

## 学位論文の要旨

氏名

染川 正一

学位論文題目

可視光で機能する光触媒システムの開発と評価

本論文は、可視光応答型光触媒システムに関する研究についてまとめたものである。窒素ドーパ型酸化チタン薄膜やTaONなどの新規の可視光応答型光触媒を作製・評価し、その生成過程を調べると共に、人工光合成系又は作製した薄膜を用いた水素発生、そして有害物質モデル化合物の分解に関する光触媒活性増大や新規の太陽電池に関して、基礎的観点から研究した結果を詳細に述べてある。

第1章では、序論としてまず本研究の背景を述べた後、光触媒全体そしてレーザーアブレーション法に関する総論を述べた。最後に本研究の目的を示した。

第2章では、気相レーザーアブレーション法を用いた窒素ドーパ型酸化チタンのドーピング過程の解明とその評価に関する研究について記述した。ドーピングするには粒子が基板とぶつかるエネルギーと基板温度由来のエネルギーの両方が必要であり、ドーピングは基板に吸着した窒素種とガス状酸化チタン粒子が衝突し、そこに基板由来の熱エネルギーがさらに加わることで行われていることを明らかにした。

第3章では、水-アルコール混合溶液からのTiO<sub>2</sub>光触媒による水素発生に及ぼすグラファイトシリカ(GS)の効果について記述した。GSの添加により、TiO<sub>2</sub>を含むメタノール水溶液からの水素発生が約100倍増大した。イオン交換によりGS中にプロトンが濃縮され、そこにTiO<sub>2</sub>が凝集することで水素発生が増加することを明らかにした。さらにレーザーをその系に照射することでその水素発生能力がさらに高まることも突き止めた。

第4章では、レーザーアブレーション法によりTiO<sub>2</sub>とGSの二層(GS/TiO<sub>2</sub>)薄膜を作製することで、光触媒活性が向上することについて述べた。この活性増大はGSの粘土部分のイオン交換作用によるTiO<sub>2</sub>表面電荷の増加や水溶液中のプロトンのGS膜への濃縮によるものである。

第5章は、水-アルコール混合溶液からのTiO<sub>2</sub>光触媒による水素発生に及ぼすナノ物質の効果についてまとめた。炭層カーボンナノチューブ(SWNT)を加えることでTiO<sub>2</sub>を含むアルコール水溶液からの水素発生が約400倍増大した。TiO<sub>2</sub>とSWNTが凝集し、電子が移動しやすくなったために水素が発生しやすくなっていることが示唆される。

第6章では、 $\alpha$ ヘリックス構造を持つポリペプチドとクロロフィル(又はコバルトテトラフェニルポルフィリン)色素の複合体を用いた可視光下での水素発生について述べた。水素ガスは、光が色素に当たりその電子が励起され、メチルビオロゲンを経由して白金へと電子が渡り、最終的に水素イオンへ電子が渡ることによって発生する。それぞれの物質が $\alpha$ ヘリックス構造によりお互いに近づくことができ、電子移動が起こりやすい状態が作られ、可視光下での水素発生が達成できたと考えられる。また基礎的研究として、ペプチドの立体構造変化や水素発生量の界面活性剤濃度依存性、表面状態、又はそれらの電子受容体濃度依存性なども調べた。

第7章では、今まで研究してきた可視光応答型光触媒を用いて色素増感型太陽電池の欠点を大幅に改良する新しい湿式太陽電池を作製・評価した。現在はまだ効率はそれほど高くはないが、強条件下での耐久性は一般的な色素増感型太陽電池を大きく上回った。

第8章では、水を可視光下で分解できるとして期待されているTaONの作製を気相、又は液相レーザーアブレーション法を用いて行った。FT-IRなどの詳細な解析の結果、TaONが生成していることが分かった。

