

審査の結果の要旨

論文題目 Development and Kinetic Assessment of Photocatalysts for Water Splitting Reaction

(水分解反応を目的とした光触媒の開発及び光触媒作用の速度論的検討)

氏名 久富隆史

本論文は、可視光応答性オキシナイトライド光触媒の新規合成法、および調製法の改良、粉末光触媒による水の分解反応の速度論的解析について記述されている。本論文は英語で書かれており全部で7つの章から構成されている。

第1章では、本研究の意義、光触媒による水の分解反応の原理、光触媒反応の速度論的検討の事例、可視光応答性光触媒の開発方針、光触媒開発の現状と課題、一般的な実験手法が記載されている。

第2章では、新規な可視光応答性光触媒として $Zn_xTiO_yN_z$ を合成し、その物性と光触媒活性を議論している。 $Zn_xTiO_yN_z$ は Zn_2TiO_4 と同様のスピネル型構造を有し、Zn は六配位サイトと四配位サイトの両方を占有している。このうち、六配位サイトのZnがアンモニア気流中で優先的に揮発していることを明らかにしている。さらに、 $Zn_xTiO_yN_z$ が可視光照射下で水の分解反応に適したバンド構造を有することを見出している。詳細な分析結果と熱力学的な考察から $Zn_xTiO_yN_z$ の構造物性を解明した点や、 $Zn_xTiO_yN_z$ の可視光応答性光触媒としての機能性を見出している。

第3章では、結晶化した細孔壁を有するメソポーラス Ta_2O_5 と Ta_3N_5 の合成法とその光触媒活性について記述されている。非晶質の細孔壁をシリカ層で保護することで相転移の際の細孔構造の崩壊を抑制し、メソ多孔性を維持できることを見出している。合成されたメソポーラス Ta_3N_5 は、バルク状の Ta_3N_5 に比べ、可視光照射時のメタノール水溶液からの水素生成反応に高い光触媒活性を示すことを報告している。この理由として、 Ta_3N_5 が結晶質の細孔構造を有するために電荷が活性点に速やかに移動することを挙げており、結晶化したメソ多孔性非酸化物光触媒の有用性を主張している。

第4章では、 $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ 光触媒の水分解活性に助触媒担持量、光量、水素-重水素同位体、反応温度が与える影響を詳細に議論し、粉末光触媒上での水の分解反応の速度論的モデルを提案している。水分解速度は適量の助触媒を担持すると光量に比例するが、助触媒の担持量が少なくなるほど光量に対する反応次数が低下すること、水素-重水素同位体効果や見かけの活性化エネルギー

一が電気化学的な水の分解反応に比べて小さいことなどを見出している。詳細な考察と反応モデルから、一連の実験結果は光触媒中に存在する光励起キャリアの濃度によって説明できることを結論している。さらに、反応モデルに基づき、太陽光に相当するような光強度では、光励起された正孔の酸素生成反応と再結合反応に対する反応選択性が水分解活性に影響していると結論し、光触媒開発において酸素生成過程の促進が重要であることを提言している。

第5章では、 $\text{Rh}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ 助触媒を担持した $\text{Zn:Ga}_2\text{O}_3$ 光触媒を用い、水の完全分解反応の同位体効果と活性化エネルギーを検討している。優れた量子効率で水を分解できる光触媒を用いた場合でも、光励起キャリアの再結合反応のために反応に利用できるキャリアの数が制限されるため、水の分解反応の同位体効果や見かけの活性化エネルギーが小さくなると考察している。さらに、多くの光触媒について、光触媒活性を向上させるにはキャリアの再結合を抑制することが重要であると結論している。

第6章では、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ の物性や光触媒特性に出発材料が与える影響を検討し、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ の光触媒活性が Ga_2O_3 の比表面積に敏感であることを見出している。 GaN ドメインの生成を抑制することが活性向上につながるこの予想から、 Ga_2O_3 を ZnO で修飾する、前駆体中に過剰量の ZnO を加えるなどの工夫を試み、従来法よりも高活性な $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ を得ることに成功している。このことは、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ のバルク物性に改善の余地があることを示すものである。

第7章では、第2章から第6章までの研究成果を簡潔にまとめるとともに、今後の光触媒開発の課題や展望が述べられている。

以上のように、本論文は可視光照射下での水の完全分解を目的とした光触媒の開発について述べられており、新規可視光応答性オキシナイトライドの合成、(オキシ) ナイトライド光触媒の調製法と光触媒活性の改良、粉末光触媒上で水の分解反応における光触媒作用の速度論的解析において、十分な成果を報告している。一連の研究成果は太陽エネルギー変換システムの構築という社会的要求の高い研究分野に重要な知見を与え、進展を促すものである。さらに、複雑な挙動を示す光触媒作用を体系的に評価する手法を提示したという点で、化学システム工学的アプローチの普及にも大いに貢献すると認定される。

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。