

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	半導体ヘテロ構造体の精密設計とマイクロ波照射による人工光合成系の反応ダイナミクス制御
Title(English)	
著者(和文)	岸本史直
Author(English)	Fuminao Kishimoto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10775号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:和田 雄二,鈴木 榮一,山中 一郎,大友 明,村橋 哲郎,一杉 太郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10775号, Conferred date:2018/3/26, 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		岸 本 史 直	
論文審査 審 査 員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	和田 雄二		教授		村橋 哲郎	教授
	審査員	鈴木 榮一		准教授	審査員	一杉 太郎	教授
		山中 一郎		教授			
		大友 明		教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「半導体ヘテロ構造体の精密設計とマイクロ波照射による人工光合成系の反応ダイナミクス制御」と題し、全6章より構成されている。

第1章「序論」では、人工光合成系の中でも特に本研究の対象である2種類の半導体光触媒を用いた Z-scheme 電子移動系に立脚した人工光合成系の開発について概説している。チオール/エン・クリック反応を利用して合成した半導体ナノシートのヘテロ積層構造の精密設計によって Z-scheme 電子移動系を阻害する逆電子移動を抑制したベクトル的な電子移動系が構築できることを指摘し、この積層構造に基づいた電子移動系の構築の重要性を述べている。また、Z-scheme 電子移動系のボトルネックである光触媒表面での物質変換反応に対して、外部からマイクロ波を照射することによる反応促進手法を固体物理学的観点から提案し、その重要性を述べている。

第2章「ヘテロ積層による n 型半導体ナノシートの電子構造変化」では、チオール/エン・クリック反応を利用してヘテロ接合させた2種類の半導体ナノシートの電子構造について述べている。ニオブ酸ナノシートとタングステン酸ナノシートを交互に積層させ、これらのナノシート間距離が短くなるにつれてタングステン酸のバンドギャップ遷移に対応する吸収波長が短波長シフトすることを見出している。この短波長シフトが、接合界面で起こるニオブ酸ナノシートからタングステン酸ナノシートへの静的な電子移動による、タングステン酸の伝導帯底部の定常的な電子充填に基づくモデルに基づいて理解できることを明らかにしている。

第3章「交互に積層した二種のナノシート間での動的な紫外光誘起電荷分離」では、半導体ナノシートの交互積層構造中で起こる、より負側の伝導帯から正側の伝導帯への動的な紫外光誘起電子移動反応の速度が、ナノシート間距離の操作によって制御できることを述べている。電子受容側のナノシートの伝導帯に移動してきた電子量を近赤外光吸収分光法で定量する手法と、電子供与側のナノシートにドーピングした Eu(III)の発光減衰を測定する手法のそれぞれから電子移動反応を評価することで、動的な紫外光誘起電子移動反応がナノシート間の距離に依存したスルースペース型のトンネリング電子移動機構によるものであることを明らかにしている。

第4章「ナノシート交互積層構造への場所選択的な分子修飾による Z-scheme 電子移動系の構築と光触媒能」では、チタン酸ナノシートとタングステン酸ナノシートの交互積層体の層間に色素を導入することによる、可視光で駆動する Z-scheme 電子移動系の構築について述べている。この電子移動系がより負側の伝導帯への電子蓄積を可能とするものであることから、第3章で示した紫外光誘起電子移動反応がこの Z-scheme 電子移動系を阻害する逆電子移動反応として働くことを指摘し、ナノシート間距離を設計することで逆電子移動反応を阻害したベクトル的な Z-scheme 電子移動系が構築できることを明らかにしている。第2章から第4章の成果をまとめることで、光触媒材料間距離を数 nm 程度で配置し、その距離を精密に制御することが、逆電子移動反応を抑制したベクトル的な電子移動系を構築するために重要であると提起している。

第5章「人工光合成での物質変換反応を促進するマイクロ波効果の実証」では、固体触媒表面での遅い物質変換反応を促進させる方法を開発するべく、2.45 GHz のマイクロ波を系外から照射することによる反応促進の発見とそのメカニズムの解明について述べている。Pt ディスク電極による水の還元反応が、2.45 GHz マイクロ波の照射によって促進されることを見出している。過渡的な電磁界分布・温度分布シミュレーションを利用して、この反応促進がマイクロ波による反応場の温度上昇に起因するものであることを明らかにしている。 α -Fe₂O₃ 電極による水の酸化電流が 2.45 GHz マイクロ波照射によって定常的に促進される現象は、Pt ディスク電極による水の還元反応に対するマイクロ波による促進とは根本的に異なるものであることを見出している。 α -Fe₂O₃ 電極による水の酸化電流に対する 2.45 GHz マイクロ波効果は、反応場の温度変化に起因するものではないことを明らかにしている。CdS 量子ドットの表面で起こるビビリジン誘導体の光還元反応がマイクロ波照射によって促進される現象も、同じく反応場の温度変化に起因するものではないことを示している。これらの結果をもとに、 α -Fe₂O₃ 電極による水の酸化反応と、CdS 量子ドットによるビビリジン誘導体の光還元反応に対するマイクロ波効果は、表面準位にある電子集団とマイクロ波との相互作用に起因することを提起している。

第6章「総括」では、本研究の結果を総括している。

以上、本論文ではナノ構造体を精密に設計し、Z-scheme 型電子移動系の課題である逆電子移動反応を克服すべく、半導体ナノシートのヘテロ積層構造の精密設計による逆電子移動反応を抑制したベクトル的な Z-scheme 電子移動系を開発し、人工光合成系のエネルギー変換効率を向上させる新たな戦略を提案している。さらに、Z-scheme 電子移動系のボトルネックとなる光触媒表面での遅い物質変換反応を、外部からのマイクロ波照射によって促進させる手法を発見している。これらの成果は、Z-scheme 型電子移動系に立脚する人工光合成システムの開発に新たな指針を与えるものとして、工学上および工業上重要である。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分価値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。