

氏名	Teng Zhenyuan (中国)
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	工博甲第 5 1 8 号
学位授与の日付	令和 3 年 3 月 2 5 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	Functionalized carbon nitride materials boost non-sacrificial photocatalytic H ₂ O ₂ production (窒化炭素の機能化による非犠牲剤型過酸化水素生成反応の高活性化)
論文審査委員	主査 教授 横野 照 尚 " 清水 陽 一 " 美藤 正 樹 准教授 坪田 敏 樹

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、非常に効率的な非犠牲的 H₂O₂ 生成を達成するためのポリメトリック窒化炭素の機能化戦略に焦点を当てています。

第 1 章では、ポリメトリック窒化炭素 (PCN) の一般的な特性について簡単に紹介しました。光触媒 H₂O₂ 生成を改善するための PCN の機能化戦略も要約されています。このセクションでは、研究の目的、提案、戦略も提案されました。

第 2 章のセクションでは、メレムユニットによって触媒される ORR 反応を効率的に促進するために、前駆体としてメレムとバルビツール酸を使用することにより、ポリメトリック窒化炭素のバンド位置を合理的に設計できます。PCN マトリックスに組み込まれた C=O 基は、水の酸化の大きな過電圧 (c.a. > 0.8 V) を克服するのに十分な電位 (1.85 eV 対 SHE) を持つ正の価電子帯を形成しました。光吸収端も 450nm から 550nm に拡大し、集光が促進されたことを示しています。OER 助触媒として Na₂CoP₂O₇ をさらにロードすると、PCNBA は、H₂O と O₂ のみを使用した光触媒 H₂O₂ 生成で、8.0% という記録的な高い見かけの量子収率と 0.30% の SCC を示しました。BA とメレムの共重合、および Na₂CoP₂O₇ の負荷により、電荷分離が大幅に改善されました。DOS と組み合わせた DFT 計算による分析は、バンド位置の正のシフトが BA ユニットの共重合によって導入された O2p 状態によるものであることを示しました。酸素に富むモチーフの共重合は、電子エネルギーレベルの観点から H₂O₂ 生成を強化するための触媒システムを開発するための効果的なアプローチであることが初めて証明されました。

第 3 章では、メレムを超えた 2e-ORR サイトを探索するために、遷移金属 (Fe, Co, Ni) と典型金属、典型非金属 (In, Sn) を PCN 骨格にピリジニック N 原子を含むサイ

ト一連の金属イオンを組み込んだ単一原子光触媒 (M-SAPC) を開発しました。原子的に分散した Fe の化学状態は (II) と (III) の間にあり、Co、Ni、In、Sn 種の触媒の化学状態はそれぞれ (II)、(II)、(III)、(IV) に近い。シミュレーション結果は、欠陥のない Melem_3 ユニットによって分離された金属イオンが、バンド構造と電子配置の点で実際に準備された M-SAPC と一致していることを明らかにしました。EabX、選択と正孔の遷移密度分布、D インデックス、および ECoulmb は、原子的に分散した主族金属 (In (III) と Sn (IV)) の組み込みが電荷分離効率を大幅に改善することを明らかにしました。さらに、Melem_3In3+ および Melem_3Sn4+ のモデルの主要な MO (電子) の等値面は、求電子性酸素の吸着に理想的な電子配置を示し、ORR の減少が In および Sn サイトによって加速される可能性があることを示しています。さらに、M-SAPC の実験的な電荷分離特性は、Melem_3M の計算された電荷移動プロファイルとよく一致していました。活性と実験的および理論的電荷分離特性との間の相関関係はまた、電荷分離特性を推定するための提案されたモデルの合理性を示した。私たちの仕事は、検証された電子配置と励起特性に基づく理論的ガイドラインだけでなく、原子レベルで高い電荷分離プロファイルを備えた単一原子光触媒の設計の青写真も提供します。CHE モデルや遷移状態などの従来のシミュレーション戦略と組み合わせると、非常に近い将来、多くの人工光合成システムに対して、活性と選択性の両方を予測するための正確なベンチマークが確立される可能性があります。

第4章では、前のセクションの TDDFT の結果から得られた主要なガイドラインに従い、可視光照射下での水と酸素の混合物中での非犠牲的の光触媒 H₂O₂ 合成用の Sb 単一原子光触媒を開発しました。Sb は 4d¹⁰5S² 電子配置で +3 に調整されます。特に、開発されたままの光触媒では、420 nm で 17.6% という記録的な高い見かけの量子効率と 0.61% の太陽から化学への変換 (SCC) 効率が達成されています。実験的調査と理論的調査を組み合わせると、孤立した Sb 原子サイトへの O₂ の吸着はエンドオン型であり、Sb- μ -ペルオキシド (Sb-OOH) の形成を促進し、H₂O₂ の効率的な 2e-ORR 経路につながるということがわかります。製造。さらに重要なことに、Sb サイトは隣接するメレムユニットに高濃度のホールを誘発し、4e-WOR を促進します。単一原子サイトと支持体の間の協調効果は、エネルギー変換および環境修復におけるさまざまな光触媒反応のためのさまざまな単一原子触媒を設計するための新しい方向性を開くでしょう。

第5章では、この論文の簡単な要約を示し、さらなる性能向上のための設計戦略に提案しています。

学位論文審査の結果の要旨

上記の論文に対して審査を行い、PCN 骨格を用いた高効率過酸化水素製造能力を有する単一元素触媒の設計指針、光触媒動作原理に関する内容に関して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、論文調査及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。