

論文内容の要旨

氏名 宮崎裕司
 学位の種類 博士(工学)
 学位記番号 工第179号
 学位授与の日付 平成22年3月23日
 学位授与の要件 学位規程第4条第1項該当
 学位論文題目 金属酸化物/炭素クラスター複合体系新規可視光応答型光触媒の開発

論文審査委員 (主査) 教授 伊藤 征司郎
 (副主査) 教授 藤原 尚
 (副主査) 教授 多田 弘明

本論文は、水の完全分解を可能とする可視光応答型光触媒の構築を目的に、金属酸化物/炭素クラスター複合体の構築についての検討結果を5章に分けて論述したものである。ここで、申請者は、光励起中心を1種類の酸化物に限定する基本戦略のもとに、炭素クラスターの含有量を増大させる手法、高い可視光励起能と多電子酸化能を発現させる手法、高い可視光励起能と酸化還元ポテンシャルを発現させる手法、光励起中心として絶縁体である Al_2O_3 を採用する手法を用いた5種の複合体を構築し、可視光照射下における光触媒活性についての評価を行っている。

第1章では、電荷分離を担う炭素クラスター含有量の多い複合体の調製を目的として、金属の原子価が5価であるタンタルアルコキシドと有機ジオールとの反応によって合成した前駆体を焼成し、得られた Ta_2O_5 /炭素クラスター複合体の光触媒活性を検討した結果を論述している。タンタルエトキシドとヒドロキノンとの反応により合成したハイブリッドポリマーをAr雰囲気下で焼成することで、炭素クラスターマトリックス中に Ta_2O_5 が均一に分散した、比較的炭素の含有量の多い Ta_2O_5 /炭素クラスター複合体が得られている(表1)。また、ESRスペクトルの測定結果より、得られた複合体は可視光応答性ならびに酸化還元能を有し、その電子移動過程は Ta_2O_5 から炭素クラスターへの電子移動であることを明らかにした。さらに、この複合体の光触媒活性を評価するためにメチレンブルーの光還元反応を行った結果、可視光照射下でのみメチレンブルーの濃度減少が認められ、本複合体は可視光応答型光触媒として機能することを見出し、光励起中心を1種類に限定した系においても、炭素クラスターの含有量を増大させることで、可視光応答型光触媒を構築できることを明らかにした。

Table 1 Elemental analyses of the calcined materials

Materials	Ta(%)	C(%)	H(%)	Ta C
Ic-500	52.45	28.50	2.07	1.818
Ic-600	51.60	25.67	1.05	1.837
Ic-700	53.13	25.79	0.83	1.731

第2章では、ニオブ-フェニレンハイブリッドポリマーと Nb_2O_5 ヒドロゾル/可溶性デンプン分散体を前駆体に用いた Nb_2O_5 /炭素クラスター複合体の構築を行い、電荷分離の要となる炭素クラスターの形成条件ならびに金属酸化物半導体と炭素クラスター含有比が光触媒活性に及ぼす影響について検討した結果を論述している。ニオブ-フェニレンハイブリッドポリマーもしくは Nb_2O_5 ヒドロゾル/可溶性デンプン分散体をAr雰囲気下で焼成することで、炭素クラスターマトリックス中にナノサイズの Nb_2O_5 微粒子が均一に分散した Nb_2O_5 /炭素クラスター複合体が得られている。複合体のESRスペクトル測定を行った結果、 Nb_2O_5 ヒドロゾル/可溶性デンプン分散体から得られた複合体はハイブリッドポリマー系に比べて高い電荷分離能を示し、可溶性デンプンを有機マトリックスとして用いる手法が電荷分離効率の高い炭素クラスターの生成に有効であるとともに、炭素含有比が比較的高い方が効果的な電荷分離を誘発することを明らかにしている。さらに、メチレンブルーの可視光還元分解反応の結果より、最も高い電荷分離能を示した可溶性デンプン系の600℃焼成系複合体は可視光応答型光触媒として機能することを見出すとともに(図1)、その光触媒活性は第1章の Ta_2O_5 系複合体よりも高く、炭素クラスターの含有量を増大させることで複合体の可視光励起能と光触媒活性が向上することを明らかにしている。

