

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名	LI DONG		
学位	博士 (工学)		
学位記番号	新大院博 (工) 第 423 号		
学位授与の日付	平成 27 年 3 月 23 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
博士論文名	The studies on synthesis and photocatalytic reactions of N ₂ molecule-intercalated mesoporous WO ₃ (窒素分子インターカレートメソポーラス酸化タングステンの合成と光触媒反応に関する研究)		
論文審査委員	主査	教授・八木	政行
	副査	教授・山内	健
	副査	教授・田中	孝明
	副査	教授・金子	隆司

博士論文の要旨

エネルギー・環境問題が大きな社会問題となっている今日では、クリーンで安全なエネルギー供給システムの開発が望まれている。天然の光合成が、水と太陽光から高エネルギー有用物質（炭水化物）を生成するクリーンなエネルギー変換システムである点に着目した。本研究では、光合成のように太陽光エネルギーを利用して、水から高エネルギー有用物質（水素）を生成する人工光合成の創製を目指す。人工光合成では、水を電子源として太陽光により水素のような高エネルギー有用物質を生成することが必要不可欠である。すなわち、可視光で水の酸化反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) が駆動する水の光酸化アノードの開発が必要である。本博士研究では、光アノード材料として可視域半導体である酸化タングステンに着目した。より高効率な酸化タングステン光アノードを開発することを目的とした。

タングステン酸前駆体とアンモニアまたはヒドラジンの反応性生物を焼結処理することにより、格子中に窒素分子を挿入した酸化タングステン ($\text{WO}_3 \cdot \text{N}_2$) を合成することに成功した。通常酸化タングステンの光吸収端が 470 nm であるのに対して、窒素分子を挿入した酸化タングステンでは、520 nm に光吸収端を示した。 $\text{WO}_3 \cdot \text{N}_2$ では光酸素発生に基づく光アノード電流が 520 nm 以下の波長で観測された。このように、窒素分子の挿入により窒素の 2p 軌道に由来する新たなドナー準位を形成させて、バンドギャップエネルギーの狭窄化に成功し、より長波長の光を効果的に利用して水の光酸化を実現した。窒素源として、

アンモニアを用いた場合には、比かくて大きなブロック状の塊が形成されるのに対し、ヒドラジンを用いた場合には短径 20 - 80 nm のナノロッドが形成されることが示された。ヒドラジンを用いて合成した $\text{WO}_3 \cdot \text{N}_2$ の光酸素発生に基づく光アノード電流は、アンモニアを用いて合成したもの比べ、4.0 倍高くなることを明らかにした。このようにヒドラジンが $\text{WO}_3 \cdot \text{N}_2$ の窒素源として働くだけでなく、ナノロッド構造形成を誘導する重要な役割を果たすことが初めて明らかにされた。

界面活性剤であるドデシルアミンは、水中でミセルを形成することが知られている。このミセルをテンプレートとしてメソポーラス $\text{WO}_3 \cdot \text{N}_2$ の合成を行った。ドデシルアミンを用いて合成することにより、高い表面積を有する $\text{WO}_3 \cdot \text{N}_2$ を合成することに成功した。メソポーラス $\text{WO}_3 \cdot \text{N}_2$ の光酸素発生に基づく光アノード電流は、通常の酸化タングステンに比べ、3.8 倍高いことが示された。これは、窒素分子の挿入により光吸収端が長波長シフトしたため長波長の可視光を効率よく吸収できただけでなく、メソポーラス構造により、より多くの触媒サイトが形成されたためと考察された。

審査結果の要旨

エネルギー・環境問題の近年の深刻化を背景に、人工光合成に高い関心が寄せられている。人工光合成を構築において、可視光で駆動する水の光酸化アノードの開発がボトルネックとなっている。本博士論文は、可視光で駆動する水の光酸化アノードの開発を目指した挑戦的な研究である。酸化タングstenは、安定な可視域 n-型半導体であるため、可視光の利用するデバイスへの応用が注目されている。より高効率なデバイスを開発するためには、より長波長の可視光を利用することが必要である。本論文では、窒素分子を酸化タングsten格子内に挿入させることにより、新たなドナー準位を形成する新しい方法論が見出された。窒素源としてヒドラジンを用いた場合には、ナノロッド構造を有する窒素分子インターカレート酸化タングstenの合成を世界に先駆けて成功した。本博士論文は、関連分野の研究背景から、本研究の位置づけおよび目的が明確に述べられており、合成物質の同定および光電気化学反応解析に関する結果と考察が論理的にまとめられている。

以上のように、本論文は新規かつ重要な研究成果を多く含むことが認められ、豊富な実験データに基づいて研究成果が的確にまとめられているので、博士（工学）の博士論文に十分値するものと判定した。