

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)	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	金澤 知器		
		氏名	職名			
論文審査 審査員	主査	前田 和彦	准教授	審査員	沖本 洋一	准教授
	審査員	石谷 治	教授			
		山中 一郎	教授			
		八島 正知	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本研究は、半導体光触媒の活性を促進させる助触媒と呼ばれるナノ粒子に注目し、複数の金属種を含有する複合系助触媒の新規開発及び助触媒機構の解明を目的として実施された。博士論文は“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”と題し、以下の5章より構成されている。

第一章の緒言では、半導体光触媒を用いた水分解反応の意義と助触媒の重要性、及び問題点を提議し、解決案を提示すると共に本研究の意義と概要について述べている。

第二章では、Crを含有する二種類のPdCrO_x及びFeCrO_xナノ粒子について、Cr種と対になる金属種が、光触媒反応中でどのような働きを持つかについて注目している。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、調製時の照射時間に大きく依存して変化している。一方で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ている。続いて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のみからなる単独酸化物と比べて高活性を示している。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ている。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ている。またFe種については、反応中にCr種が酸化的に溶出する副反応を阻害するフレームワークを構築することが明らかとなっている。

第三章では、第二章で得られた知見を基に、電荷移動を促進させるCr種、及びCrの溶出を阻害する強固なフレームワークを両立する新規触媒材料の開発を行っている。種々の遷移金属とAl、Crからなるスピネル型のMAl_{2-x}Cr_xO₄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CoAl_{2-x}Cr_xO₄が高い活性を示すこと、Crが含まれていることで電気化学的な水の酸化反応の活性が向上し、x=0.4の組成において最も高い水の酸化反応活性を示すことを報告している。また焼成温度を種々変化し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Coが存在する正スピネル構造が主成分であることが明らかとなっている。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ている。

第四章では、三章で報告したCoAl_{2-x}Cr_xO₄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ている。また助触媒を構成する各金属種について、光触媒反応の活性にどのような影響を与えるかを調べている。逆ミセル法により半導体光触媒であるg-C₃N₄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ている。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ている。また担持温度を種々変化した場合では、担体(g-C₃N₄)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示されている。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ている。時間分解可視赤外分光測定より、CoとAlが複合化することにより、g-C₃N₄内部に生じた正孔が効率的に担持ナノ粒子へトラップされ、水の酸化反応の活性向上に寄与したことが示唆されている。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LaTiO₂N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ている。

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ている。

本研究における成果は、半導体光触媒を用いた水分解反応の更なる検討に向けた新規材料調製やその動作機構の解明に向けて重要な糸口となり得ることから、価値ある博士論文と考えられる。よって本論文は、博士(理学)論文として十分に価値のあるものとして認められる。

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。