

氏名	谷川 聡
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	医工博甲 第408号
学位授与年月日	平成29年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
専攻名	グリーンエネルギー変換工学特別教育プログラム
学位論文題目	Two-Step Overall Water-Splitting Systems Consisting of Stable Oxides (酸化物を用いた二段階励起水分解システムの構築)
論文審査委員	主査 教授 入江 寛 教授 小宮山 政晴 教授 宮武 健治 教授 東山 和寿 客員准教授 柳田 真利 ハノーヴァーライプニッツ大学（ドイツ）教授 Detlef W. Bahnemann

学位論文内容の要旨

次世代のクリーンな燃料として水素が注目されている。しかし、水素は自然界に資源として活用できるほど存在しないため、水蒸気改質法などの化石燃料を原料とする製法にて製造されている。したがって、エネルギー環境問題の解決のために、再生可能エネルギーを用いた化石燃料を原料としない水素製造が求められている。現在、再生可能エネルギーを用いた水素製造の手段の一つとして光触媒による水分解水素製造が注目を集めている。しかしながら、これまでに発見された光触媒の多くが紫外光下でしか水を分解できず、太陽光に含まれる紫外光の割合はわずか数パーセントであるため、太陽光の利用効率を向上させるために光触媒の可視光応答性が広く研究されてきた。

本研究では、安定な酸化物を用いた可視光二段階励起水分解システムの構築を目的とし、その実現のために、安定な酸化物にバンド構造制御を行い、可視光応答性をもつ水素発生光触媒と酸素発生光触媒を作製し、それらを酸化還元媒体を用いて組み合わせることで可視光下での水の完全分解を目指した。本研究では、バンド構造制御を行う酸化物として酸化チタンとチタン酸ストロンチウムを選択し、まず、酸化チタンのみを用いて系を作製し

可視光完全水分解を目指した。

異種元素をドーブした酸化チタンを水熱合成法にて作製し、X線回折、紫外可視拡散反射スペクトル、水の半反応活性などの評価を行った、クロム、タンタル共ドーブ酸化チタンのルチル型が高い酸素発生活性を、クロム、タンタル共ドーブ酸化チタンのアナターゼ型が高い水素発生活性を示した。クロム、タンタル共ドーブ酸化チタンアナターゼ型の水素発生に比べて、クロム、タンタル共ドーブ酸化チタンルチル型の酸素発生の活性が高かったため、ドーブ量を調整し、同程度の活性を持つ試料を作製した。次に、これらの試料を用いて二段階励起水分解システム(Z-スキーム)を構築し、可視光照射下での水分解活性を評価したところ、水素、酸素の化学量論比での発生を確認した。また、光量を増やすことで活性が向上する可能性が示唆されたため、これまでのXeランプにY-44光学フィルターを取り付けたものからLED光源(波長420 nm)を用いて、より強い光を照射し水分解活性を評価した。その結果、水素酸素の発生量が増加し、再現性良く可視光下での水分解を確認した。また、この時のターンオーバー数を発生水素量と水素発生光触媒の白金助触媒量から算出したところ1を超えることが確認できた。したがって、この反応は触媒的に進行していると考えられる。他にも、水分解を達成した時と同じ条件で、30%の同位体水を含む酸化還元媒体を用いて水分解評価を行った。空気の漏れこみのため $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ は正確に測定できなかったものの、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ と $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ は同位体水の存在比から算出される理論発生比の $^{16}\text{O}^{18}\text{O} : ^{18}\text{O}^{18}\text{O} = 4 : 1$ の比に近い比率での発生を確認できた。これらの結果から、酸化チタンを用いた可視光二段階励起水の完全分解システムの構築に成功したと考え、その活性を向上させるために別の系を構築し評価を行った。

