

## 審査の結果の要旨

氏名 酒井 裕香

近年、窒素ドープ酸化チタンに関する報告が相次いでなされ、大変注目を浴びた。それまでの可視光応答型光触媒とは異なり、化学的に安定で再現性が高くかつ確かに可視光応答性がある光触媒であることから応用化が進められ、最近では市販品としてもいくつか出されるに至っている。窒素ドープ酸化チタンに関する研究は、当初、光誘起酸化分解に関する報告を主としており、可視光応答の起源については、研究グループにより見解が異なっていた。また、光誘起親水化特性に関する報告は進められていなかった。

本研究は、酸化チタンに窒素をはじめ種々のアニオンをドープすることによりバンド構造を制御し、より高感度で新規な可視光応答型光触媒の創製および、さらなる高活性化に向けた設計指針について提案することを目的としている。アニオンドープには、窒素、炭素、硫黄を選択し、ドープの種類と濃度、およびバンド構造、光触媒活性の相関についての検討により、可視光下でより高感度な光触媒を作製し、さらに高感度な可視光応答型光触媒の設計指針について提案している。

本論文は以下の6章から構成されている。

第1章は、本研究の背景および目的について述べている。

第2章では、ドープ濃度の異なる窒素ドープ酸化チタンを作製し、それぞれのバンド構造と光触媒活性の相関について光誘起酸化分解および光誘起親水化の両面から検討している。機器分析および第一原理計算の結果から、作製した窒素ドープ酸化チタンはすべて酸素サイトを窒素が置換しており、窒素ドープ濃度によりバンド構造が異なることが確認されている。また、光触媒活性評価から、可視光下は紫外光下と比較し、酸化力、親水化速度とも劣っていたことから、紫外光と可視光では励起準位が異なると示唆している。さらに、光電気化学および電気化学評価による、窒素ドープ酸化チタンの生成メカニズムについての検討から、窒素がドープされると同時に酸素欠陥が増加していることが確認されたが、光吸収および酸化力の観点から、N2p由来の準位が可視光応答性の起源となることを明らかにしている。

第3章では、有望な可視光応答材料の探索のため、窒素以外のアニオン種として炭素をドープした酸化チタンを作製し、その可視光応答性について評価している。作製した試料は全て酸素サイトの炭素置換がなされており、バンド構造については、炭素ドープによる僅かな狭窄とC2p軌道由来の孤立準位の形成が確認された。2-プロパノールの気相分解および親水

化速度から、紫外光下は可視光下より優れていることから、窒素ドーブと同様に、励起準位が異なると述べている。また、C2p 孤立準位はN2p と比較し、高エネルギー側に存在しており、ここからの励起により生じる正孔は窒素の場合に比べ酸化力が弱いため、可視光応答性が劣ったものと考察している。

第4章では、窒素ドーブ酸化チタンを上回る可視光応答材料探索のため、硫黄ドーブ酸化チタンに着目し、ドーブ濃度によりバンド状態を調節することで、可視光応答性の高い光触媒の作製を試みている。作製した硫黄ドーブ酸化チタンはいずれも酸素サイトを硫黄が置換しており、そのバンド構造は、ノンドーブ酸化チタンと比較し僅かなバンドの狭窄と価電子帯上方に2つのS3p 軌道由来の孤立準位が形成すると確認している。ドーブ濃度の低い領域では、より高エネルギー側のS3p 準位は形成されていないため、ドーブ濃度は低いほど量子効率が高くなり、ドーブ濃度が高まるのに伴いS3p 準位が高エネルギー側に大きく広がり、量子効率が低下すると検討している。また、可視光下での光誘起親水化活性についても本研究で初めて確認している。

第5章では、単一種でのアニオンドーブ酸化チタンに関する検討から、可視光下でより高活性な光触媒を得ることおよび可視光で高活性な新規光触媒の設計指針を提案することを目的としている。具体的には、アニオンp 軌道とO2p 軌道の混成を目指し、エネルギー的に準位の近い窒素と硫黄の共ドーブ酸化チタンの作製を試みている。可視光及び蛍光灯照射下における親水化特性および光電気化学評価にて、窒素ドーブ、硫黄ドーブおよびノンドーブ酸化チタンとの比較評価をしている。その結果、共ドーブ酸化チタンが最も光触媒活性が高くなることから、共ドーブの有効性が示された。孤立しているN2p とS3p からなる準位が混成されたため、移動度が向上し、活性が向上したものと結論づけている。

第6章は、本研究の総括と今後の展望について述べられている。

以上、本論文では、窒素、炭素、硫黄ドーブ酸化チタンを作製し、可視光応答性に関する新たな知見を得ることにより、さらに高活性な可視光応答型光触媒の創製に向け、本研究で初めて窒素・硫黄共ドーブ酸化チタンの作製が試みられた。共ドーブ酸化チタンは単一種のアニオンドーブ酸化チタンと同様に、可視光応答性の起源は孤立した準位によるものであったが、S3p とN2p の混成により活性の向上が見られたと述べている。さらに高活性なアニオンドーブ酸化チタンの創製に向けた設計指針として、ドーパントによる準位と価電子帯の制御による、バンドギャップの狭窄を提案している。これらの結果および検討は、さらに高活性な可視光応答型光触媒の設計に向け有効であり、応用化の観点からも発展に寄与すると考えられる。

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。