

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

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	三好 亮暢	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	前田 和彦	准教授	山本 隆文	准教授
	審査員	石谷 治	教授		
		腰原 伸也	教授		
河野 正規		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題し、次の7章から構成されている。

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、酸窒化物が可視光応答型光触媒として広く研究されており、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いることが述べられている。先行研究から、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、三種類以上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ことが指摘されている。以上の研究背景から、本論文の目的である窒素/酸素/フッ素を含む三種複合アニオン化合物（酸窒フッ化物）の合成法の開拓とその水分解光触媒機能の評価の重要性が述べられている。

第2章「ルチル型 TiO_2 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」では、第一原理計算を用いて代表的な光触媒であるルチル型 TiO_2 に対する窒素/フッ素共ドーブの効果を検討している。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 ($\text{TiO}_2\text{:N,F}$) が生成し得ることを明らかにしている。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示されている。

第3章「窒素/フッ素共ドーブルチル型 TiO_2 の合成とその光触媒機能」では、新規化合物である $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ を合成し、フッ素による窒素ドーブの促進効果を実証している。得られた $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ は、可視光照射下で水の酸化反応を駆動する光触媒として機能することを見出している。また、 $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ の合成時のフッ素源の添加量が光触媒活性に与える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示している。

第4章「窒素/フッ素共ドーブルチル型 TiO_2 を用いた二段階励起型水分解系の構築」では、 $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ に助触媒である RuO_2 水和物を担持し、 $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ (H_2 生成光触媒) と適切なレドックスメディエーター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ている。これは三種複合アニオン化合物を用いて構築された初の二段階励起型水分解光触媒系である。

第5章「窒素/フッ素共ドーブ TiO_2 における粒径・比表面積の光触媒活性への影響」では、第4章で構築した二段階励起型水分解系の活性向上を目指し、 $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ の粒径を小さくすることを試みている。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、本章では $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ 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 の粒径を小さくすることで高活性な nano- $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ の合成に成功している。得られた nano- $\text{TiO}_2\text{:N,F}$ 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3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る。

第6章「 $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{N,O,F})$ の合成と可視光応答を利用した水の光電気化学的酸化反応」では、これまでの章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を応用し、 GaN-ZnO 固溶体類似化合物の低温合成を試みている。その結果、従来の NH_3 窒化法による合成では 1073 K 以上の高温が必要な 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ている。また、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{N,O,F})$ の可視光吸収が、光電気化学的な水の酸化反応に利用できることも明らかにしている。

第7章「結論」では本研究で得られた成果をまとめ、その意義と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2種類の新規酸窒フッ化物の合成に成功し、これらの光触媒特性を明らかにしている。さらに、これら酸窒フッ化物は、対応する酸窒化物や窒素ドープ酸化物よりも低温での加熱によって合成できることも見出している。この特徴を利用することで、高活性な水分解光触媒系の構築にも成功している。また、フッ素を用いた低温窒化法は、従来の高温 NH_3 窒化法では合成できなかった揮発しやすい金属を含む酸窒化物に類する三種複合アニオン化合物の新たな合成法となり得ることが示されている。

これら成果は、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。