

学位論文題名

Synthesis and Photocatalytic Property of NaNbO_3
Semiconductor

(ニオブ酸ナトリウムの合成とその光触媒特性)

学位論文内容の要旨

Recently, semiconductor photocatalysis has attracted particular attentions because of its potential ability to provide the sustainable and environmental-friendly energy by converting solar energy into chemical fuels, such as H_2 and hydrocarbons. However, a breakthrough in the conversion efficiency is still needed for realization of practical application. It has been argued that the recombination of photo-generated electron-hole pairs greatly affected the photocatalytic performances. In this work, the research target is to understand the effect of crystal and electronic structures on photocatalysis and to improve the generation and separation of photo-generated electron-hole pairs towards high photocatalytic activity. To achieve these purposes, the main strategy is to construct NaNbO_3 with different crystal structures and investigate the relationship between crystal structure and photocatalytic performances in solar energy conversion, such as H_2 generation and CO_2 reduction.

Firstly, controllable syntheses of orthorhombic and cubic NaNbO_3 were investigated. It was found that orthorhombic NaNbO_3 , a stable phase at room temperature, could be prepared using inorganic starting reagents. However, cubic NaNbO_3 , which usually exists at the temperature above 913 K, could be controllably synthesized at low temperature via a surface coordination modulation using organic starting reagents. The generation of cubic NaNbO_3 was attributed to the organic ligands coordinated on the surface of NaNbO_3 crystal which lowers the surface energy of cubic NaNbO_3 crystals. The sample in cubic phase shows significantly higher activities than the orthorhombic NaNbO_3 sample in photocatalytic H_2 evolution and CO_2 reduction.

Secondly, theoretical calculation was carried out to understand the effect of crystal and electronic structures on photocatalytic efficiency over cubic and orthorhombic NaNbO_3 . The results revealed that the band-gap difference between the two phases of NaNbO_3 is caused by the variant octahedral ligand field. The high symmetry in cubic NaNbO_3 results in its unique electronic structure which is beneficial for the electron excitation and migration and thus

contributes to its higher photocatalytic activity than orthorhombic NaNbO_3 . Furthermore, experiments were performed to confirm the different properties of cubic and orthorhombic NaNbO_3 by fabricating the samples with similar surface area.

Thirdly, photocatalytic performances of NaNbO_3 were further improved by constructing surface-phase junctions between cubic and orthorhombic phases to effectively improve the separation of photo-generated electron-hole pairs. NaNbO_3 with mix-phase structure was selectively synthesized by controlling the oxidation temperature of the surface organic ligands coordinated precursor. The results show that the photocatalytic activities of NaNbO_3 are greatly enhanced by fabricating mix-phase structure, which indicates that the formation of surface-phase junctions between cubic and orthorhombic NaNbO_3 could avoid the electron-hole recombination in orthorhombic NaNbO_3 and improve the charge separation efficiency in the mix-phase NaNbO_3 samples.

Fourthly, because pure NaNbO_3 could response only to the UV light, which just occupy about 4% of the total solar spectrum, the light harvest of NaNbO_3 was improved by using second order non-linear optical crystal as a light frequency converter. With LiNbO_3 crystals added to the reaction system, the visible-light activity of H_2 evolution over NaNbO_3 was improved.

In summary, this thesis revealed that the photocatalytic performances of NaNbO_3 are greatly affected by the crystal structures. Cubic NaNbO_3 has higher activities in H_2 generation and CO_2 reduction than orthorhombic NaNbO_3 due to its unique electronic structure which benefits the generation of photo-induced electron-hole pairs and the charge migration. The photocatalytic activity could be continually improved by constructing NaNbO_3 with mix-phase structure, which can benefit the separation of the photo-generated electron-hole pairs. Furthermore, using non-linear optical crystals could effectively improve the generation of photo-induced electrons.

