

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Functionalizing bismuth vanadate photocatalyst by surface modification and band position tuning
著者(和文)	YANGYue
Author(English)	Yue Yang
出典(和文)	学位:博士(学術), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12592号, 授与年月日:2023年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:宮内 雅浩,中島 章,保科 拓也,磯部 敏宏,山口 晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Academic), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12592号, Conferred date:2023/9/22, 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		Yang Yue	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	宮内 雅浩		教授		山口 晃	テニユアト ラック助教
	審査員	中島 章		教授	審査員		
		保科 拓也		准教授			
		磯部 敏宏		准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「Functionalizing bismuth vanadate photocatalyst by surface modification and band position tuning.」と題して 6 章から構成され、英文で記述されている。 第 1 章「Introduction」では、光触媒の高活性化には主に二つの要件が必要であること、すなわち、太陽光の大部分を占める可視光を吸収できること、そして、十分な酸化・還元力を持つことが述べられている。しかしながら、これらの二つの要件はお互いにトレードオフの関係があるため、可視光を十分に吸収すると同時に、強い酸化・還元力を発現させることは困難である。既往の研究の多くは、十分な酸化・還元力を持つワイドギャップ型半導体をもとに、可視光に吸収を持たせるべく不純物のドーピングが検討されてきた。例えば、窒素ドーピング型酸化チタンがその一例であるが、この材料は可視光を吸収するものの、酸化力が低い。そこで本論文は、可視光を吸収できるナローギャップ半導体をもとに、その酸化・還元力を高めて高活性光触媒として機能させることを目的とし、緑色の波長域の可視光を吸収できるバナジン酸ビスマス（BiVO₄）の高活性化を検討している。既報の BiVO₄ を用いた光触媒反応の多くは水からの酸素生成に限定されており、本研究の目的が達成できれば、酸素生成以外の様々な反応に展開できることが述べられている。 第 2 章「Surface modification of BiVO₄ photocatalyst for organic decomposition」では、既往の BiVO₄ は伝導帯のポテンシャルが十分に卑ではないため、空気中の酸素還元を伴う気相有機物の酸化分解が困難であることが指摘されている。そこで本章では、酸素の還元反応を促進する三価の鉄イオン（Fe(III)）からなるクラスター粒子を BiVO₄ の表面に修飾することで、気相有機物の酸化分解の高活性化を試みている。Fe(III)を BiVO₄ に担持したところ、従来の窒素ドーピング型チタン等の光触媒では困難であった、緑色領域の可視光照射で気相 2-プロパノールが酸化分解することを示した。電子スピン共鳴法による励起キャリアの解析とラジカル種の分析結果から、BiVO₄ に励起した電子が Fe(III)に注入され、それらの電子が酸素の二電子還元反応を誘起していることを明らかにした。 第 3 章「Bandgap widening through doping for improving the photocatalytic oxidation ability of BiVO₄ photocatalyst」では、既往の BiVO₄ は価電子帯のポテンシャルが十分に貴ではないために酸化力が低いことが指摘されている。そこで本章では、価電子帯上端のポテンシャルを貴にシフトさせるためのドーピングが提案されている。BiVO₄ の価電子帯はビスマスの s 軌道と酸素の p 軌道で混成されているが、ビスマスの s 軌道の状態密度を薄めるためのドーパントを第一原理計算から予想し、ビスマスをランタン（La）で置換することが有効であることを見出している。第一原理計算で予想した好適な結晶を固相反応法で合成し、そのバンドギャップと価電子帯のポテンシャルを紫外・可視分光法と X 線光電子分光法で評価した結果、バンドギャップの拡大と価電子帯上端の貴方向へのシフトが確認できた。このサンプルの可視光照射下での気相 2-プロパノールの酸化分解活性を評価した結果、ドーピングしない BiVO₄ よりも高活性を示した。これらの結果から、La のドーピングが BiVO₄ の酸化力向上に寄与したことが述べられている。 第 4 章「Quench treatment for band structure tuning」では、半導体のバンド構造が結晶の格子定数によって変化することから、バンド位置制御の手法として温度変化による結晶格子の収縮や膨張が有効である可能性が述べられており、本章では BiVO₄ に対する急冷の効果を調べている。第一原理計算を用いて BiVO₄ の結晶格子サイズを変化させた場合のバンド構造を計算し、格子を収縮させることでバンドギャップの狭窄が起こり、価電子帯位置が貴にシフトすることを見出している。すなわち、BiVO₄ を冷却して格子を収縮させることで、バンド位置が制御できることを理論から予想している。BiVO₄ を透明導電性電極基板にコートし、この電極を液体窒素中に投入して急冷させたのち、室温で直ちにその紫外・可視分光と光電子分光を評価した。この結果、第一原理計算で予想した結

果と同様に急冷処理によってバンドギャップが狭窄し、価電子帯の上端が貴にシフトした。急冷後の電極について、水の酸化反応の照射光波長依存性を評価した結果、急冷によって水の酸化反応を誘起できる光の波長が長波長側にシフトすることも見出した。急冷によって格子が収縮したサンプルは、50 日間の常温常圧環境での保管で元の格子サイズの状態の緩和するため、恒久的なバンド制御には課題があることも述べられている。一方、圧力制御や、薄膜状にして基板との熱膨張率の違いにより結晶格子に制約をかける等、格子サイズを外的に制御できる機構を導入すれば、光応答波長を恒久的に制御できる可能性を述べている。

第 5 章「Philosophy Contribution」では、本論文の学術的貢献について論じている。第 3 章で見出したドーピングによる光触媒の酸化力の改善の手法は、従来の不純物ドーブとは異なる設計思想で、 BiVO_4 のみならず価電子帯が金属の s 軌道とアニオンの p 軌道で混成されている物質に対して広く有効である可能性が述べられている。また、第 4 章の急冷によるバンド位置の制御はこれまでに報告が無く、バンドエンジニアリングの新たな手法として利用できる可能性を述べている。また、第 2 章は産業的な貢献が大きく、 Fe(III) を担持した BiVO_4 が室内照明に多く含まれる緑色光によって気相有機物の分解活性を示す初めての光触媒の例であることが述べられている。

第 6 章「Summary」では、ナローギャップ半導体である BiVO_4 の光触媒活性を向上するための手法とその有用性について総括している。これらを要するに、表面修飾、ドーピング、急冷処理によってナローギャップ半導体光触媒の高活性化の新規な手法を示しており、本論文は博士（学術）の学位論文として十分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。