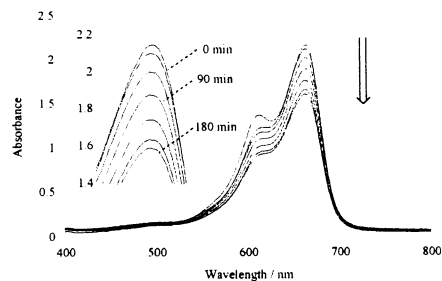


Fig. 1 UV-VIS spectra of methylene blue in the presence of III₂C-600

第3章では、Ce(CH₃COO)₃/可溶性デンプン分散体の焼成によるCeO₂/炭素クラスター複合体の調製法ならびにその可視光応答性について検討した結果を論述している。Ce(CH₃COO)₃/可溶性デンプン分散体をAr雰囲気下で焼成することで、炭素クラスターマトリックス中にナノサイズのCeO₂粒子が均一に分散したCeO₂/炭素クラスター複合体が得られている。電荷分離能を評価するためにESRスペクトル測定を行った結果、CeO₂系複合体は、第2章のNb₂O₅系複合体より高い電荷分離能を有し、460 nm以上の可視光によってメチレンブルーを還元分解することを見出すとともに、可溶性デンプンマトリックス中において金属化合物から酸化物を形成させる手法によって、可視光励起能の高い光励起中心を構築できることを明らかにしている(表2)。さらに、AgNO₃水溶液の可視光分解反応の結果から、この複合体は水の酸化分解に必要な多電子酸化能を有しており、CeO₂の導入が複合体の酸化機能の向上に有効であることを見出している。

Table 2 The reduction activities (ra) of calcined materials IVc's and CeO₂

Materials	Reduction activity(ra) ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Ce : C
IVc-400	2.78	1 : 29
IVc-500	3.07	1 : 27
IVc-600	2.61	1 : 33
IVc-700	1.98	1 : 31
CeO ₂	—	—

第4章では、Y(CH₃COO)₃/可溶性デンプン分散体の焼成によるY₂O₃/炭素クラスター複合体の構築、ならびに複合体表面にCeO₂を助触媒として担持した複合体の開発について検討した結果を論述している。Y(CH₃COO)₃/可溶性デンプン分散体をAr雰囲気下で焼成することで、炭素クラスターマトリックス中にナノサイズのY₂O₃が分散した複合体が得られている。また、メチレンブルーの光還元反応の結果より、得られた複合体の光触媒活性は第3章で最も高い活性を示したCeO₂系複合体よりも約2.3倍高く、バンドギャップの大きな酸化物を導入することで、可視光応答性に伴うバンドギャップの縮小に対しても、高い酸化還元ポテンシャルを維持した複合体が得られることを明らか

にしている。さらに、表面上にCeO₂を担持した複合体を用いてAgNO₃水溶液の可視光分解反応を行った結果、CeO₂を担持した系は担持していない系と比較して酸素の生成量が増大することを見出すとともに(表3)、白金を担持したPt/CeO₂/Y₂O₃複合体は、可視光照射により、水を水素と酸素に完全分解することを明らかにしている。

Table 3 Amounts of O₂ and Ag

Materials	O ₂ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Ag ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	O ₂ : Ag
V1c400-1	24.3	155.3	1 : 6.4
V1c400-5	23.9	129.8	1 : 5.4
V1c400-10	23.9	138.6	1 : 5.8
V ₂ c-600	15.7	68.5	1 : 4.4

第5章では、Al(C₂O₄)₃が可溶性デンプンならびにフェノール樹脂に分散した前駆体に用いて、Al₂O₃/炭素クラスター複合体の構築を行い、絶縁体であるAl₂O₃ (B. G. = 9.0 eV)を導入した複合体の可視光応答性について検討した結果を論述している。Al(C₂O₄)₃/可溶性デンプン分散体ならびにフェノール樹脂分散体をAr雰囲気下で焼成することで、炭素クラスターマトリックス中にナノサイズのAl₂O₃が分散したAl₂O₃/炭素クラスター複合体が得られている。複合体のESRスペクトル測定の結果、フェノール樹脂焼成系はデンプン焼成系の約1.5倍のスピン量を有し、フェノール樹脂を焼成することで、電荷分離能の高い炭素クラスターが形成することを明らかにしている。さらに、得られた複合体の光触媒活性を評価するために、メチレンブルーの光還元反応を行った結果、可視光によってメチレンブルーを還元分解することを見出し、絶縁体であるAl₂O₃を導入した系において可視光応答性を発現させることに成功している。さらに、フェノール樹脂焼成系複合体の光触媒活性は、デンプン焼成系で最も高い活性を示した500度焼成系複合体よりも2倍以上高く、炭素クラスターの含有量が少なくても、電荷分離効率の高い炭素クラスターを形成させることで光触媒活性が高くなることを明らかにした。また、表面に白金を担持したフェノール樹脂焼成系複合体を用いて、可視光照射下における水の分解反応について検討した結果、水を生成モル比2.1 : 1で水素と酸素に分解し(表4)、極度にバンドギャップの大きい絶縁体を導入した系においても、水の分解が可能な可視光応答型光触媒を構築できることを明らかにしている。

