

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)	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		大島 崇義	
論文審査 審査員		氏名		職名		氏名	職名
	主査	前田 和彦		准教授	審査員	八島 正知	教授
	審査員	石谷 治		教授			
		腰原 伸也		教授			
小松 隆之			教授				

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は“層状化合物を中核とした可視光応答型光触媒系の開発”と題し、次の4章からなる。第1章「序論」では、半導体光触媒の研究背景と本研究の意義・概要について述べている。まず、層状ペロブスカイト構造を有する金属酸化物が紫外光照射下における優れた光触媒特性を示すが、可視光を利用できない欠点を抱えることを述べている。次に酸窒化物材料が可視光応答型の光触媒として広く研究がされてきた事実に着目し、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光触媒として機能する可能性を示している。その一方で、層状ペロブスカイト酸窒化物の合成における困難さにふれ、本研究の目的である層状ペロブスカイト酸窒化物の合成とその光触媒特性解明の重要性を強調している。

第2章「層状ペロブスカイト構造を有する酸窒化物  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の合成、及び光触媒特性の解明」では  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の合成とその光触媒特性に関して検討されている。 $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  は既知の化合物であったが、不純物の生成が確認されており単一相での合成は報告されていなかった。また、その光触媒特性も明らかとなっていなかった。はじめに前駆体酸化物の調製方法や合成条件を詳細に検討することで、 $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の合成に成功している。さらに  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  と  $\text{Ru(II)}$  複核錯体との複合体が有機溶媒中において、可視光照射により  $\text{CO}_2$  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ている。この  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の光触媒活性は、これまで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と比較しても高く、層状ペロブスカイト酸窒化物が優れた可視光応答型光触媒として機能する可能性が示されている。次に地球上により豊富に存在する水を溶媒として用いた光触媒反応に関して検討を行っている。助触媒として  $\text{Pt}$  を担持した  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  が、水溶液中において、メタノールを還元剤として用いた水素発生反応に活性を示すことが明らかにされている。しかしながら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示されており、水溶液中での反応には不適であると述べられている。

第3章「層状ペロブスカイト構造を有する新規酸窒化物の合成検討とその光触媒特性の解明」では、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、新規化合物である  $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の合成、および水溶液中における光触媒特性に関して検討されている。本化合物は一般的な酸窒化物の合成方法では得られないが、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ることで、 $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の合成に成功している。種々のキャラクタリゼーション、及び 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することを明らかにしている。次に得られた  $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の水溶液中での安定性を調べている。 $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  は水溶液中において、層間の  $\text{K}^+$  が  $\text{H}^+$  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ており、層状ペロブスカイト酸窒化物の水溶液中での安定性の向上に成功したと結論づけられている。最後に本化合物の水溶液中での光触媒活性の検討を行っている。助触媒として  $\text{Pt}$  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に、 $\text{CoO}_x$  を担持することで  $\text{Ag}^+$  を電子受容体とした酸素発生に活性を示すことを見出している。また  $\text{Pt}$  を担持した  $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の  $\text{H}^+$  交換体は、 $\text{I}^-$  を電子受容体とした水素発生反応にも安定な光触媒活性を示し、この活性は従来の酸窒化物光触媒と比較しても高いことが示されている。さらに、 $\text{Cs}$  修飾  $\text{Pt}$  担持  $\text{WO}_3$  を酸素発生光触媒、 $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  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、可視光照射下における水の完全分解反応にも成功している。

第4章「結言」では本研究の成果を総括し、今後の展望について述べられている。以上を要約すると、本論文では、これまで合成が困難であり、その光触媒特性がほとんど検討されてこなかった層状ペロブスカイト構造を有する酸窒化物を合成し、これらが優れた光触媒として機能することを明らかにしている。前駆体酸化物の調製条件や合成条件を詳細に検討することで、 $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の合成に成功し、 $\text{Ru(II)}$  複核錯体との複合体が有機溶媒中、可視光照射下で優れた  $\text{CO}_2$  還元光触媒活性

を示すことを見出している。さらに層状ペロブスカイト構造を有する金属酸化物  $\text{KLaTa}_2\text{O}_7$  を前駆体として用いることで、新規の層状ペロブスカイト化合物  $\text{K}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$  の合成にも成功し、水溶液中においてI<sup>-</sup>を電子供与体とした水素発生反応に安定、かつ高い光触媒活性を示すことを見出している。以上の成果は、理学的に貢献することが大きく、よって本論文は、博士（理学）論文として十分に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。