

## 論文内容の要旨

論文題目           チタン系酸化物およびタンタル系オキシナイトライドを用いる水分解  
光触媒システムの構築

氏名                東 正信

本論文は、水の完全分解反応を指向した新規酸化物光触媒の開発および非酸化物系光触媒を用いた 2 段階水分解システムの構築を行った結果について記述している。本論文は全 6 章で構成されている。

第 1 章では、研究の目的、原理および論文の構成について述べている。

第 2 章では、パイロクロア構造を有するチタン系複合酸化物、 $R_2Ti_2O_7$  ( $R=Y, Eu\sim Lu$ ) を合成し、光触媒活性を検討したことについて述べている。Tb を除く全ての複合酸化物において水の分解反応が進行し、パイロクロア構造を有する材料で初めての例である。 $R_2Ti_2O_7$  を錯体重合法で合成する際、イオン半径の小さい  $R=Y, Dy\sim Lu$  の場合において焼成温度が  $900^\circ C$  以上で  $TiO_2$  ルチルの不純物が確認された。この  $TiO_2$  ルチルの生成を抑制するために R を 5% (Lu は 7%) 量論比より過剰に添加して合成した結果、 $TiO_2$  ルチルの生成は抑制された。また、R を過剰に添加することで粒径が小さくなることも分かった。R 過剰で合成した  $R_2Ti_2O_7$  の光触媒活性は、量論比で合成した  $R_2Ti_2O_7$  より向上した。この理由は、不純物である  $TiO_2$  ルチルの生成を抑制したことと、粒子が小さくなったことと結論した。一方、量論比で合成した際、不純物の  $TiO_2$  ルチルが生成しない  $Gd_2Ti_2O_7$  においても、Gd を 5% 過剰にして合成すると光触媒活性は向上した。これは、量論比で合成した  $Gd_2Ti_2O_7$  の表面は平滑なのに対し、Gd 過剰で合成した  $Gd_2Ti_2O_7$  は細孔構造を有していたためであることが分かった。

第 3 章では、 $R_3MO_7$  ( $R=Y, Gd, La; M=Nb, Ta$ ) を錯体重合法で合成し、光触媒活性と結晶構造の関係について検討したことについて述べている。Nb、Ta 系ともに R が Y、Gd、La とイオン半径が大きくなるにつれ、結晶構造はフルオライト構造、パイロクロア構造、ウェベライト構造と変化することを確認した。また  $La_3TaO_7$ 、 $La_3NbO_7$  はそれぞれ、 $1050^\circ C$ 、 $1000^\circ C$  で相転移することを見出し、高温相はウェベライト構造に、低温相はパイロクロア構造に帰属された。これらの光触媒活性を検討した結果、ウェベライト構造を有する  $La_3TaO_7$ 、 $La_3NbO_7$  が活性を示した。光触媒活性を示す結晶構造の特徴は、伝導帯を形成する金属 M と価電子帯を形成する酸素 O からなる八面体  $MO_6$  が頂点を共有して連なっていることである。同じ構成元素、同じ組成を有するが光触媒活性を示さないパイロクロア構造の  $La_3TaO_7$ 、 $La_3NbO_7$  は、 $MO_6$  と  $LaO_6$  が交互に連なっており、他の光触媒活性を示さない材料も、 $MO_6$  が連なっていなかった。 $MO_6$  が

連なっていることにより電荷の移動が効率良く進行すると考えられる。このように、光触媒活性を示す条件の1つとして、 $\text{MO}_6$ が連なっていることと結論した。

第4章では、オキシナイトライド  $\text{ATaO}_2\text{N}$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) を合成し、ヨウ素レドックス系2段階水分解システムの水素生成系へ適用した結果が述べられている。Pt を担持した  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  および  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  は、ヨウ化物イオン ( $\text{I}^-$ ) が存在する水溶液中から、可視光を照射することで水素を生成することが分かった。これらを  $5 \text{ mM-NaI}$  水溶液中で、酸素生成系光触媒である  $\text{Pt-WO}_3$  と組み合わせることで、水素および酸素が化学量論比で生成したことから、2段階励起によって水の可視光全分解反応が進行したと結論している。この際、 $\text{BaTaO}_2\text{N}$  (吸収端:  $660 \text{ nm}$ ) の水素生成反応に寄与していることを明らかにし、 $600 \text{ nm}$  以上の光を利用して水を完全分解できることが示されている。

第5章では、 $\text{TaON}$  を表面修飾し、ヨウ素レドックス系2段階水分解システムのオキシナイトライド型光触媒のみで構築した結果について述べている。 $\text{TaON}$  に  $\text{RuO}_2$  や  $\text{IrO}_2$  を担持することで、電子と正孔の反応選択性を変え、電子受容体である  $\text{IO}_3^-$  存在下で酸素を生成することが可能となった。そして、ヨウ素レドックス系2段階水分解システムの水素生成系に  $\text{Pt-TaON}$  を、酸素生成系に  $\text{RuO}_2\text{-TaON}$  を利用することで、可視光水分解反応が進行した。このように  $d^0$  型オキシナイトライドのみによる、水の完全分解は初めての例である。これにより、 $\text{Ta}_3\text{N}_5$ 、 $\text{LaTiO}_2\text{N}$  といった、他の  $d^0$  型オキシナイトライドを酸素性生成系に利用することで、さらなる長波長側の光を利用して水を分解できる可能性が示された。