

## 学位論文題名

# Development of Visible-Light-Driven Photocatalytic Materials for Hydrogen Production

(可視光応答型光触媒材料の開発と水素生成に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

At present, hydrogen is an attractive energy source as a clean, cheap, renewable and a convenient alternative to fossil fuels. It is a feasible long-term solution for the global energy and environmental crises. Photocatalyst-assisted splitting of water is considered as an ideal method for large-scale hydrogen production, as it can use solar energy sustainably and efficiently. To date, various photocatalysts have been explored for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution. However, materials with appropriate efficiency and adequate stability are still unavailable, and their development is considered a major challenge in photocatalysis research. In this thesis, I mostly concerned on the development of visible light active photocatalytic materials using different approaches for H<sub>2</sub> evolution from water splitting. The syntheses process, crystal structures, electrical properties, and optical absorbance spectra have also been investigated.

Firstly, for modifying the UV-reactive photocatalysts to achieve the visible light activities, I developed several simple lamellar solid acid photocatalysts with visible light-responsive photocatalytic activity. Lamellar solid acids with their structure consisting of stacked sheets, represent an interesting opportunity for developing new photocatalyst materials. By using a facile method with urea as the nitrogen precursor, two lamellar solid acids, namely, HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, have been doped with nitrogen for visible-light photocatalysis. For HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> material, I further developed this study by preparing the HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> photocatalyst with special one-dimensional (1D) morphology, belt-like HNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> photocatalyst. With the special nanobelt morphology, the photocatalytic activity show quite different from the normal powder samples. For H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, I purposely investigated with detail the effects of silica pillaring on its physico-chemical properties and photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light irradiation. The current study enables a better understanding about the photocatalytic behavior of lamellar solid acids and provides a feasible method to modify the UV-type solid acids for visible light photocatalysis.

Secondly, I prepared Nitrogen-doped tantalic acid (H<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) using urea as the nitrogen source. After N-doping, I found CN polymers sensitized N-doped tantalic acid was prepared

by this method. This new kind of CN polymers sensitized N-doped tantalum acid showed dual effect on photocatalytic activity for hydrogen evolution. Both nitrogen doping and polymer sensitization influenced the properties of the original tantalum acid ( $\text{H}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ ). The absorption ability of tantalum acid was largely expanded to the visible light region. The CN polymers sensitized N-doped tantalum acid showed a remarkable photocatalytic activity for hydrogen evolution. This successful modification of tantalum acid by urea pyrolysis would provide some valuable information for other tantalates.

At last, I try to use graphitic carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) as a new metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production. This polymeric  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  material has great potential and promising performance for large scale  $\text{H}_2$  production. Because of the appropriate electronic band structure, nonmetallic  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  achieves the same function as conventional metal-based photocatalysts for  $\text{H}_2$  evolution from water. Consequently, doping with metals should be a feasible method of designing new organic-metal hybrid materials based on the special structure of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Metal doping should alter the photochemical properties of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , in particular, reduce the bandgap energy and expand light absorption into the visible range. Here, I also purposely developed a simple soft-chemical method to modify appropriate amount of zinc into the framework of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  ( $\text{Zn/g-C}_3\text{N}_4$ ). All these advantages possessed by  $\text{Zn/g-C}_3\text{N}_4$  hybrids suggest that they could be a desirable photocatalyst with higher photocatalytic activities for  $\text{H}_2$  evolution from water under visible light.

All I did in this thesis is to find some new approaches to improve the photocatalytic activity for hydrogen evolution, especially, under visible light irradiation. These layered materials also show great potential for  $\text{H}_2$  evolution from water. Although the results are still preliminary, and the efficiency and stability still need to improve, this study presents important information related to the design of more functional materials for use in advanced photocatalytic applications.