酸化チタンを用いた系において、水素発生活性の低さが活性向上の問題になっていたため、より高活性で、水素発生に適した光触媒であるロジウムドーブチタン酸ストロンチウムを新たな水素発生光触媒として選択した。酸素発生光触媒には引き続きクロム、タンタル共ドーブ酸化チタンルチル型を用いてZ-スキームを構築し、可視光での完全水分解を目指した。今回の系では水素発生光触媒が十分な水素発生活性を持つため、酸素発生光触媒にも高活性な試料を用いてZ-スキームを構築した。その結果、実験条件の調整は必要だったものの、LED光源を利用して水素、酸素の化学量論比での発生を確認した。また、繰り返し特性も良好であった。以上の結果から、ロジウムドーブチタン酸ストロンチウムとクロム、タンタル共ドーブ酸化チタンルチル型のZ-スキームにおいて、水素発生光触媒を変更することで水素、酸素の発生量が酸化チタンのみの系に比べおよそ100倍に向上した。その原因ははっきりしていないものの、酸化チタンのみの系に比べ高活性な水素、酸素発生光触媒を使用していることや今回の系において逆反応が少ないことが理由と考えられる。

今後は、作用スペクトルの結果からロジウムドーパチタン酸ストロンチウム、クロム、タンタル共ドーパ酸化チタンルチル型共に 520 nm 程度までの可視光を利用できることから、波長 450nm や 500 nm の LED 光源を用いてより長波長の光による水分解実験を行う必要がある。また、本研究では酸化還元媒体（試薬）を用いた水の完全分解であるが、実用化にあたって好ましくは試薬なしの水分解であるため、ロジウムドーパチタン酸ストロンチウムとクロム、タンタル共ドーパ酸化チタンルチル型を銀で接合した、酸化還元媒体を用いない系を構築することが今後の課題である。

論文審査結果の要旨

本論文では、安全、安心、豊富で安定な酸化物（酸化チタン、チタン酸ストロンチウム）を用いた可視光照射下での二段階励起に基づく水分解システムの構築、システム構築による水素製造を目的とした。その実現のために酸化チタン、チタン酸ストロンチウムにバンド構造制御を行い、可視光応答性をもつ水素発生光触媒と酸素発生光触媒を作製し、それらを組み合わせ、酸化還元媒体を用いて可視光下での水の完全分解を検討したものである。

第 1 章では、光触媒による水の分解の原理や種々の可視光水分解光触媒材料をまとめ、本研究の目的を述べている。

第 2 章では、酸化チタンにクロムとタンタルをドーパし、アナターゼ型酸化チタン ($\text{Cr,Ta-TiO}_2(\text{A})$) を作製することによってクロム d 軌道を価電子帯上方に導入し（タンタルは電気的中性を満足するためのカウンタードーパント）、可視光に応答する水素発生光触媒を創製した。水素発生活性のクロム（とタンタル）濃度依存性を評価した。一方で、クロムとタンタルをドーパし、ルチル型酸化チタン ($\text{Cr,Ta-TiO}_2(\text{R})$) を作製することによってクロム d 軌道を伝導帯下方に導入し、可視光に応答する酸素発生光触媒を創製した。同様に、酸素発生活性のクロム（とタンタル）濃度依存性を評価した。それらの水素・酸素発生活性評価から、最適なドーパント濃度の $\text{Cr,Ta-TiO}_2(\text{A})$ および $\text{Cr,Ta-TiO}_2(\text{R})$ を用いて二段階励起水分解システム（Z-スキーム）を構築し、LED 光源を用いて波長 420 nm の可視光照射下での水分解活性を評価したところ、水素、酸素の化学量論比での発生を確認できた。

第 3 章では、水分解活性を向上すべく、水素発生光触媒を $\text{Cr,Ta-TiO}_2(\text{A})$ からロジウムドーパチタン酸ストロンチウム (Rh-SrTiO_3) に変更し、同様に二段階励起水分解システム（Z-スキーム）を構築したところ、水の分解活性は約 100 倍向上したことを述べている。

第 4 章では、研究の総括をし、今後の課題として、実用化にあたって好ましくは試薬な

しの水分解であるため、Rh-SrTiO₃とCr,Ta-TiO₂(R)を銀で接合した、酸化還元媒体を用いない系を構築することを挙げている。

本博士論文の内容は、すでに3報の国際的にインパクトの高い論文誌に掲載されており、また、国内外学会11件発表している。このことから、山梨大学大学院グリーンエネルギー変換工学特別教育プログラムの博士論文としてふさわしいと考えられる。