

氏名	Qitao ZHANG (中国)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工博甲第437号
学位授与の日付	平成29年3月24日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Graphitic Carbon Nitride-based Nanohybrid Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Performance under Visible Light Irradiation (グラファイト型窒化炭素を用いた高活性可視光応答型ナノハイブリット光触媒の開発に関する研究)
論文審査委員	主査 教授 横野 照尚 " 柘植 顕彦 " 永瀬 英生 准教授 坪田 敏樹

## 学位論文内容の要旨

環境汚染やエネルギー問題を解決する一つの有効な手段として光触媒が注目されている。例えば、酸化チタンは代表的な光触媒ナノ材料である。しかし、やや大きなバンドギャップエネルギーのため、光源として紫外線が必須となる。太陽光にはわずか4%程度の紫外線しか含まれていない。一方、可視光は45%も含まれている。そこで、金属酸化物の欠点を克服した高い可視光活性を有する光触媒の開発が急務となっている。

第1章では、序章として本研究の開発の中心材料であるグラファイト型窒化炭素について概要を説明している。グラファイト型窒化炭素(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)は、金属を含まない有機系の半導体光触媒で、2009年に初めて水分分解反応に用いられ可視光照射下で水素と酸素を生成することが報告されている。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は、化学的、熱的安定性を有し、原料価格も安く、簡単に合成できる。さらに可視光活性を有するなどの非常に興味深い特性により、光触媒、光電気化学、蛍光イメージング剤などへの応用が進められている。残念ながら、低い表面積や高いキャリアの再結合確率が光触媒活性を向上させるために多くの問題となっている。そこで、分子構造や、形状を制御する方法を用いて光触媒活性を向上させる研究は非常に大きな意味を持つ事になってきた。

第2章では、メラミンからg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bulks (CN-Bare)を一般的な燃焼法による方法で合成を行った。合成したCN-Bareの光触媒活性を、可視光照射下で2-プロパノールの酸化反応で評価したところ、非常に低い光触媒活性しか示さなかった。

第3章では、CN-Bareの物理化学的特性を様々な処理により制御する方法について

検討した。具体的な処理方法は、遊星ミル処理、水熱処理、セリウムイオンによる剥離処理方法の3種類について検討した。それぞれの処理後の **g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** サンプルは、記号としてそれぞれ **CN-PM**, **CN-HT** and **CN-Rods** とした。それぞれのサンプルの光触媒活性を、可視光照射下でのアセトアルデヒドの分解による **CO<sub>2</sub>** 生成速度により評価した。処理したサンプルは、処理前の **CN-Bare** より、光触媒活性が 2-6 程度増加した。特にセリウムイオンで剥離処理してロッド状になった(**CN-Rods**)は、最も高い光触媒活性 (6 倍増加) を示した。

第4章では、**g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** を2段階水熱処理によりそのナノ構造変化させてバンドギャップを制御する方法について検討を進めた。この処理により **g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** 吸収端は 460 nm から 650 nm へ大きくレッドシフトした。この結果、可視光で利用できる波長が大きく広がることが明らかになった。吸収端のシフトと構造の変化について **XRD**, **FT-IR**, **XPS** の分析し、構造変化と吸収端の相関性を明らかにした。

第5章では、形状制御した酸化セリウムを合成し、**g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** と複合化した **CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** ナノハイブリッド光触媒を調製した。二つの光触媒を複合化することでヘテロジャンクションが生成し、可視光照射により **g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** 中に生成した電子が **CeO<sub>2</sub>** に注入されることで高度な電荷分離が達成された。その結果、**g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** 中に残った正孔の反応性が大きく向上し、非常に高いアセトアルデヒドの分解活性を達成することができた。この現象は、**CeO<sub>2</sub>** 中の **Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>** 酸化還元サイクルと追跡することにより明らかにした。その他のナノハイブリッド光触媒として **NiO** または **Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** を **g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** と複合化したものを合成することに成功している。これらのナノハイブリッド光触媒も **CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** と同様に **CN-Bare** と比較して可視光照射のアセトアルデヒドの分解活性が大きく向上することを明らかにしている。さらに **g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** の合成中間体である **melem oligomers** に注目し、この材料を水熱処理することで単量体の **Melem-ST** を単離することに成功している。可視光照射下 **melem-ST** のアセトアルデヒドの分解活性は **melem oligomers** の 2.5 倍以上向上することが明らかになった。構造と光触媒活性について、**XPS**, **FT-IR**, **XRD** 等を駆使して解明した。

第6章は、本研究の総括をしている。

## 学位論文審査の結果の要旨

本研究では、**g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** を基準化合物として、構造、形状、バンドギャップエネルギーを制御する方法を明らかにした。また、2種類の光触媒を複合化することで電荷分離効率を向上させて光触媒活性を飛躍的に向上させることに成功している。

上記の論文に対して審査を行い、本研究のメラミンから **g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** を合成する際の反応機構、セリウムイオンによる **g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>** の剥離機構、ナノハイブリッド光触媒の光触媒活性の反応機構など種々の質問がなされたが、いずれも適切な回答がなされた。以上によ

り、論文調査および最終試験の結果に基づき、審査委員会において慎重に審査した結果、本論文が、博士(工学)の学位に十分値するものであると判断した。