第9章では、本研究全体を総括し、今後に向けての展望についてまとめた。

## 論 文 審 査 の 要 旨

報告番号	理工研 第284号	氏名	染川 正一
審査委員	主査	楠元 芳文	
	副査	藏脇 淳一	堀江 雄二
<p>学位論文題目     Development and Evaluation of Visible Light-responsive Photocatalyst Systems                      (可視光で機能する光触媒システムの開発と評価)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、可視光応答型光触媒システムの開発と評価に関する研究について述べたものである。エネルギー枯渇や地球温暖化の問題の解決に貢献すべく、太陽エネルギーの変換や有効利用の基礎研究として、可視光で機能する光触媒システムに関する研究を行ったもので、全文9章より構成されている。</p> <p>第1章では、序論としてまず本研究の背景を述べた後、光触媒全体そしてレーザーアブレーション法に関する総論を述べている。最後に本研究の目的について記述している。</p> <p>第2章では、気相レーザーアブレーション法を用いた窒素ドーピング型酸化チタンのドーピング過程の解明とその評価に関する研究について詳述している。ドーピングするには粒子が基板とぶつかるエネルギーと基板温度由来のエネルギーの両方が必要であり、ドーピングは基板に吸着した窒素種とガス状酸化チタン粒子が衝突し、そこに基板由来の熱エネルギーが加わることで行われていることを明らかにしたものであり、高く評価できる。</p> <p>第3章では、水-アルコール混合溶液からのTiO<sub>2</sub>光触媒による水素発生に及ぼすグラファイトシリカ(GS)の効果について記述した。GSの添加により、TiO<sub>2</sub>を含むメタノール水溶液からの水素発生が著しく増大することおよびその機構を明らかにした。さらにレーザーをその系に照射することでその水素発生能力がさらに高まることも突き止めている。</p> <p>第4章では、レーザーアブレーション法によりTiO<sub>2</sub>とGSの二層(GS/TiO<sub>2</sub>)薄膜を作製することで、光触媒活性が向上することについて述べた。この活性増大はGSの粘土部分のイオン交換作用によるTiO<sub>2</sub>表面電荷の増加や水溶液中のプロトンのGSへの濃縮によるものであることを明らかにしている。</p> <p>第5章は、水-アルコール混合溶液からのTiO<sub>2</sub>光触媒による水素発生に及ぼすナノ物質の効果についてまとめたものである。単層カーボンナノチューブ(SWNT)を加えることでTiO<sub>2</sub>を含むアルコール水溶液からの水素発生が著しく増大することを見だし、そのしくみについて考察している。</p> <p>第6章では、αヘリックス構造を持つポリペプチドとクロロフィル(又はコバルトテトラフェニルポルフィリン)色素の複合体を用いた可視光下での水素発生について詳述している。また、ポリペプチドの立体構造変化や水素発生量の界面活性剤濃度および電子受容体濃度への依存性などについても調べている。</p> <p>第7章では、開発した可視光応答型光触媒を用いて色素増感型太陽電池の欠点を大幅に改良する新しい湿式太陽電池の作製・評価についてまとめている。現在はまだ効率はそれほど高くはないが、過酷な条件下での耐久性は、既存の色素増感型太陽電池を遙かに上回ることを明らかにしており、今後の発展が強く期待できる。</p> <p>第8章では、水を可視光下で分解できるとして期待されているTaONを、新しい方法、つまり気相および液相レーザーアブレーション法で作製し、TaONが生成していることを明らかにしている</p> <p>第9章では、本研究全体を総括し、今後に向けての展望についてまとめている。</p> <p>以上の結果は、可視光で機能する光触媒システムの分野に新たな可能性を切り開く極めて優れた研究であり、太陽エネルギーの変換・有効利用や人工光合成、太陽電池等の分野への貢献が強く期待される。</p> <p>よって、審査委員会は博士(理学)の学位論文として合格と判定する。</p>			

## 最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第284号	氏名	染川 正一
審査委員	主査	楠元 芳文	
	副査	藏脇 淳一	堀江 雄二
<p>最終試験は平成20年2月1日(金)15時30分から約1時間半にわたり、主査並びに副査の3名を含む約30名の出席のもとで行われた。論文内容の説明の後、質疑応答では論文の内容に関し活発な議論が行われた。以下に質疑応答の一部を要約する。</p> <p>Q1: 窒素ドーピングTiO<sub>2</sub>の窒素圧力依存性において、なぜ窒素圧力が低いほうがドーピング量は多いのか。  A1: 基板上面に向かって飛んでくる粒子の速度は圧力が低いほうが減速しにくく、衝突した時のエネルギーも大きいので、そのエネルギーは窒素の結合を切るためのエネルギーとして働くためであると考えている。</p> <p>Q2: TiO<sub>2</sub>プルームが飛行途中で窒素を取り込むことはないのか。  A2: 窒素がレーザーの励起光などでラジカル化されていたりするとその可能性も十分考えられるが、全体としては基板上でのドーピングがほとんどで、飛行中におけるドーピングはごく少量だと思われる。</p> <p>Q3: 窒素雰囲気圧力が変わると窒素ドーピングTiO<sub>2</sub>薄膜の粒子径が変わるのか。  A3: 圧力が変わると飛んでくる粒子の速度が変わるので、基板に到達して衝突したときに発生する熱エネルギーは圧力が低いほうが大きい。よって、そのエネルギーが大きいと結晶は成長するために粒子径は大きくなると共に表面がならされて均一になる。</p> <p>Q4: 窒素ドーピングTiO<sub>2</sub>では、窒素はどのサイトに入るのか。  A4: 窒素がどのような状態でTiO<sub>2</sub>の格子内で結合しているかについては議論があるが、基本的には酸素の一部が抜けて、その代わりに窒素が入ると考えられる。</p> <p>Q5: 窒素ドーピング量などの薄膜の性質に関して、レーザーパワーはどう影響するのか。  A5: レーザーパワーを上げると励起種が多く発生するために、できる薄膜に何らかの影響があると思われるが、これらに関する詳しい研究は今後の課題である。</p> <p>Q6: GS/TiO<sub>2</sub>二層薄膜の触媒活性について、今回はGS膜の厚さだけの依存性を調べているが、GS膜の作製法によって、他のパラメータを変化させるとさらに最適な条件もあるのではないのか。  A6: 最適条件はあると考えられるが、GSは多くの物質を含んでいて正確な解析は困難であり、さらに助触媒であるということもあり、今回の研究では深く追求しなかった。今後の課題として研究していきたい。</p> <p>Q7: 酸化鉄太陽電池において、酸化鉄薄膜の吸収端がだらだら延びているのはなぜか。  A7: 原料の酸化鉄粉末の純度がそれほど高くなく、アブレーションによる欠陥も存在するので、若干ではあるが不純物準位による吸収が影響していると考えている。</p> <p>Q8: 酸化鉄薄膜をオープンで焼成するときの温度は電池の性能にどう関わっているのか。  A8: SEM、XRD、電流-電圧曲線の解析から、焼成により酸化鉄とFTOガラスの結合が良くなることが分かった。これにより逆反応が抑制されて電池の性能が向上したと考えている。</p> <p>Q9: 作製したTaONのバンドギャップはいくらか。  A9: 約2.5 eVである。</p> <p>以上のように、質疑に対し明瞭で的確な回答が得られた。3名の審査委員は本人が大学院博士後期課程の修了者としての学力ならびに見識を有するものと認め、博士(理学)の学位を与えるに足りる資格を有するものと認定した。</p>			