Table 4 Amount of H₂ and O₂

Materials	H ₂ (nmol)	O ₂ (nmol)	mol ratio H ₂ : O ₂
Pt/VIIIc-500	15.2	7.27	2.1 : 1
Pt/VIIc-500	—	—	—
VIIIc-500	—	—	—
VIIc-500	—	—	—

以上、第1~5章に論述した結果より、光励起中心を1種類に限定した酸化物/炭素クラスター複合体においても、電荷分離能の高い炭素クラスターを多量に保持させるとともに酸化還元ポテンシャルを確保することによって、可視光照射により水を水素と酸素に分解する光触媒を構築可能であることを明らかにしている。

論文審査結果の要旨

本論文は、水の完全分解を可能とする可視光応答型光触媒の構築を目的に、金属酸化物/炭素クラスター複合体の構築についての検討結果を5章に分けて論述したものである。ここで、申請者は、光励起中心を1種類の酸化物に限定する基本戦略のもとに、炭素クラスターの含有量を増大させる手法、高い可視光励起能と多電子酸化能を発現させる手法、高い可視光励起能と酸化還元ポテンシャルを発現させる手法、光励起中心として絶縁体である Al_2O_3 を採用する手法を用いた5種の複合体を構築し、可視光照射下における光触媒活性についての評価を行っている。

第1章では、電荷分離能を担う炭素クラスター含有量の多い複合体の調製を目的として、金属の原子価が5価であるタンタルアルコキッドと有機ジオールとの反応によって得られた前駆体を焼成し、得られた Ta_2O_5 /炭素クラスター複合体の光触媒活性を検討した結果を論述している。タンタルエトキシドとヒドロキノンの反応により得られたハイブリッドポリマーを Ar 雰囲気下で焼成することで、比較的炭素の含有量の多い Ta_2O_5 /炭素クラスター複合体を得ている。また、この複合体は可視光応答型光触媒として機能することを見出し、光励起中心を1種類に限定した系においても、炭素クラスターの含有量を増大させることで、可視光応答型光触媒を構築できることを明らかにしている。このように、金属の原子価の大きな原料を用いると平易な手法によって、複合体の炭素含有量を増大させるとともに、光励起中心を1種類の酸化物に限定した場合においても可視光応答型光触媒の構築が可能となる事実は、学術的にも興味深い知見である。

第2章では、ニオブフェニレンハイブリッドポリマーと Nb_2O_5 ヒドロゾル/可溶性デンプン分散体を前駆体に用いた Nb_2O_5 /炭素クラスター複合体の構築を行い、電荷分離の要となる炭素クラスターの形成条件ならびに金属酸化物半導体と炭素クラスター含有比が光触媒活性に及ぼす影響について検討した結果を論述している。ニオブフェニレンハイブリッドポリマーもしくは Nb_2O_5 ヒドロゾル/可溶性デンプン分散体を Ar 雰囲気下で焼成することで、 Nb_2O_5 /炭素クラスター複合体を得ている。また、 Nb_2O_5 ヒドロゾル/可溶性デンプン分散体から得られた複合体はハイブリッドポリマー系に比べて高い電荷分離能を示し、可溶性デンプンを有機マトリックスとして用いる手法が電荷分離効率の高い炭素クラスターの生成に有効であるとともに、炭素含有比が比較的高い方が効果的な電荷分離を誘発することを明らかにしている。さらに、最も高い電荷分離能を示した可溶性デンプン系の $600^\circ C$ 焼成系複合体は可視光応答型光触媒として機能することを見出すとともに、その光触媒活性は第1章の Ta_2O_5 系複合体よりも高く、炭素クラスターの含有量を高くすることで複合体の可視光励起能と光触媒活性が向上することを明らかにしている。このように、炭素含有量の多い複合体を得る手法として、調製法が煩雑であるとともに空気中の水分に対する安定性が低いハイブリッドポリマーを前駆体に用いる方法から、酸化物ヒドロゾルを可溶性デンプンに分散させただけの前駆体を用いる方法に切り替えた申請者の材料設計に対する方法論は斬新であると考える。また、得られた複合体の光触媒活性が、第1章の Ta_2O_5 系複合体よりも向上しており、学術的、工業的にも興味深い知見である。

