

論文内容の要旨

| | |
|-------------|--|
| 氏名 | 黒田 武利 |
| 学位の種類 | 博士(工学) |
| 学位記番号 | シ 第 13 号 |
| 学位授与の日付 | 平成 20 年 3 月 22 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規程第 4 条第 2 項該当 |
| 学位論文題目 | 有機-無機ハイブリッドポリマーの焼成による可視光応答性半導体-炭素クラスター複合体の構築に関する研究 |
| 論文審査委員 (主査) | 教授 杉 山 一 男 |
| (副主査) | 教授 井 原 辰 彦 |
| (副主査) | 教授 白 石 浩 平 |

20 世紀に急速に発展した科学技術は我々の生活水準を向上させたが、代償として化石燃料の大量消費による大気汚染、地球温暖化、資源の枯渇など解決すべき多くの負の遺産を残した。このエネルギーに関する課題を包括的に解決するためには、化石燃料に依存したエネルギー体制から脱却した次世代エネルギーシステムを新たに開発しなければならない。現在は、半導体光触媒を用いて水と太陽光から水素を製造するシステムの開発が注目されている。しかし、これまで公表された半導体光触媒は、紫外線にのみ応答し、かつ電荷分離効率が低いことから実用化に堪える光触媒ではない。

本論文では、可視光に反応して高効率にエネルギー変換し得る光機能性材料の開発研究を行っており、得られた結果を 6 章に分けて論述している。

第 1 章では、価電子数が+1~+8 と容易に変化し得るオスミウムを含む無機-有機交互ポリマーを 700℃で焼成して、ナノサイズ半導体(硫化オスミウム)が炭素クラスターマトリックスに均一に分散した硫化オスミウム-炭素クラスター複合体について研究している。本複合体の電子的物性を ESR スペクトルから評価した結果、欠陥部位を有する硫化オスミウムと炭素クラスターさらに金属オスミウムとの相乗効果によって複合体内で効果的な電荷分離を実現しており、その電荷分離能が可視光応答性を発現することを見出している。

第 2 章では、+2~+7 価の幅広い価電子数を取り、さらに酸化物が過酸化水素の分解触媒として用いられるマンガんに注目し、酸化マンガ-炭素クラスター複合体を構築している。本複合体も可視光励起によって電荷分離を誘発するとともに酸化還元活性を示すことから可視光応答性光触媒となり得ることを明らかにしている。

第 3 章では、欠陥準位の形成によってバンドギャップが縮小した後にも比較的高い酸化還元ポテンシャルを保持するためには、バンドギャップの大きな半導体を導入すればよいと考えられる。そこで、バンドギャップが 4.9 eV と大きい酸化イッテルビウムを導入した酸化イッテルビウム-炭素クラスター複合体を構築している。本複合体の電子物性を ESR 測定から評価した結果、フリーラジカルのスピン量はオスミウム系やマンガ-系複合体より著しく増大することが判明し、ワイドバンドギャップ半導体の導入が電荷分離機能の向上に有効なことを明らかにしている。

第4章では、酸化スカンジウム-酸化イットリウム-炭素クラスター複合体の構築について検討している。これは、バンド構造の異なる2種類の半導体と炭素クラスターを接合すると、植物の光合成系で見られるPSII-PSI 2段階励起に類似したZスキーム型2段階励起システムが形成され、高い電荷分離能と酸化還元活性を両立する半導体光触媒としての複合体が構築できると考えられることによる。本複合系で生じるスピンの量は、第1~第3章で検討したどの複合体よりも大きく、ワイドバンドギャップをもつ2種の半導体を導入することで電荷分離能が向上することを明らかにしている。また、複合体の電子移動過程を詳細に検討した結果、酸化スカンジウムで励起された電子が酸化イットリウムを介して炭素クラスター上へと至る2段階励起システムを形成して、固体系で2段階励起を生起している可能性を認めている。

第5章では、酸化ハフニウムゾル-デンブレン分散体の焼成による酸化ハフニウム-炭素クラスター複合体について研究している。即ち、光触媒が機能を発現するには安定な電荷分離状態の形成が重要であるため、電荷分離能を担っている炭素クラスターの含有率が電荷分離に大きな影響を与えられとされる。そこで前駆体の炭素含有率の向上を目的にデンブレンをポリマーマトリックスとする半導体光触媒を構築している。得られた複合体は炭素マトリックス中に酸化ハフニウム微粒子が凝集することなく均一に分散しており、ESR測定から評価したスピン量は酸化スカンジウム-酸化イットリウム-炭素クラスター複合体の約1000倍であることを見出している。また、光触媒能を評価した結果、可視光照射下でメチレンブルーの還元反応が進行したことから光還元活性を認めている。

第6章では、半導体内部にまで欠陥部位の導入することを目的に、 $[(n-C_4H_9)_4N]_2[W_6O_{19}]$ -エポキシ樹脂分散体を焼成して酸化タングステン-炭素クラスター複合体を構築している。本複合体を用いた場合、可視光照射下においてテトラシアノキノジメタン(TCNQ)を還元するとともに水を酸化分解して酸素を生成することを明らかにしている。

