

## 審査の結果の要旨

氏名 小寺 正徳

本論文は「Investigation on Niobium Based Perovskite-type Photocatalysts for Water Splitting Reaction」(和文：ペロブスカイト型構造を有する Nb 系水分解用光触媒に関する研究)と題し、Nb 系酸窒化物材料の水分解用光アノード開発に関して記述されており、その調製法が光電気化学的水分解特性に与える影響が論じられている。本論文は英語で書かれており全部で6つの章から構成されている。

第1章では、本研究の意義、半導体光触媒粉末および半導体光電極を用いた水分解反応の原理と太陽エネルギー利用といった研究背景、本研究で対象とする Nb 系酸窒化物材料に関する既往の研究、本論文の構成、及び関連する実験手法について記述されている。

第2章では、バリウムニオブ酸窒化物( $\text{BaNbO}_2\text{N}$ )に対するアルカリハライド系フラックス共存下での窒化処理の効果とその光電気化学特性について記述されている。この処理によって、結晶性が向上すること、結晶癖を有した粒子が得られること、並びに、フラックスのカチオン種が主として粒子形態に影響を与えること、を示している。ただし、この処理によって光アノード電流は減少し、Nb 還元種の生成および表面積の減少に起因するものと説明されている。

第3章では、ストロンチウムニオブ酸窒化物( $\text{SrNbO}_2\text{N}$ )の調製に際し、フラックス法を適用した場合の効果とその光電気化学特性について記述されている。まず、前駆体酸化物( $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ )調製時、窒化時、および再窒化時、の各段階において NaCl フラックスを共存させた効果が述べられている。前駆体酸化物調製時にフラックスを共存させた場合に最も高い光アノード電流が得られることが示されている。また、前駆体酸化物調製時に共存させるフラックス種の検討から、RbCl フラックスを用いた際に最も高い光アノード電流が得られ、擬似太陽光照射下で +1.2 V vs. RHE の電極電位において  $0.8 \text{ mA/cm}^2$  の光アノード電流が達成されている。さらに、前駆体酸化物の粒子径を制御することによって  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  の粒子径を制御し、粒子径が増大するにつれて光アノード電流が増加することを見出している。粒子径の増大に伴う光吸収量増大および粒界抵抗低減が光アノード電流向上の要因と結論されている。ただし前駆体酸化物である  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  と最終生成物である  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  との結晶構造が異なるため、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  を前駆体として用いた場合には  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  の結晶性向上には限界があると考察されている。

第4章ではペロブスカイト型構造を有する  $\text{SrNbO}_3$  を前駆体酸化物として用いた  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  調製とその光電気化学特性について記述されている。前駆体酸化物と酸窒化物は同じペロブスカイト型構造を有するものの、窒化の初期段階において、一部ペロブスカイト型構造とは異なる  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  や  $\text{Sr}_7\text{Nb}_6\text{O}_{21}$  の結晶相が生成することが示されている。また、窒化の初期段階において  $\text{O}^{2-}$  の離脱を伴わずに  $\text{N}^{3-}$  の導入が生じること、および  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  を前駆体とした場合よりも窒化の進行が遅いことが示されている。 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  を前駆体とした場合とは異なる窒化過程を経ていると考察されており、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  と  $\text{SrNbO}_3$  との結晶構造の違いに基づいた窒化過程のモデルが提案されている。この手法で得られた  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  の光電気化学特性は  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  を前駆体酸化物とした場合には及ばず、結晶性に劣ることおよび  $\text{Nb}^{4+}$  が残存していることが原因と説明されている。

第5章ではペロブスカイト型構造を有する  $\text{Na}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  を新規な前駆体酸化物として用いた  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  調製とその光電気化学特性について記述されている。 $\text{Na}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  は  $\text{NaI}$  をフラックスとして用いて調製可能であり、Rietveld 解析を用いて結晶構造が決定されている。 $\text{Na}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$  を前駆体酸化物として窒化した場合、ペロブスカイト型構造を維持したまま  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  に変化すること、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  を前駆体とした場合よりも速やかに窒化が進行することが示されている。また、この手法で得られた  $\text{SrNbO}_2\text{N}$  は、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  を前駆体とした場合よりも結晶性に優れており、擬似太陽光照射下で +1.2 V vs. RHE の電極電位において  $1.2 \text{ mA/cm}^2$  の光アノード電流が達成されている。 $\text{Na}^+$  および  $\text{O}^{2-}$  の離脱と  $\text{N}^{3-}$  の導入が同時に進行するため、ペロブスカイト型構造を維持したまま窒化が進行し、かつ高結晶性が保たれるものと説明されている。

第6章では第2章から第5章までの研究成果を総括するとともに、今後の光触媒および光電極を用いた水分解系構築に向けた課題や展望を述べている。また Nb 系酸窒化物調製の開発指針も提案されている。

以上のように、本論文は太陽光照射下での水分解反応を目的とした Nb 系酸窒化物光アノード開発について述べられており、特に高結晶性の Nb 系酸窒化物の調製法につ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とともに、化学システム工学の発展に大いに貢献すると認められる。

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。