロブスカイト構造を有する酸窒化物の合成に取り組んだ。さらに合成した化合物の可視光照射下における光触媒特性を検討した。

第1章では、半導体光触媒の研究背景と課題を述べるとともに、本研究の意義と概要をまとめた。

第2章では、層状ペロブスカイト構造を有する酸窒化物 Li₂LaTa₂O₆N の合成、および本化合物の可視光照射下における光触媒特性に関して検討を行った。本化合物は層状ペロブスカイト構造を有する酸窒化物として報告がされていたが、既報では不純物が含まれており、単一相での合成は達成されていなかった。またその光触媒特性も明らかとなっていなかった。前駆体酸化物の調製方法や合成条件を詳細に検討した結果、Li₂LaTa₂O₆N の合成に成功した。この Li₂LaTa₂O₆N と Ru(II)複核錯体の複合体を調製し、有機溶媒のアセトニトリル中で光触媒的 CO₂ 還元反応を行った。その結果、可視光照射によりギ酸が高選択的に生成し、本複合体がアセトニトリル中において可視光照射により CO₂ をギ酸へと還元する光触媒として機能することを見出した。また、これまで可視光応答型の水分解光触媒として広く用いられてきた単純なペロブスカイト構造を有する酸窒化物を用い CO₂ 還元反応を行い、その活性を比較した。すると Li₂LaTa₂O₆N がより高い光触媒活性を示し、層状ペロブスカイト構造を有する酸窒化物が優れた可視光応答型の光触媒として機能する可能性が示唆された。次に地球上により豊富に存在する水を溶媒とした光触媒反応について検討を行った。水素発生の助触媒として Pt ナノ粒子を触媒表面に担持した Li₂LaTa₂O₆N は、メタノールを電子供与体とした水素発生の活性を示し、Li₂LaTa₂O₆N が水溶液中においても可視光応答型の水素発生光触媒として機能することを見出した。一方、光触媒反応後の Li₂LaTa₂O₆N を分析したところ、構造変化や可視光吸収の減衰が観測された。詳細な検討の結果、本化合物は水溶液中、特に酸性条件下で不安定であり、可視光吸収が減衰することが明らかになった。

第 3 章では、水溶液中での安定性向上を目的とし、新規の層状ペロブスカイト型酸窒化物 $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ の合成、およびその光触媒特性に関して検討した。本化合物は一般的な酸窒化物の合成方法では得られなかったが、層状ペロブスカイト型酸化物 KLaTa_2O_7 を前駆体として用いることで、 $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ の合成に成功した。種々の分析、および Rietveld 解析による結晶構造精密化の結果、 $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ は層空間が水和した層状ペロブスカイト構造を有していることが明らかとなった。また $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ の水溶液中での安定性を調べたところ、層間の K^+ が H^+ にイオン交換するものの、層状ペロブスカイト構造や可視光吸収は維持されることがわかり、層状ペロブスカイト酸窒化物の水溶液中での安定性を向上することに成功した。 $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ の水溶液中での可視光照射下における光触媒特性を検討したところ、助触媒として Pt を担持することでメタノールを電子供与剤とした水素発生反応に、また CoO_x を担持することで Ag^+ を電子受容体とした酸素発生反応の両方に活性を示した。さらに Pt を水素発生助触媒として担持した $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ の H^+ 交換体は、 Γ を電子供与体とした水素発生反応にも活性を示し、本水素発生の活性は従来の酸窒化物光触媒と比較して 10 倍以上高いものとなった。この結果は層状ペロブスカイト型酸窒化物が水溶液中においても非常に優れた可視光応答型の光触媒として機能することを示している。最終的に Pt を担持した $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ の H^+ 交換体を水素発生光触媒、Cs を表面に修飾した Pt 担持 WO_3 を酸素生成光触媒、 I_3^-/Γ のレドックス対を電子メディエーターとして用いることで、可視光照射による水の完全分解反応を達成した。

第 4 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。

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。

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

(博士課程)
Doctoral Program

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 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	大島 崇義		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 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Semiconductor photocatalyst has been intensively studied for water splitting and CO₂ reduction applications, and it is suggested that layered perovskite family is a potential material owing to the good performance and unique photocatalytic characters originated from the layered structure. However, most of them are metal oxides and inactive under visible light irradiation. Therefore, it is desirable to develop layered perovskite materials which can utilize visible light. In the thesis, layered perovskite oxynitrides were synthesized and the photocatalytic performances were clarified under visible light irradiation. In Chapter 1, the research background, issues, and purposes of the work are summarized. In Chapter 2, a layered perovskite oxynitride Li₂LaTa₂O₆N was synthesized and the photocatalytic performance was investigated. The Li₂LaTa₂O₆N was successfully prepared by optimizing preparation conditions of precursor oxide and nitridation. The resulting Li₂LaTa₂O₆N was combined with a Ru(II) dinuclear complex and photocatalytic CO₂ reduction was carried out in an organic solvent. The hybrid material drove CO₂ reduction into formic acid with high selectivity and the activity was better than ordinal 3D perovskite oxynitride counterparts, suggesting a potential of layered perovskite oxynitride as a photocatalyst. Moreover, Li₂LaTa₂O₆N showed photocatalytic H₂ evolution activity from an aqueous methanol solution. However, the compound was found out to be unstable in an aqueous solution. In Chapter 3, a new layered perovskite oxynitride K₂LaTa₂O₆N was synthesized and the photocatalytic performance was examined in aqueous media. K₂LaTa₂O₆N was successfully prepared from a layered perovskite oxide KLaTa₂O₇. Furthermore, it exhibited an efficient photocatalytic performance of H₂ evolution using Γ as an electron donor even in aqueous media. Finally, it achieved overall water splitting under visible light irradiation in a combination with Cs modified Pt/WO₃. In Chapter 4, the achievement in the work and future perspectives are summarized.

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。

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