

氏名	SOONTORNC HAIYAKUL WASUSATE		
学位の種類	博士（理学）		
学位記番号	総博甲第126号		
学位授与年月日	平成30年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項		
文部科学省報告番号	甲第622号		
専攻名	総合理工学専攻		
学位論文題目	Preparation of Titanate Nanosheets with High Photocatalytic Activities by Rh-Doping and Addition of Visible-Light Sensitivity (Rhドーピングによる高い光触媒活性を示すチタン酸ナノシートの作製と可視光感応性の付与)		
論文審査委員	主査	島根大学准教授	笹井 亮
		島根大学教授	廣光 一郎
		島根大学教授	小俣 光司
		島根大学教授	山田 容士
		首都大学東京教授	高木 慎介

論文内容の要旨

Titanate nanosheet (TiNSs) is one of TiO_2 structure with the width of 1-2 nm but it has a surface area of μm^2 . Titanate nanosheet is from the exfoliation of layered titanate compound i.e. layered alkaline titanate $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ (A:Na, K, $n \geq 3$), or lepidocroate-type titanate, $\text{Ti}_{2-n/4}\square_{n/4}\text{O}_4$ ($n \sim 0.7$; \square , vacancy). This TiNSs can work as a photocatalyst. However, the photocatalytic activity of these nanosheets is not sufficient for their application as the photocatalyst for degradation reaction of toxic organic compounds, and also for photo induced hydrogen production from water splitting reaction. Thus, the improvement in their photocatalytic activity is desired.

In our research, we aim to develop and enhance the capability of titanate nanosheets as a photocatalyst which was exfoliated from layered sodium titanate and layered potassium titanate by Rh doping. From several results, we could synthesize Rh doped titanate nanosheets with varied doping amount. The effect of Rh doping results in improved the photocatalytic activity of titanate nanosheets when used as a photocatalyst for organic dye degradation, moreover it also improve the photocatalytic activity of TiNSs for hydrogen production from reduction reaction of water under UV light. The key of this improvement was involved in the existence of Rh in 2 ionic states which a Rh^{3+} and Rh^{4+} and the redox reaction of them under the UV light irradiation. The Rh doping did not only effect on the photocatalytic activity, but also resulted in the change electronic band structure of TiNSs. When the Rh doping amount increased, it came out in the large photoabsorption band in the visible light which did not exhibit in non-doped TiNSs. However, Rh doped TiNSs still did not active under visible

light. Nonetheless, Rh doping effect on photocatalytic activity of titanate nanosheet is fascinating. Even though, it may not active under visible light but only under UV light irradiation. Rh doping plays a key role in dominating Rh^{3+} which helps in photo-reduction, while Rh^{4+} aids in photo-oxidation. Consequently, Rh^{3+} acts as electron pool along with Rh^{4+} as a hole pool, and we found the possible mechanism of Rh^{3+} and Rh^{4+} outcome on the improvement of photocatalytic activity of titanate nanosheets.

Even though, Rh-doped titanate nanosheet still responds only UV light, but it can be used as a building block of dye-sensitized semiconductor photocatalyst without the needs to use cocatalyst. Thus, the using of Rh-doped titanate nanosheet as a building block of dye-sensitized semiconductor photocatalyst is a better approach to investigate the photocatalytic activity only occurred from sensitizer dye and semiconductor. In this research, two inorganic and organic dyes are chosen as models which are Ir(III) 2-phenylpyridine, 2,2'-bipyridine [$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+$] as an inorganic dye and α , β , γ , δ -tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin (TMPyP) as an organic dye. Even though, $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+$ and TMPyP have LUMO level higher than $\text{Ti}_3\text{NS:Rh}_x$ but the measurement of H_2 production under visible light irradiation ($\lambda \geq 380$ nm) showed that only $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+$ dye-sensitized $\text{Ti}_3\text{NS:Rh}_x$ can produce H_2 by using triethylamine as an electron donor. From this, it states that electron injection between TMPyP and $\text{Ti}_3\text{NS:Rh}_x$ occurred inefficiently.