以上、本研究によって得られた半導体-炭素クラスター複合体群は、酸化物半導体中の欠陥準位に基づいて可視光励起能を発現し、半導体と炭素クラスターの協奏的效果によって、効率の良い電荷分離を実現している。これらの研究成果は新規な可視光に応答

する光触媒の開発において興味深い知見を与えている。

論文審査結果の要旨

20世紀の化石燃料に依存したエネルギー体制は、大気汚染や地球温暖化などの深刻な環境問題を引き起こしており、このエネルギー体制から脱却できる新しい技術の開発が急務となっている。本論文では、実用的なエネルギー源として水素を製造しうるシステムを開発する目的で可視光応答型光触媒に関する研究を行っている。即ち、オスミウム、マンガン、イットリウム、スカンジウムなど金属原子と芳香環からなる交互コポリマーを還元雰囲気下、700℃で焼成して、グラファイト様の炭素クラスターマトリックス内にナノサイズの半導体が均一に分散した可視光に応答する光触媒（金属酸化物-炭素クラスター複合体：オスミウムは硫化物）を得ている。また、デンブレンやエポキシ樹脂にナノサイズの酸化ハフニウム半導体の微粒子あるいはタングステンイソポリ酸を分散した前駆体から、酸化ハフニウム-炭素クラスター複合体あるいは酸化タングステン-炭素クラスター複合体を構築している。これら開発した可視光触媒である一連の複合体について、電荷分布の状態と機能の発現の機構を明らかにしている。

まず、価電子数を容易に変化し得るオスミウムやマンガンをマトリックス（炭素クラスター）導入すると、炭素クラスターへの電子移動を効果的に誘発し、電荷分離状態を安定化するため酸化還元反応の活性が向上することを見出している。また、光触媒活性を向上させるためには、酸化還元ポテンシャルを向上することが重要であるとして、ワイドバンドギャップのイッテルビウム系半導体を導入した酸化イッテルビウム-炭素クラスター複合体を構築した。これら複合体は電荷分離能を有し、可視光応答性を示すことを明らかにしている。このイッテルビウム系複合体のスピン量をESRシグナルから測定した結果、オスミウム系複合体の場合に比べて1000倍以上であることを見出している。これらの機能発現は、還元雰囲気下の焼成によって半導体のバンド構造内に欠陥準位が形成され、可視光照射による電子励起を実現し、電子は電子授受能の高い炭素クラスターに速やかに電荷分離されることによると考察している。従って、半導体が酸化サイトとして、炭素クラスターが還元サイトとして機能していると結論づけている。

また、バンド構造の異なる2種類の酸化物半導体と電子授受能に優れた炭素クラスターとを接合させ、植物の光合成系に見られるZスキーム型PSII-PSI 2段階励起システムに類似した励起システムを形成すれば、電荷分離能と可視光応答機能の向上が期待で

きると仮定し、酸化スカンジウム-酸化イットリウム-炭素クラスター複合体を構築している。本複合体は2段階励起システムを形成し、そのスピン量はイッテルビウム系複合体の場合の2.9倍もあることを認めている。結果としてワイドバンドギャップ半導体の導入が電荷分離機能の向上に有効であることを見出すとともに、可視光励起による酸化還元活性を示すことを明らかにしている。

さらに、複合体における電荷分離の要点は炭素クラスターであり、その含有量が電荷分離効率に大きく影響を及ぼすことから、ナノサイズ酸化物半導体微粒子や低分子無機酸化物をデンブレンやエポキシ樹脂の高分子マトリックスに均一に分散させた前駆体を焼成して炭素クラスター量(C/HfとC/W)を制御した複合体を得ている。酸化ハフニウムのナノ粒子を可溶性デンブレンのマトリックスに分散させた前駆体を焼成して得た酸化ハフニウム-炭素クラスター複合体でC/Hfが約30前後の場合、スピン量はスカンジウム-イットリウム複合体の1000倍以上という高い電荷分離能を有しており、性能試験としてのメチレンブルーの分解反応から可視光に応答する酸化還元活性の発現に成功している。一方、エポキシ樹脂に三酸化タングステンを均一に分散した前駆体を焼成して黒色の酸化タングステン-炭素クラスター複合体を得ている。本複合体は欠陥部位の導入率の高い酸化物半導体であり、酸化タングステンは酸化サイトとして、炭素クラスターは還元サイトとして機能することを明らかにしている。本複合体の光触媒能は、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)の可視光照射による分解反応の結果から、可視光応答還元能を有していることを見出している。また、水の分解能を評価した結果、酸素の発生を認め、可視光照射により水の四電子酸化が生起していることを見出している。

このように、本研究によって得られた半導体-炭素クラスター複合体は、焼成により導入された欠陥準位に基づく可視光励起能の発現と、半導体と炭素クラスターとの協奏的効果によって効率の良い電荷分離を実現しており、実用的な水素製造デバイスへ適応可能な可視光の応答する光触媒の開発に対して価値ある基礎的知見を与えている。

以上、本研究で得られた成果は学術的にも工業的にも重要であり、本論文は博士(工学)の学位を授与する価値のあるものと判断した。