

## 審査の結果の要旨

氏名 李 允玟

本論文は、水の光分解を目的としたTaまたはGeを含む光触媒の改良および開発を行った結果について記述されている。本論文は英文で書かれ、全8章から構成されている。

第1章では、水分解を目的とした不均一系光触媒の開発に関する背景および現状について述べている。

第2章では、ソフト溶液プロセスを用い、金属Ta基板上でNaおよびTaを含む複合酸化物薄膜を合成した結果について述べている。低温( $\leq 473$  K)で金属Ta基板をNaOH水溶液中で陽極酸化することにより、結晶化した単相の $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ または $\text{NaTaO}_3$ 薄膜が合成可能なことを明らかにしている。調製した薄膜の形態、膜厚および相は反応条件を変化させることにより制御できることが示されている。また、実験結果に基づいて $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ または $\text{NaTaO}_3$ 薄膜の形成メカニズムを提案している。

第3章では、水熱合成法により水分解において高活性を示す $\text{NaTaO}_3$ 粉末の合成を行った結果について述べている。373–473 Kの低い温度で高濃度のNaOH水溶液と $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 粉末を反応させることにより単相の $\text{NaTaO}_3$ 粉末を合成している。水熱合成法により調製した $\text{NaTaO}_3$ 粉末は結晶径が小さく、大きな比表面積をもち、また高い結晶性を有するため、紫外光照射下で高い光触媒活性( $\text{H}_2$  生成活性:  $8.0 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $\text{O}_2$  生成活性:  $4.1 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ )が得られたと述べている。

第4章では、10 MPaの高圧アンモニア処理により可視光応答性光触媒 $\text{Ta}_3\text{N}_5$ の水素生成活性が向上することを述べている。823 Kで高圧アンモニア処理を行うことにより可視光照射下( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )で $\text{Ta}_3\text{N}_5$ の水素生成活性が処理前の試料に比べ約5倍向上している。また、処理条件と水素生成活性の相関について考察し、高活性の光触媒を得るための指針を示している。

第5章では、高圧アンモニア処理により水の全分解において $\text{Ge}_3\text{N}_4$ の光触媒活性が向上することについて述べている。823 Kで20 MPa以上の高圧アンモニア処理により $\text{Ge}_3\text{N}_4$ の光触媒活性は処理前の試料に比べ約4倍向上している。このような活性の向上は高圧処理により光触媒反応において再結合中心として働き、活性を低下させる原因となる窒素欠陥が減少したためであると結論されている。これらの結果から高圧アンモニア処理は高活性の光触媒を得るための有効な手法の一つであると述べている。

第6章では、 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ が可視光照射下で水を完全分解する安定な光触媒であることを見出した結果について述べている。リートベルト解析および最大エントロピー法により最適化された $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ の構造はウルツ鋼型構造 (空間群:  $P6_3mc$ )を有しており、酸素が窒素に置き換えられた置換型固溶体で

あることを明らかにしている。また、DFT計算により得られた $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ のバンド構造から価電子帯を構成するZn3dとN2p+O2p軌道間の反発により価電子帯が広がったためバンドギャップが縮小し、 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ に可視光応答性が現れることを示している。この材料に助触媒として酸化ルテニウムを担持すると、可視光照射下で水が量論比通りに水素と酸素に完全分解されることを見出している。

第7章では、第6章で開発した可視光応答性光触媒 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ を改良し、高活性化を図った結果について述べている。 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ の窒化条件を検討することにより得られた最適条件で調製した触媒はZn欠陥が少なく結晶性が高いため、高い水分解活性を示すことを見出している。一連の助触媒の検討を行い、ロジウムとクロムの複合酸化物( $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ )が水分解において最も有効な助触媒であったと結論している。 $\text{Rh}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (3.0 wt% Rh, 0.2 wt% Cr)を担持した $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ 触媒を用いて420 nmで0.20%の量子収率が得られたことを述べている。

第8章では、本研究で得られた結果を総括している。

以上のように本論文では、水分解を目的としたTaまたはGeを含む光触媒の改良および開発を行った成果について述べている。Taを含む光触媒の合成法を改良することにより水分解において高活性を示す光触媒を調製し、その特性評価から光触媒の高活性化を図る上で重要な学術的知見を得ている。TaまたはGeを含む窒化物光触媒において活性を低下させる原因である窒素欠陥を減らし、高活性化を図る有効な新規手法、高圧アンモニア処理を提案している。また、新規光触媒 $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ を開発および改良することにより、可視光を有効に利用できるエネルギー変換材料を見出している。本論文に述べられている研究成果は、触媒反応工学上重要であるばかりでなく、材料化学、エネルギー関連技術上も有意義な成果であると評価される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。