第3章では、 $Ce(CH_3COO)_3$ /可溶性デンプン分散体の焼成による CeO_2 /炭素クラスター複合体の調製法ならびにその可視光応答性について検討した結果を論述している。 $Ce(CH_3COO)_3$ /可溶性デンプン分散体を Ar 雰囲気下で焼成することで、 CeO_2 /炭素クラスター複合体を得ている。また、この複合体は、第2章の Nb_2O_5 系複合体より高い電荷分離能を有し、 460 nm 以上の可視光でも機能する光触媒であることを明らかにしている。さらに、可溶性デンプンマトリックス中において金属化合物から酸化物を形成させる手法によって、可視光励起能の高い光励起中心を構築できることも明らかにするとともに、多電子酸化能の発現にも成功している。

これらの結果は、可溶性デンプンのマトリックス中において金属化合物から酸化物を形成させる手法によって、酸化物粒子内部まで欠陥構造が導入され、可視光励起能が向上することを示しており、このような簡便な手法によって多電子酸化能を有する可視光応答型光触媒を構築できる事実は、学術的、工業的にも興味深い知見である。

第4章では、 $Y(CH_3COO)_3$ /可溶性デンプン分散体の焼成による Y_2O_3 /炭素クラスター複合体の構築、ならびに複合体表面に CeO_2 を助触媒として担持した複合体の開発について検討した結果を論述している。 $Y(CH_3COO)_3$ /可溶性デンプン分散体を Ar 雰囲気下で焼成することで、 Y_2O_3 /炭素クラスター複合体を得ている。また、この複合体の光触媒活性は第3章で最も高い活性を示した CeO_2 系複合体よりも約2.3倍高く、バンドギャップの大きな酸化物を導入することで、可視光応答化に伴うバンドギャップの縮小に対しても、高い酸化還元ポテンシャルを維持した複合体が得られることを明らかにしている。さらに、表面上に CeO_2 を担持した複合体は酸化活性が向上することを見出すとともに、白金を担持した $Pt/CeO_2/Y_2O_3$ 複合体は、可視光照射により、水を水素と酸素に完全分解することを明らかにしている。これらの結果は、本法によって、バンドギャップが大きな酸化物を導入した場合でも、十分な可視光励起能を確保できるとともに、 CeO_2 を担持することで複合体の酸化機能が容易に向上させることが可能であることを示している。また、本法によって、水の完全分解が可能な可視光応答型光触媒を構築することに成功していることは、学術的、工業的にも興味深い知見であるだけでなく、申請者が第1から第3章の検討結果より問題点を正しく抽出するとともに機能要素を組み立てて材料設計を行なっていることを示している。

第5章では、 $Al(C_2O_4)_3$ が可溶性デンプンならびにフェノール樹脂に分散した前駆体に用いて、 Al_2O_3 /炭素クラスター複合体の構築を行い、絶縁体である Al_2O_3 (B. G. = 9.0 eV)を導入した複合体の可視光応答性について検討した結果を論述している。 $Al(C_2O_4)_3$ /可溶性デンプン分散体ならびにフェノール樹脂分散体を Ar 雰囲気下で焼成することで、 Al_2O_3 /炭素クラスター複合体を得ている。また、この複合体が可視光応答型光触媒として機能することを見出し、絶縁体である Al_2O_3 を導入した系において可視光応答性を発現させることに成功している。さらに、フェノール樹脂焼成系複合体の光触媒活性は、デンプン焼成系で最も高い活性を示した $500^\circ C$ 焼成系複合体よりも2倍以上高く、炭素クラスターの含有量が少なくても、電荷分離効率の高い炭素クラスターを形成させることで光触媒活性が高くなることを明らかにしている。また、表面上に白金を担持したフェノール樹脂焼成系複合体は、水を水素と酸素に完全分解し、極度にバンドギャップの大きい絶縁体を導入した系においても、水の分解が可能な可視光応答型光触媒を構築できることを明らかにしている。この事実は、絶縁体が光触媒として機能することはないと言う従来の固定概念を覆すものであり、申請者の材料設計に対する方法論が極めて独創的であることを示すと同時に、学術的、工業的にも極めて興味深い知見である。

このように、光励起中心を1種類に限定した酸化物/炭素クラスター複合体においても、電荷分離能の高い炭素クラスターを多量に保持させるとともに酸化還元ポテンシャルを確保すると言う申請者の材料設計戦略は、可視光照射により水を水素と酸素に分解する光触媒の構築に対して、極めて優位であることが示された。

以上、本論文で述べられた知見は、多数の独創性と優れた結果を含み、学術的、工業的、実用的にも重要であり、博士(工学)を授与するのに十分価値あるものと判断した。