学位論文審査の要旨

主 査	客員教授	葉	金 花 (連携分野)
副 査	教 授	村 越	敬
副 査	教 授	坂 口	和 靖
副 査	客員准教授	加 古	哲 也 (連携分野)

学 位 論 文 題 名

Synthesis and Photocatalytic Property of NaNbO_3 Semiconductor

(ニオブ酸ナトリウムの合成とその光触媒特性)

博士学位論文審査等の結果について (報告)

近年、エネルギー資源の枯渇対策の観点から、再生可能エネルギーに関する研究が盛んになってきている。その再生可能エネルギー製造技術として有望なものの1つに光触媒反応で、水あるいは二酸化炭素を還元し、水素やメタノール、メタンなどを生産する方法がある。しかし、これらの炭化水素の生成には多電子反応を必要とするため、未だ強力な触媒反応を引き起こすことのできる光触媒材料が見出されていない。反応機構の解明及び新物質開発による効率の改善が最重要課題である。

本論文は、このような状況にある光触媒による水素、メタンなどといった化学エネルギーの製造について、著者は伝導帯位置が高く、すなわち還元力の比較的に高いとされるニオブ酸ナトリウム光触媒に焦点をおき、まず異なる結晶構造を持つニオブ酸ナトリウムの選択的合成方法を確立し、そして、その結晶性、結晶構造、相比と光触媒特性との関係を明らかにすることを目的としたものである。

本論文は全6章で構成されている。

第1章では光触媒反応を利用した水や二酸化炭素からの水素、メタンといった化学エネルギーの製造に関するこれまでの研究成果について総括している。

第2章では立方晶、斜方晶と結晶構造の異なるニオブ酸ナトリウムの作製方法とその光触媒特性について述べている。これらの光触媒の作製には無機系ニオブ塩あるいはニオブ系金属有機化合物を出発原料に用い、錯体重合法を用いることでそれぞれ斜方晶、立方晶からなるニオブ酸ナトリウムの合成に成功している。そして、その結晶構造の違いは出発

原料由来の有機配位子の働きによると結論している。光触媒活性は水からの水素生成、二酸化炭素のメタンへの還元特性を用いて評価し、どちらの特性とも立方晶からなるニオブ酸ナトリウムが優れていることを明らかにしている。

第 3 章では立方晶、斜方晶ニオブ酸ナトリウムのそれぞれのバンド構造を第一原理計算と各種分光測定の結果から見積もり、その結果を利用して光触媒活性の差を説明している。まず、分光測定の結果から立方晶ニオブ酸ナトリウムのほうがバンドギャップが小さく、より多くの入射光を吸収できることを明らかにし、また理論計算の結果から光照射によって生成した電子の移動しやすさも立方晶のほうが優れることを明らかにしている。そして、これらの優位性は立方晶がより優れた光触媒特性を示す一因であると結論している。

第 4 章ではニオブ酸ナトリウムの熱構造相転移現象を利用して、斜方晶、立方晶の両相が混在する複合材料を作製し、両相の存在比と光触媒活性との関係について検討している。その結果、両相からなるニオブ酸ナトリウム光触媒材料はどちら 1 つの相からなるニオブ酸ナトリウムよりも優れた光触媒活性を示すことを明らかにしている。2 相の接合により斜方晶から立方晶へ電子が、逆に立方晶から斜方晶へホールが拡散し、電荷分離が促進されるため、両相が混在するニオブ酸ナトリウムがより高活性な光触媒特性を示すと結論している。

第 5 章では固相反応法で作製した結晶性のより優れたニオブ酸ナトリウムあるいはニオブ酸リチウムを非線形光学バルク材料として用い、これらのバルク材料と錯体重合法で作製したナノ材料を組み合わせることによる可視光照射下での光触媒活性の向上について検討している。ナノ材料単独、バルク材料単独で用いた場合は、ニオブ酸ナトリウムのバンドギャップが大きすぎ、可視光を吸収できないため光触媒活性は示さないが、ナノ材料とバルク材料を組み合わせると有意な光触媒特性を示すことを明らかにしている。これは可視光照射により非線形光学バルク材料が第 2 次高調波（紫外光）を発生し、それをナノ材料が吸収し、光触媒特性を発現するためであると結論している。

第 6 章では本研究を総括し、今後のニオブ酸ナトリウム光触媒および水素、メタンといった化学エネルギーの製造反応の特性改善の展望について述べている。

これを要するに著者は、異なる結晶構造を持つニオブ酸ナトリウムの選択的合成方法を確立し、また、結晶構造の違いや異なる構造のニオブ酸ナトリウムを組み合わせることで、より高い光触媒活性を得ることができるという新しい知見を得ている。本論文のこの成果は材料科学の発展のみならず、グリーンケミストリーやそれらに関連する学際領域の発展に対して寄与するところは大なるものといえる。

よって、著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。