

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)	要約
Type(English)	Outline

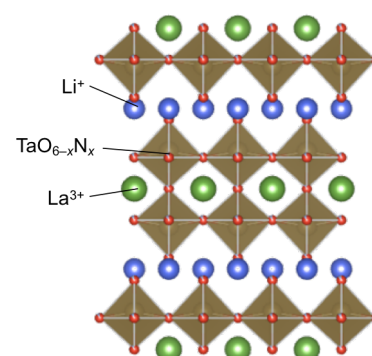
## 「層状化合物を中核とした可視光応答型光触媒系の開発」

大島 崇義

半導体光触媒を用いた水素発生や  $\text{CO}_2$  還元反応は、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する手法の一つであり、化石燃料の枯渇や地球温暖化に対する理想的な解決策になり得ることから盛んに研究がされてきた。これまでに水素発生や  $\text{CO}_2$  還元活性を示す数多くの半導体材料が見つかっており、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、これまでに報告されている層状ペロブスカイト化合物のほとんど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欠点を抱えている。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化合物の開発が期待される。一方、これまでに可視光応答型の光触媒として酸窒化物材料が広く用いられてきた。層状ペロブスカイト構造を有する酸窒化物はすぐれた光触媒材料であることが期待されるが、その合成例は少なく、さらに可視光照射下における光触媒活性の検討はほとんどなされていない。本研究では、層状ペロブスカイト酸窒化物を用いた可視光応答型の光触媒系の構築を目指した。

本博士論文は4章で構成される。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酸窒化物  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の合成、及びその可視光照射下における光触媒特性の検討を行った。これまでに  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  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されていたが (Fig. 1)、既報では不純物の生成が確認され、単一相での合成は報告されていなかった。また本化合物の光吸収や光触媒特性に関する検討も行われていなかった。前駆体酸化物の調製方法や  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の窒化条件を検討することで、 $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の合成に成功した。得られた  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  のバンドギャップは約 2.5 eV と可視光領域に吸収

Fig. 1.  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の結晶構造

を有した。そこで  $\text{CO}_2$  還元光触媒として機能することが報告されている Ru(II)複核錯体を  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  表面に吸着させた複合体を調製し、可視光照射下、有機溶媒中における  $\text{CO}_2$  還元光触媒反応を行った (Fig. 2)。トリエタノールアミンを電子供与剤として用いることで、ギ酸が高選択的に生成した。 $^{13}\text{CO}_2$  を用いた標識実験を行ったところ、生成したギ酸が  $^{13}\text{CO}_2$  由来であることがわかり、本複合体が可視光照射下で  $\text{CO}_2$  をギ酸へ還元する光触媒として機能することが明らかとなった。また、これまでに可視光応答型の水分解光触媒として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  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ 、および  $\text{LaTaON}_2$  を用い、 $\text{CO}_2$  還元光触媒活性の比較を行った。その結果、 $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  がより高い活性を示し、層状ペロブスカイト型の酸窒化物が優れた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結果、可視光照射下、メタノールを電子供与剤とした水素発生反応に活性を示し、 $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  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。しかしながら、光触媒反応において、照射時間の増大に伴い、水素生成速度が減衰した。さらに光触媒反応後の  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  を分析したところ、構造変化や可視光吸収の減少が観測された。 $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の水溶液中における安定性を評価した結果、本化合物は特に酸性水溶液中で不安定であり、暗中でも可視光吸収が減少することがわかった。

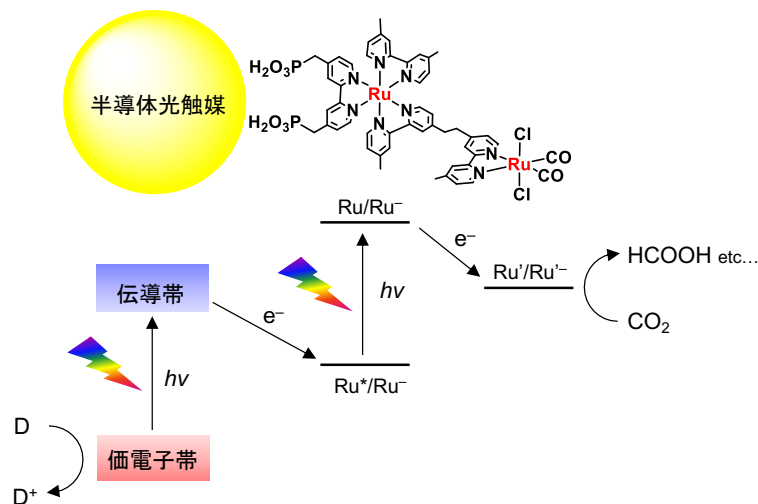


Fig. 2. 半導体-Ru(II)複核錯体複合体による光触媒的  $\text{CO}_2$  還元反応

第 3 章では、新規の層状ペロブスカイト酸窒化物  $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の合成、及びその水溶液中における光触媒特性に関して検討を行った。水溶液中での安定性に問題があった  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の構造を見ると (Fig. 1)、Li のイオン半径が小さいため層間が縮んだ構造を有しており、電子反発による構造の不安定化が懸念される。そこで、層状ペロブスカイト酸窒化物の水溶液中での安定性向上を目的とし、層間のカチオンをより大きな  $\text{K}^+$  に置換した  $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の合成を試みた。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ため、層状ペロブスカイト型酸窒化物  $\text{KLaTa}_2\text{O}_7$  を前駆体として用い、層状  $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の合成を試みた。種々の分析、および Rietveld 解析による結晶構造精密化の結果、

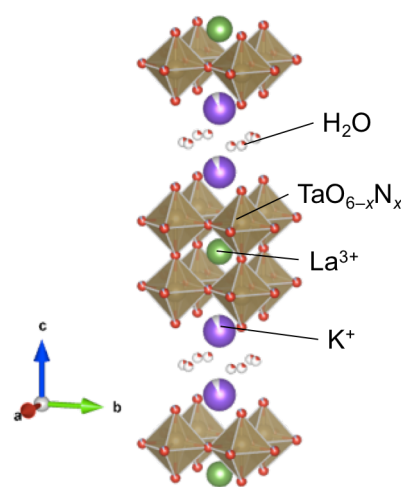


Fig. 3. 本研究で合成した  $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造

を得る  $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$  であり、新規の層状ペロブスカイト酸窒化物の合成に成功したと結論付けた (Fig. 3)。また本化合物の水溶液中での安定性を調べたところ、層間  $\text{K}^+$  の  $\text{H}^+$  への交換が確認されたものの、層状ペロブスカイト構造や可視光吸収は維持され、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。本化合物の可視光照射下における光触媒特性を水溶液中で検討したところ、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  $\text{CoO}_x$  を担持することで  $\text{Ag}^+$  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  $\text{H}^+$  交換体は、メタノー

ルのような犠牲的な還元剤を用いた場合だけでなく、 $\Gamma$ を電子供与剤とした水素発生にも活性を示した。この水素発生活性は、優れた水素発生光触媒として報告されている  $\text{ZrO}_2$  修飾 TaON と比較しても 10 倍以上高く、層状ペロブスカイト酸窒化物が水溶液中においても優れた水素発生光触媒として機能することを見出した。最終的に本光触媒を水素発生光触媒、Cs を表面に修飾した Pt 担持  $\text{WO}_3$  を酸素生成光触媒、 $\text{I}_3^-/\Gamma$  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。