

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	三種複合アニオン化合物の合成と水分解光触媒系の構築
Title(English)	
著者(和文)	三好亮暢
Author(English)	Akinobu Miyoshi
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11726号, 授与年月日:2022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,河野 正規,,山本 隆文
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11726号, Conferred date:2022/3/26, 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： 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	三好 亮暢		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 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

太陽光と半導体光触媒による水分解反応は、再生可能エネルギーを利用したクリーンな水素製造法になり得るが、この実用化には、太陽光の大半を占める可視光で駆動できる高活性な光触媒の開発が必要である。酸窒化物は対応する金属酸化物よりもバンドギャップが狭く、可視光吸収能を有するため、水分解光触媒として広く研究されている。また、その活性向上のためにドーピングによる光触媒機能の向上が検討されてきた。これまでの研究から酸窒化物に対する異種アニオンドーピングは光触媒活性に影響を与えると考えられるものの、3種類のアニオンを含む三種複合アニオン化合物の合成例はほとんどなく、その知見は限られている。三種複合アニオン化の効果とその光触媒活性への影響を明らかにすることができれば、より高い活性を示す光触媒の開発に寄与し得る。そこで、本研究では窒素/酸素/フッ素を含む三種複合アニオン化合物の合成法の開拓とその水分解光触媒機能の評価を目的とした。

第1章では、上記に示した半導体光触媒の研究背景と本研究の意義・概要について述べた。

第2章では、水の酸化反応を駆動する光触媒として広く研究されているルチル型 TiO_2 をモデルとして、金属酸化物への窒素/フッ素共ドーブ効果の第一原理計算による検討を行った。その結果、酸素空孔の生成を伴う「通常の窒素ドーブ」が熱力学的にほとんど進行しない条件でも、フッ素源がわずかにでも存在すれば窒素/フッ素共ドーブルチル型 TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{:N,F}$) が生成し得ることが明らかとなった。さらに、この計算結果から励起キャリアの再結合中心となる酸素空孔の生成を窒素/フッ素共ドーブにより抑制できることもわかった。

続く第3章では、新規化合物である窒素/フッ素共ドーブルチル型 TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{:N,F}$) の合成法を開拓し、第一原理計算によって予想された窒素/フッ素共ドーブ効果を実証した。さらに、 $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ は発現した可視光吸収を利用して水の酸化反応を駆動できる光触媒であることを見出した。合成条件の光触媒活性への影響を検討することで、 $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ の光触媒活性の向上には、適切な窒素/フッ素共ドーブによって励起キャリアの深いトラップ準位となる酸素空孔などの格子欠陥の生成を抑制しつつ、可視光吸収能を増大させることが重要であることを明らかにした。また、第4章では、助触媒である RuO_2 水和物を担持した $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ を O_2 生成光触媒として用い、代表的な水素生成光触媒である Ru 担持 Rh ドープ SrTiO_3 と適切な電子伝達剤と組み合わせることによって、可視光および疑似太陽光照射下で駆動する二段階励起型水分解系の構築に成功した。

第5章では、 $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ の微粒子化による光触媒活性の向上を試みた。通常、酸窒化物は高温 NH_3 雰囲気下で合成されるため、微粒子化に伴って励起キャリアのトラップ準位として機能する格子欠陥が生成しやすくなる。このような要因もあり、酸窒化物の微粒子化による水分解光触媒系の活性向上例はこれまでにない。一方で、 $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ が 773 K 以下の低温で合成できることに着目し、前駆体として用いる TiO_2 の粒径を小さくしたところ、高活性な $\text{nano-TiO}_2\text{:N,F}$ の合成に成功した。得られた $\text{nano-TiO}_2\text{:N,F}$ を O_2 生成光触媒として用いた二段階励起型水分解系の活性は、第4章の6倍であり、代表的な O_2 生成光触媒である BiVO_4 を用いた系に迫るものであった。

ルチル型 TiO_2 への窒素/フッ素共ドーブで示されたフッ素による金属酸化物への窒素導入の促進効果は、酸窒化物の主要な合成法である NH_3 雰囲気での高温加熱で問題となる一部の金属の揮発を抑制することにも利用できると考えられる。そこで第6章では三種複合アニオン化効果のさらなる可能性を模索するため、 GaN-ZnO 固溶体のフッ素添加による低温合成を試みた。その結果、従来の NH_3 窒化法では 1073 K 以上の高温で合成される GaN-ZnO 固溶体と類似の構造を有する $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{N,O,F})$ を 823 K という低温で合成できることを見出した。合成温度を低く抑えたことによって、 Zn の揮発を抑制することに成功した結果、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{N,O,F})$ の吸収端は、通常の NH_3 窒化法で合成した GaN-ZnO 固溶体よりも長波長側にシフトした。また、この吸収が光電気化学的な水の酸化反応に利用できることを明らかにした。

第7章では、以上の三種複合アニオン化合物の合成法および水分解光触媒機能の検討によって得られた成果を総括し、今後の展望を述べた。

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 1copy 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	三好 亮暢		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)

Aiming to reveal the effect nitride, oxide, and fluoride anions in a ternary-mixed-anion compounds, which contains 3 anions in the same lattice, nitrogen/fluorine codoping into rutile TiO_2 , a well-known water oxidation photocatalyst, was investigated by theoretical calculation and experiment. The results revealed addition of fluorine enhances incorporation of nitrogen into TiO_2 lattice while suppressing formation of defects, which forms deep trap states for the photoexcited carriers. Furthermore, nitrogen/fluorine codoped rutile TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{:N,F}$) worked as a water oxidation photocatalyst for a visible-light-driven Z-scheme overall water splitting system. In order to achieve high photocatalytic activity in $\text{TiO}_2\text{:N,F}$, appropriate adjustment of the nitrogen/fluorine doping level, which maximizes visible light absorption while minimizing the density of deep trap states for the excited carriers, was a key.

As a result of enhancement of nitridation by fluorine, $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ was able to be synthesized at low temperature (≤ 773 K). The low preparation temperature allowed reduction of particle size just by using nano-sized TiO_2 as a precursor. The Z-scheme overall water splitting system constructed using thus obtained nano- $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ showed 4 times higher activity than the bulk counterpart and comparable activity to the one using BiVO_4 , a benchmark water oxidation photocatalyst.

A GaN-ZnO solid-solution-related compound, $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{N,O,F})$, was also synthesized using fluorine-assisted low-temperature nitridation. $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{N,O,F})$ was able to be synthesized at 823 K, which is far lower than 1073 K necessary for synthesis of GaN-ZnO solid-solutions by a conventional nitridation method. As a result, volatilization of Zn during the synthesis was suppressed and that lead to a redshift of the absorption edge to 560 nm, compared to GaN-ZnO solid-solutions synthesized by the conventional method (≤ 500 nm). This extended visible-light absorption of $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{N,O,F})$ was able to drive photoelectrochemical water oxidation reaction.

Lowering of nitridation temperature resulted in the suppression of the defect concentration and volatilization of elements like Zn in $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{N,O,F})$, which negatively affect the functionality of the materials. In addition, the low temperature nitridation may open a new route for the synthesis of thermodynamically metastable phases. Thus, the fluorine-assisted nitridation can be a useful method for obtaining new functional oxynitrides.

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 1copy 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).