

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 熊 諳 珂

本論文は、「Development of Water Splitting Photocatalysts Based on (Oxy)nitrides (酸窒化物を用いた水分解用光触媒の開発)」と題し、可視光照射下で水を分解するための酸窒化物光触媒として窒化ガリウム酸化亜鉛固溶体や窒化タンタルを用い、助触媒の担持方法の改良による光触媒活性の向上や反応機構の理解、大規模展開に適した光触媒応用法の開発を目的として行われた研究の結果をまとめたものである。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。

第一章では、水分解用光触媒の動作原理や可視光応答化の手法、現在までに報告されている典型的な光触媒材料の先行研究を紹介している。また、既往の研究における課題を指摘するとともに、本研究の目的と意義について説明されている。

第二章では、窒化ガリウム酸化亜鉛固溶体光触媒に水素生成助触媒として $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$ コアシェル複合体、酸素生成助触媒として Mn_3O_4 , RuO_2 , IrO_2 を共担持することで、その光触媒活性が向上することを見出したことが記されている。酸素生成助触媒の種類や担持量が水分解活性に及ぼす影響に関して論じ、活性向上の効果が酸素生成助触媒の種類や担持量に依存しないことが述べられている。また、水素生成助触媒の担持方法として光電着法と吸着法を比較し、水素生成助触媒の分散性に優れる吸着法を用いることで光触媒を高活性化できることが述べられている。以上のことから、水素生成助触媒と酸素生成助触媒を共担持した窒化ガリウム酸化亜鉛固溶体光触媒の高活性化には、水素生成助触媒の担持方法や活性を改善することが重要であると結論されている。

第三章では、第二章で得られた知見を踏まえ、水素生成助触媒である $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$ コアシェル複合体の Rh コアの粒子サイズが窒化ガリウム酸化亜鉛固溶体光触媒の水分解活性に及ぼす影響について検討した結果が論じられている。ポリビニルピロリドンを保護配位子とする Rh ナノ粒子の調製時に添加する水酸化ナトリウム量を制御することによって、粒径の異なる Rh ナノ粒子を合成したことが記されている。粒径が異なる Rh ナノ粒子を水素生成助触媒として担持し、光

触媒活性への効果を議論している。Rh ナノ粒子が小さいほど光触媒活性が高くなることを見出し、その結果は表面積の増大の観点から説明されている。

第四章では、Zn と Zr を共ドーピングした Ta₃N₅ 光触媒を新規に合成し、物性や水分解活性を研究した結果について論じている。Zn と Zr を共ドーピングした Ta₃N₅ は Rh/Cr₂O₃ を水素生成助触媒として担持することで 2 段階励起型水分解反応の水素生成光触媒として応用可能なことを見出したことが記されている。酸素生成用光触媒として TiO₂ や WO₃ 等を用いた実験を行い、Zn と Zr を共ドーピングした Ta₃N₅ が水素生成に活性であると論じている。また、酸素生成用光触媒として CoO_x と Ir を共担持した Ta₃N₅ を用いて 600 nm までの光を吸収できる光触媒を用いて水を分解することを検討している。反応溶液を酸性にすることで水分解反応が進行することを見出し、水素生成光触媒と酸素生成光触媒の粒子間の電荷移動を可能にすることが重要であると考察している。

第五章には、水の完全分解が可能な窒化ガリウム酸化亜鉛光触媒粉末を用いた光触媒パネルの作製法が光触媒活性に与える影響について論じている。光触媒粒子層を作製する際に光触媒よりも粒径が大きいシリカ粒子を混合すると、光触媒パネルが懸濁した光触媒粉末と同程度の水分解活性を示すことを見出したことが記されている。様々な光触媒を用いた比較実験やシリカ粒子のサイズと量を変える実験を通じて、シリカ粒子が光触媒粒子層中に空隙を形成して物質移動を促進するために光触媒パネル上で水分解反応が効率よく進行するようになることと論じている。

第六章には、各章に記述された成果が総括されている。また、水分解用光触媒の材料や応用法の開発における本論文の位置づけについて記述されている。

以上要するに、本論文は助触媒の共担持やドーピングによる（酸）窒化物光触媒の水分解反応活性の向上、材料設計指針の提示、光触媒パネルの作製による新規な粉末光触媒の応用法の開発に関して十分な成果をまとめたものである。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認められ、触媒工学および化学システム工学の進展に大いに貢献するものであると判断される。

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。