

審査の結果の要旨

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、 $R_2Ti_2O_7$ ($R=Y, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) が紫外光照射により水を水素と酸素に完全分解できる光触媒として機能することについて述べている。これら複合酸化物を錯体重合法で合成する際、 R を Ti に対して 5% 過剰に添加することで起こる活性の向上は、 Y 、 $Dy \sim Lu$ に関しては、 TiO_2 (ルチル) の生成の抑制と結晶成長の抑制、 Gd に関しては、細孔構造による表面積の増加によると結論している。

第 3 章では、 R_3MO_7 ($R=Y, Gd, La; M=Nb, Ta$) の光触媒活性と結晶構造の関係について述べている。これらの複合酸化物は錯体重合法により合成されたが、ウェベライト構造を有する La_3TaO_7 、 La_3NbO_7 が水の完全分解に対する光触媒活性を有することを明らかにしている。これら活性を示した光触媒の結晶構造は、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 が頂点共有で連続して連なっており、生成した電子と正孔が表面へ移動しやすいため、活性を示したと結論している。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明らかにし、X 線粉末回折法およびラマン分光法を用いて、低温相はパイロクロア構造、高温相はウェベライト構造であると結論している。

第 4 章では、オキシナイトライド $ATaO_2N$ ($A=Ca, Sr, Ba$) を、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について述べている。 Pt を担持した $CaTaO_2N$ および $BaTaO_2N$ は、ヨウ化物イオン (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を明らかにしている。これらを $5 \text{ mM} \cdot NaI$ 水溶液中で酸素生成系光触媒である $Pt \cdot WO_3$ 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、 $BaTaO_2N$ (吸収端: 660 nm) の水素生成反応に寄与していることを明らかにし、 600 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、 $TaON$ 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。 RuO_2 または IrO_2 を担持した TaON は、ヨウ素酸イオン (IO_3^-) を電子受容体とする酸素生成活性を示し、これは、 TaON を表面修飾することで、生成した電子と正孔の反応選択性を変えたためと結論している。さらに、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 Pt-TaON 、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することを示している。これは d^0 型の電子状態をもつ遷移金属 (オキシ) ナイトライドのみを用いた完全分解の初めての例であり、今後、他の (オキシ) ナイトライドを利用することで、更なる長波長側の光を利用して水を分解できる可能性を示している。

第 6 章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展望を述べている。

以上のように本論文では、水の完全分解反応を目的とした新規酸化物光触媒の開発およびオキシナイトライドを用いた 2 段階水分解システムの構築を行った成果について述べている。新規な光触媒である $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{Y, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$)、 R_3MO_7 ($\text{R}=\text{Y, Gd, La}$; $\text{M}=\text{Nb, Ta}$) を合成し、光触媒活性と結晶構造との関係を検討することで、触媒設計に関する有用な指針を与えている。また、触媒を表面修飾することで電子と正孔の反応選択性を換え、遷移金属オキシナイトライドによる水の完全分解を初めて達成している。本論文に述べられている研究成果は、エネルギー変換型光触媒化学の領域において重要であるばかりでなく、材料化学、化学システム工学への貢献は大きいものと認定される。

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。