

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	半導体光触媒に対する酸化コバルトナノ粒子の担持効果
Title(English)	
著者(和文)	岡崎めぐみ
Author(English)	Megumi Okazaki
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11724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,岡田 哲男,小松 隆之,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11724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)	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		岡崎 めぐみ	
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	沖本 洋一	准教授
	審査員	石谷 治	教授			
		岡田 哲男	教授			
小松 隆之		教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「半導体光触媒に対する酸化コバルトナノ粒子の担持効果」と題し、以下の6章から構成している。

第1章「序論」では、本研究の意義およびその目的について述べている。まず、半導体光触媒を用いた水分解反応の一般的な動作機構について説明し、その中で半導体光触媒表面上に修飾した金属酸化物ナノ粒子が水の酸化反応場である助触媒として重要な役割を担っていることを述べている。次に粉末表面上に担持されたナノ粒子に着眼点を置いた研究報告例が稀少であることを指摘した上で、それらの詳細な性質を調査することで半導体光触媒の性能向上に向けた指針を得られる可能性を示している。中でも本研究では、調査対象として、代表的な水の酸化助触媒として知られる酸化コバルト(CoO_x)ナノ粒子に着目し、 CoO_x ナノ粒子が有する性質および半導体光触媒への担持効果の調査の重要性を述べている。

第2章「 CoO_x ナノ粒子の位置選択的担持による助触媒効果の定量的な調査」では、 CoO_x ナノ粒子が有する水の酸化助触媒能を調査することを目的に掲げ、Auナノ粒子を担持した TiO_2 光電極(Au/ TiO_2 光電極)への位置選択的な CoO_x 助触媒担持による水の酸化性能向上を試みていた。ここで、Au/ TiO_2 光電極はAuナノ粒子外周が水の酸化反応場である一方、励起キャリアの寿命が短いことが指摘されていた。そこで本研究では、 CoO_x 助触媒をAuナノ粒子外周に対して位置選択的に修飾する手法を開発し、さらに水の酸化性能を CoO_x 担持前と比較して2~3倍向上することに成功した。この効果は CoO_x をランダムに修飾したときよりも明白であり、水の酸化反応場に対し位置選択的に助触媒を修飾する重要性が強調されている。

また、 CoO_x ナノ粒子を TiO_2 に修飾すると、 CoO_x から TiO_2 の伝導帯への電子遷移に伴い、可視光下で水の酸化反応が進行することが知られている。この $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 光触媒の動作機構について詳細な調査を行うことを目的として、本研究では、表面ナノ粒子および担体半導体両面からの調査を行っている。第3章「 TiO_2 に対する MO_x ナノ粒子(M = Mn, Fe, Co, Ni)の修飾効果」では、第一遷移金属酸化物全般を TiO_2 に対して修飾したときの、可視光下における水の酸化光触媒活性について報告している。結果として、 MO_x/TiO_2 において最も高い水の酸化光触媒活性を示したのは $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ であり、 CoO_x ナノ粒子が特異的な性質を有していることを明らかとしている。次に第4章「 CoO_x を修飾したワイドギャップ半導体光触媒の担体効果の検証」では、 TiO_2 以外の光触媒(チタン酸塩)を担体として用いたときの光触媒活性を調査した。その結果チタン酸塩でも水の酸化反応の進行が確認された。さらに最高活性を示した SrTiO_3 ではその粒径と光触媒活性の相関関係についても調査を行い、 CoO_x が高分散に担持され、かつ十分な光吸収強度を有することで光触媒活性が向上することを見出した。

第5章「担持 CoO_x ナノ粒子の水の酸化反応に対する擬過電圧の見積もり手法の確立」では、 CoO_x 中の電子の電気化学ポテンシャルに着目し、それを見積もることで、 CoO_x ナノ粒子が持つ水の酸化反応に対する「駆動力」すなわち「擬過電圧」の調査に成功している。ルテニウム錯体を光増感剤として用いた、非電気化学的・光化学的な水の酸化反応系を応用し、結果として CoO_x は水の酸化反応に対し最大0.3Vの擬過電圧を有していることを明らかとした。さらには CoO_x 以外の水の酸化助触媒ナノ粒子を用いて同様の調査を行ったところ、水の酸化に対する擬過電圧の大小関係は $\text{RuO}_x < \text{IrO}_x < \text{CoO}_x < \text{NiO}_x$ であることが確認され、これは電気化学測定における一般的な傾向に一致している。したがって、本手法によって、半導体粉末上に不均一に担持された金属酸化物ナノ粒子に対し、水の酸化反応の擬過電圧を正確に見積もることに成功している。

第6章「結言」では、第2章から第5章の研究成果をまとめ、今後の展望について述べている。以上を要約すると、本論文では、半導体光触媒表面上に担持された CoO_x ナノ粒子に着眼点を置

きつつ多角的な観点から研究を展開し、その性質を初めて明らかにしている。まず CoO_x ナノ粒子が水の酸化反応活性点に担持されることで、その助触媒能を最大限引き出せることを明らかとしている。また、 CoO_x ナノ粒子の高分散担持、かつ担体半導体との電子的な相互作用に由来する光吸収能により、 CoO_x ナノ粒子担持光触媒が可視光下での水の酸化反応を実現することを見出している。そして不均一系ナノ粒子の電子の電気化学ポテンシャルを見積もる手法を確立し、 CoO_x ナノ粒子をはじめとした複数の金属酸化物ナノ粒子において水の酸化反応に対する擬過電圧を見積もることに成功している。以上の成果は理学上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が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。