

京都大学	博士 (工学)	氏名	鈴木 肇
------	---------	----	------

論文題目	Design of novel semiconductor photocatalysts and cocatalysts toward efficient water splitting under visible light (高効率可視光水分解を目指した新規半導体光触媒および助触媒の設計)
------	---

(論文内容の要旨)

本論文は、可視光照射下において水を水素と酸素へ分解可能な高効率水分解系の構築を目的とし、新規半導体光触媒および助触媒の開発に取り組んだ研究の成果をまとめたものである。論文は9章で構成されている。

第1章では、二種のタングステン酸 H_2WO_4 および H_4WO_5 が可視光照射下において水を酸化して酸素を生成できる安定な光触媒材料であることを初めて見出し、これらを酸素生成系光触媒として用い、水素生成系光触媒と組み合わせることにより、可視光照射下における二段階励起型水分解を実証している。これらタングステン酸のうち H_2WO_4 は、高活性な可視光酸素生成用光触媒として知られる WO_3 よりもバンドギャップが狭いため、より長波長の可視光まで利用することができることを示し、この長波長吸収の主要因が伝導帯のバンド分散度の差による伝導帯下端レベルの低下にあることを第一原理計算の結果等から明らかにしている。

第2章では、7 価のレニウムイオン (Re^{7+}) を主構成元素とする酸化物半導体が光触媒として機能することを初めて見出している。単純な酸化レニウムが水溶液中で容易に溶解するのに対し、複合型の M_3ReO_8 ($M = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb$) は安定であり、500–550 nm までの可視光を吸収して水から酸素を生成することを示している。電気化学測定および第一原理計算の結果から、主に Re 5d 軌道が伝導帯下端を形成することにより、可視光吸収が発現していることを明らかにしている。

第3章では、新規可視光応答型光触媒として、 Pb および Bi を構成元素として含む一連のオキシハライドを探索し、シレン構造を有する $PbBiO_2X$ ($X = Cl, Br, I$) が可視光吸収とともに水分解に適したバンド位置を有することを見出している。 Pb を含まない類似化合物 $SrBiO_2Cl$ 、 $BaBiO_2Cl$ との各種物性比較および第一原理計算の結果から、 $PbBiO_2X$ 化合物では Pb 6s 軌道と O 2p 軌道の混成によって価電子帯上端位置が引き上げられていることが示され、これまで不活性として見なされてきた Pb 6s 軌道の電子がバンド形成に重要な役割を果たしていることを明らかにしている。

第4章では、第3章で見出した $PbBiO_2X$ と層構造の積層パターンが異なる層状オキシハライド $PbBi_3O_4X_3$ ($X = Cl, Br$) を合成し、リートベルト解析によって $PbBi_3O_4X_3$ の構造を新たに決定している。この構造を元に行った第一原理計算の結果から酸化物層とハロゲン層のスタッキングのパターンの違いや構成カチオンの比率が、価電子帯のバンド構造や光触媒活性に大きく影響を与えることを明らかにしている。

第5章では、カチオン交換能を有する層状金属酸化物の一種である $KCa_2Nb_3O_{10}$

を基本物質とし、層の剥離による再構築や担持助触媒の最適化を通じて酸素生成活性の向上を図り、 IO_3^-/I^- もしくは $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ をレドックス対として用いる紫外光二段階水分解システムの構築を検討している。このような層状化合物光触媒を二段階励起型水分解系に用いる場合には、組み合わせるレドックスに応じた構造設計および助触媒修飾が重要であることを明らかにし、適切に設計した化合物を用いることで定常的かつ高効率な二段階水分解反応が進行することを実証している。

第6章では、 $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$ など層状化合物に窒素をドーピングすることによる可視光応答化を試み、 Rb 過剰で窒化反応を行うと不純物の生成が抑制され活性が向上することを見出している。さらに層間のカチオン交換能を活かして層間にPtナノ粒子を選択的に担持すると、 I_3^- などアニオン性のレドックスは層間には侵入できずこれらの再還元が抑制され、層間水和水またはプロトンが選択的に還元されることで定常的な可視光 H_2 生成が進行することを実証している。

第7章では、Nb系層状金属酸化物 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ への窒素ドーピングによる可視光応答化に取り組んでいる。Nb系酸化物に NH_3 気流中の高温処理による窒素ドーピングを行うと、 NH_3 が解離して生じる H_2 によって Nb^{5+} 種の還元が起これり光触媒活性が大幅に低下するという課題に対し、 KCl フラックス存在下で NH_3 処理を行うことにより、この Nb^{5+} 種の還元が抑制されて高い可視光活性を有するNドーピング型Nb系層状金属酸化物が合成できることを見出している。さらに KCl フラックスを用いることで、層間 K^+ の減少も抑制されるため、可視光照射下において従来の試料に比べて酸素および水素生成活性を3~4倍向上させることに成功している。

第8章では、 IO_3^-/I^- をレドックスに用いた二段階水分解系でしばしば律速となる、酸素生成用光触媒上における IO_3^- の還元の高い触媒活性を示す新規Ru種助触媒の開発に取り組んでいる。 RuCl_3 水溶液中でのイオン吸着という極めてシンプルな手法によって生成する酸化ルテニウム水合物($\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)種が、従来の RuO_2 助触媒よりも IO_3^- の還元に対して高い触媒活性を示し、 WO_3 光触媒上における酸素生成速度を劇的に向上させることを見出すとともに、非加熱の担持法であることから、熱的に不安定な各種の光触媒材料の活性向上に有効な手段であることを明らかにしている。

第9章では、アークプラズマ蒸着(APD)法を用いた助触媒担持法の開発に取り組んでいる。 TiO_2 や TaON 光触媒にAPD法を用いてPt助触媒を担持したところ、高分散でサイズの均一なPt種助触媒の担持に成功している。得られた試料は犠牲還元剤存在下で高い水素生成速度を示し、従来の含浸法や光析出法によって調製した試料よりも高い活性を示している。