# 学位論文審査の要旨

主 査 客員教授 葉 金 花

(連携分野「先端機能化学」)

副 査 教 授 村 越 敬

副 査 教 授 谷 野 圭 持

副 査 教 授 加 藤 昌 子

副 査 教 授 稲 辺 保

副 査 客員准教授 加 古 哲 也

(連携分野「先端機能化学」)

学 位 論 文 題 名

## Development of Visible-Light-Driven Photocatalytic Materials for Hydrogen Production

(可視光応答型光触媒材料の開発と水素生成に関する研究)

近年、化石燃料の将来的な枯渇予測や環境汚染防止などの観点から、クリーンエネルギーである水素製造に関する研究が盛んに行われてきている。光触媒反応を利用した水分解反応も無限に存在する太陽エネルギーと水を利用できるため、有力な水素製造方法の1つであると考えられている。しかし、光触媒材料の多くは紫外光下では水分解反応を引き起こすことができるが、そのバンドギャップが大きすぎるため、より長波長の光である可視光ではその反応を引き起こすことができない。紫外光は太陽光のわずか3%程度を占めるにすぎないため、より豊富に存在する可視光でも光触媒反応を示す材料の開発が期待されている。すなわち、可視光応答型光触媒材料による水分解の研究は未だ開拓半ばの分野であり、今後の更なる発展が待たれる状況にあると言い得る。

本論文はこのような状況にある水分解用可視光応答型光触媒の材料開発において、尿素などの有機アミド化合物と金属イオンあるいは金属酸化物半導体とを利用した新規可視光応答型光触媒材料の探索・開発を目的とし、研究が実施されている。また、材料の合成には溶融塩合成法や水熱合成法など多岐にわたる方法を採用し、更なる高活性化についても検討している。さらには触媒毎の触媒活性向上のメカニズムについても併せて議論している。

本論文は全6章により構成されている。

第1章では光触媒反応による水分解を利用した水素製造技術のこれまでの研究成果について総括している。

第2章では1次元ナノベルト状の固体酸層状化合物  $\text{HNb}_3\text{O}_8$  の合成と窒素ドーブによる可視光応答化、そして、その光触媒特性について述べている。窒素ドーピングには従来よりしばしばアンモニアを用いた高温焼成が利用されているが、この方法では高温焼結が必要となり層状構造を壊してしまうため、尿素を用いた低温焼成を利用することで層状構造を維持したまま1次元ナノベルト状固体酸層状化合物の合成が可能となったことが述べられている。この層状構造の維持により還元反応サイトと酸化反応サイトを物理的に遠ざけることができ、光触媒活性の低下原因の1つである再結合を抑制できるようになると述べている。そして、その結果、この材料は犠牲剤含水溶液から効率よく水素を生成することができると結論している。

第3章では同じく層状化合物である窒素ドーブ  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  の層間幅の制御とその水分解特性の変化について議論している。層間の幅の拡大には合成時にナノシリカのスペーサーを導入し、また、 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  単独では可視光を吸収しないため、2章と同様に尿素を用いた窒素ドーピング法を利用して可視光応答化を試みている。その結果、スペーサー導入による層間の幅の拡大により水分解活性が向上することを明らかにしている。層間の拡大により、水などの反応物質がより容易に層内に入り込むことができるようになったため活性が向上したと結論している。

第4章では、尿素を原料として利用したカーボンナイトライドポリマーで表面が修飾された窒素ドーブ型タンタル酸化物の合成と水素製造特性の向上について報告されている。この系ではカーボンナイトライドポリマーが増感剤として働き、カーボンナイトライドポリマーの光励起によって生じた電子がタンタル酸化物に注入されることで、電荷分離が促進され、より水素製造特性の向上が図られると結論している。

第5章では、金属イオンをドーブしたグラファイト状カーボンナイトライド( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )を利用した水素製造とドーブ量と光触媒活性の関係について検討している。このカーボンナイトライドの合成には有機アミド化合物ジシアンジアミドを原料として使い、カーボンナイトライドを構成する tris-triazine building block 間の隙間に金属イオンのドーブを試みている。特に、亜鉛イオンを適量ドーブするとドーブしないものに対して活性が大幅に改善することを明らかにしている。

第6章では本研究を総括し、さらに今後の可視光応答型光触媒に関して新規材料の開発と最適な助触媒などの添加によるさらなる特性改善およびその展望について述べている。

これを要するに著者は高効率可視光応答型光触媒材料の開発において有機アミド化合物と金属イオンあるいは金属酸化物半導体をベースにして新しい材料の探索、作製を行い有望な光触媒材料の開発そして活性向上のための新しい知見を得ているといえる。そして、本論文のこの成果は光触媒材料に関わる科学技術の発展のみならず、材料科学の発展に対して貢献するところは大きなものがあるといえる。3編の関連原著論文が英文で国際誌に掲載されている。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格があるものと判定した。