In this work, we tried to improve and develop a visible light active high photocatalytic activity materials by based on nanoscale sheet-liked material. The result turn out into that the Rh doping can improve the photocatalytic activity but their still far from practical used for solar energy conversion system. Besides the use of Rh doping, combining of titanate nanosheet with photosensitizer was used with the hope of titanate nanosheet can be active under visible light. Moreover, the combination of Rh doping with dye-sensitizer found to be a new promising development of photocatalyst material with high efficiency, and visible light respond.

論文審査結果の要旨

化石燃料の枯渇や化石燃料を用いた発電に伴う炭酸ガス発生による地球温暖化の問題を解決する方法のひとつとして、再生可能エネルギーの利用が叫ばれている。再生可能エネルギーのうち、日々無限に降り注ぐ太陽光をエネルギー源としたエネルギーシステムの構築が切望されて久しい。近年では太陽電池などすでに実用化されている太陽光の電気エネルギー変換デバイスに加え、水素や一酸化炭素などの化学エネルギーへ変換・貯蔵するシステム実現に向けた研究が精力的に行われている。この太陽光-化学エネルギー変換に必要な材料として光触媒材料が知られている。1972年に本多・藤嶋により発見された酸化チタンを中心に様々な酸化物が光触媒として研究・開発されている。多くの光触媒がバルク結晶であるため光照射下で発生する電子とホールが結晶表面に到達する前に消滅してしまい、光の利用効率が思ったほど向上しない。これを解決するためにナノサイズの結晶を利用した研究が進められている。近年 Mallouk や佐々木らにより水溶液系で比較的容易に様々な酸化物のナノシートがコロイド水懸濁液として調製可能であることが報告された。その中で酸化物半導体ナノシートは、光触媒の活性点を有する表面が十分に広いにも関わらず、その厚みが 1 nm 程度と薄いため、光を吸収することにより発生する電子とホールを効率よく表面に出現させることができることから、太陽光-化学エネルギー変換のための光触媒材料のひとつとして大いに期待されている。しかし、多くの酸化物半導体ナノシートは光触媒活性が比較的 low、さらに太陽光にわずか数%しか含まれない紫外線照射下でしか活性を示さない。これらの問題点を解決するための方法として、貴金属元素を結晶構造中にドーピングすることによる電子構造の変調や、可視光吸収能を有し、光吸収により生成される励起電子を酸化物半導体ナノ

シートの伝導帯へ注入可能な光増感色素の複合化が知られている。

本論文では、チタン酸ナノシート (TiNS, 本論文では $\text{Ti}_3\text{NS}([\text{Ti}_3\text{O}_7]^{2-})$ および $\text{Ti}_4\text{NS}([\text{Ti}_4\text{O}_9]^{2-})$ を用いている) の光触媒活性の向上を目指し、TiNS の Ti サイトに Rh をドーブした物質 ($\text{TiNS}:\text{Rh}_x$, x は Rh ドープ量) を合成し、得られた TiNS を用いてメチレンブルーの光誘起酸化反応実験およびトリエチルアミンを犠牲材とした光誘起水素発生反応実験を行い、Rh ドープの効果ならびに反応機構を明らかにすることを目的に研究を行った。加えて、最も高い光誘起水素発生能を示した $\text{TiNS}:\text{Rh}_x$ を可視光下で駆動させることを目的に光増感色素のひとつである Ir 錯体の複合化を試み、得られた複合体を用いた光誘起水素発生実験を行い、光増感機構ならびに Rh の効果を明らかにする目的の研究を行った。本論文はこれらの成果をまとめた全 7 章からなるものである。

第 1 章では、本論文で報告した研究の背景について、太陽光利用、特に太陽光-化学エネルギー変換の重要性、酸化物半導体光触媒を用いた光-化学エネルギー変換系の実情と課題、酸化物半導体ナノシートの有効性と課題、可視光の利用効率向上のための取り組みなどについてまとめると共に、研究を始めた動機、解決すべき問題点ならびにそれを解決するために掲げた目的について記してある。

