

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	光触媒的水分解反応の促進を指向した新規助触媒の開発
Title(English)	
著者(和文)	金澤 知器
Author(English)	Tomoki Kanazawa
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11399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,山中 一郎,八島 正知,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11399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： 化学 系
Department of Graduate major in エネルギー コース

学生氏名： 金澤 知器
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(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

再生可能エネルギーを用いて水素を得るプロセスの構築は、持続可能な水素社会を構成する上で欠かすことが出来ない。その一例として、太陽から降り注ぐ莫大な光エネルギーを有効的に利用する戦略が挙げられる。このような再生可能エネルギーである太陽光を用いて水素を生成する手法として、半導体光触媒を用いた水の完全分解反応が注目されている。本反応は、半導体の光吸収による励起子の生成と拡散、及び半導体の表面に到達した後の酸化還元反応から成る。全ての反応が直列的につながっているため、高活性化のためにはいずれの素過程も速やかに進行させる必要がある。特に電子や正孔が表面に到達してからの反応過程は、水素と酸素を生成する効率を直接的に左右するため重要である。半導体光触媒の反応場を構築するという観点で、本過程は一般的に言う触媒反応の活性点を形成することに相当する。光触媒反応においては、特にその表面に助触媒という別途活性点として働くナノ材料を導入するという手法が広く用いられてきた。近年では、複数の金属種を組み合わせた複合系材料を助触媒として用いた報告がいくつか行われている。本研究は、新規の複合系助触媒材料の開発、並びに開発した材料が助触媒として働く機構について明らかにすることを目的として行った。

第二章では、 PdCrO_x 及び FeCrO_x ナノ粒子について、水分解反応の助触媒として働くことを報告した。光化学的手法により担持した PdCrO_x 助触媒では、Pd 種の電子状態が酸化物と金属の混合状態であるときに水素生成が効果的に促進された。特に Pd 種の酸化状態は、調製時の光照射時間に大きく依存して変化した。また Cr は Pd 酸化物種の安定化の他、助触媒表面で進行する逆反応も抑制することが明らかとなった。一方で FeCrO_x ナノ粒子は、硝酸銀水溶液からの酸素生成を促進する助触媒として働き、Fe と Cr のみからなる単純酸化物と比べて高活性を示した。活性向上に寄与した機構について、 FeCrO_x を触媒とした電気化学測定から考察した。その結果、 FeCrO_x 中に含まれる Cr 種が FeCrO_x 内部から反応基質への電荷移動を促進したことが、活性向上の理由として示唆された。

第三章では、電気化学的視点に基づき、酸素生成に有効な新規な複合系助触媒材料の探索を行った。先述した通り、助触媒は半導体光触媒表面における反応場として働く。そのため、電気化学的な水の酸化反応の触媒として働く材料は、水の酸化反応用の助触媒に転用できる可能性がある。種々の遷移金属と Al、Cr からなるスピネル型の $\text{MAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ を触媒とした電気化学的な水の酸化反応の活性を比較したところ、特に $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ が高い活性を示した。 $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ について

は、 $x = 0.4$ の組成において最も高い水の酸化反応活性を示した。また焼成温度を種々変化させた試料に対して定常 XAFS 測定を行ったところ、低温焼成ではスピネル型の A サイトと B サイトの双方に Co カチオンが存在する一方で、高温焼成では A サイトにのみ選択的に存在することが明らかとなった。また後者のような A サイトに Co が配置された試料が、より高い水の酸化反応の電極触媒として働くことを見出した。

第四章では、三章で報告した $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ について、光触媒反応における助触媒としての転用を試みた。逆ミセル法により半導体光触媒である $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面に担持された CoAlCrO_x ナノ粒子は、硝酸銀水溶液からの光触媒的な酸素生成反応の活性を促進することが明らかとなった。ナノ粒子の担持条件について詳細な検討を行った結果、Al と Cr の比率は前章とは異なり Cr を含まない CoAlO_x が高活性を与えることが示された。また担持温度を種々変化させた場合では、担体 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) の分解温度未満の高温条件で、光触媒活性が向上することが分かった。また CoAlO_x の構造についても、低温担持では層状複水酸化物もしくは水酸化物として存在している一方で、高温担持ではスピネル型の酸化物となっていることが示された。さらに、他の半導体光触媒においても CoAlO_x を担持したところ、TaON や LaTiO_2N 等の酸窒化物で水の酸化反応の活性向上が見られ、助触媒としての汎用性が示された。

第五章では、本研究で得られた成果を統括し、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	金澤 知器		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)

Photocatalytic water splitting reaction consists of several steps. First, the semiconductor photocatalyst absorbs photon energy greater than or equivalent to the band gap energy, generating electrons and holes. After the charge carriers transfer to the surface, redox reactions occurred. Each step needs to proceed smoothly due to its sequential nature. Especially, surface reactions are important to determine the overall efficiency. In order to enhance the rate of surface chemical reactions, loading of metal or metal nanoparticles, which are called cocatalysts, onto the semiconductor surface has been well known to be a useful strategy. Recently, cocatalysts that contain more than two metal species have been reported to work more efficiently than the single metal components do. This thesis aims at developing new multi-component cocatalysts and elucidating the mechanism by which the new cocatalyst materials work as water splitting cocatalysts.

In the 2nd chapter, PdCrO_x and FeCrO_x nanoparticles were found to work as new water splitting cocatalysts. The valence state and fine structure of PdCrO_x nanoparticles, loaded on SrTiO₃ by a photochemical method, were dependent on photoirradiation time during the deposition. The state of Pd species in PdCrO_x was changed from oxide to mixture of metal and oxide by the photoirradiation time. The role of Cr was not only to stabilize the Pd oxide state but also to inhibit backward reactions that could occur on the surface of the cocatalyst. FeCrO_x nanoparticles served as water oxidation cocatalysts. The mechanism of the enhancement effect of FeCrO_x was investigated by electrochemical measurement. As the result, it was suggested that the Cr species in FeCrO_x enhanced charge transfer from reactant to oxide, which contributed to improved water oxidation activity.

In the 3rd chapter, a new electrocatalyst for water oxidation was developed. Various spinel type oxides MAI_{2-x}Cr_xO₄ (M: Co, Cu, Ni) were applied as catalytic materials. As the result, CoAl_{2-x}Cr_xO₄ was found to be a good candidate as a water oxidation catalyst. Moreover, in the case of CoAl_{2-x}Cr_xO₄, not only Al/Cr ratio but also calcination temperature during synthesis influenced the water oxidation activity.

In the 4th chapter, nanoparticulate CoAl_{2-x}Cr_xO₄, loaded on g-C₃N₄ photocatalyst, was shown to function as a cocatalyst for water oxidation. Experimental results indicated that CoAlO_x, which did not contain Cr but had spinel structure, was better as the water oxidation cocatalyst. CoAlO_x also worked as a water oxidation cocatalyst on various semiconductor photocatalysts (e.g. TaON and LaTiO₂N).

The chapter 5 summarized the results of this thesis and describes future outlooks.

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).