第 2 章では、本論文で行う研究の国内外での状況を把握するために調査した既報論文の概要についてまとめられている。

第 3 章では、光触媒能を有する TiNS として知られる Ti_3NS の Ti サイトに Rh ドープした $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ の合成に成功すると共に、光学的かつ光電気化学的手法によりその電子構造 (バンドギャップ値、伝導帯 (CB) 準位、価電子帯 (VB) 準位) をはじめて明らかにし報告した。その結果、Rh ドープによる電子構造の変化は、CB 準位には影響せず、VB 準位をわずかに低下させることを明らかにしている。さらに合成した $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ を用いた紫外線照射下でのカチオン性有機イオンであるメチレンブルー分解実験の結果、Rh ドープにより光誘起酸化分解反応活性が向上し、その効率は Rh ドープ量の増加と共に増加することも明らかにしている。一方で暗所での吸着実験の結果から、この活性向上が吸着能の向上に伴うものではなく、光照射により Rh の 4 価と 3 価間の Redox が誘発され酸化反応活性が向上することをはじめて明らかにしている。一方でアニオン性有機イオンであるメチルオレンジでも同様の実験を行ったが、この場合には $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ が負に帯電しているため吸着がまったく起こらず、分解反応が進行しないことを明らかにし、分解反応は $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ 表面への分子の吸着が基点となることを報告している。

第 4 章では、第 3 章で合成した $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ を光触媒として用いた水を水素源とした光誘起水素生成反応実験を行っている。この実験では、犠牲剤としてトリエチルアミンが用いられており、水の完全分解反応が進行すると水素のみの生成が観測できることとなる。また多くの光触媒バルク結晶の活性向上手段として知られる助触媒 (Rh_2O_3 ナノ粒子) を担持させた $\text{Ti}_3\text{NS}(\text{Rh}_x\text{-Ti}_3\text{NS})$ も作製し、 $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ と比較している。実験の結果は、 Ti_3NS は光誘起水素発生活性をほぼ示さないのに対して、 $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ はわずかにでも Rh をドーブすることで、顕著な光誘起水素発生活性を示すことが明らかとなった。これはドーブされた Rh サイトが水素発生サイトとして働くことを示すものである。Rh ドープ量を増加させた場合には、Rh/Ti 比が 0.01 で最大となり、それ以上では活性が低下する。この現象は、Ti サイトに取り込まれている Rh の価数変化、すなわち低ドープ量での主 Rh 種である Rh^{3+} は水素発生活性サイトとして働くが、ドープ量の増加に伴い存在量が増加する Rh^{4+} は水素発生活性サイトとしては機能できないためと説明できることを報告している。この結果は、 Rh^{3+} のドープ量を向上させることができればさらに水素発生活性を向上できることを示すものである。比較とした $\text{Rh}_x\text{-Ti}_3\text{NS}$ においては助触媒の効果が明確に観測された、この系においても同様に Rh/Ti 比が 0.01 で最大の活性を示すと共に、それ以上では活性の低下が観測された。さらに最大活性は $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ よりも高かった。これは、助触媒である Rh 酸化物ナノ粒子中で Rh はすべて活性の高い 3 価であるため、3 価と 4

価が混ざった $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ よりも高い活性を示したと考えられる。さらに加えて、 $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ が黄褐色を示すことから、可視光下での活性を確かめている。結果としては Rh の $d-d$ 遷移に伴う光吸収では水素発生活性を発現できないことを明らかにしている。

第 5 章では、第 4 章で用いた $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_0$ と最も水素発生能の高かった $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_{0.03}$ に対して、光増感能を有する色素として Ir 錯体とポルフィリンを複合化し、それぞれについて犠牲剤としてトリエチルアミンを用いた光誘起水素生成反応実験を行っている。その結果、Ir 錯体を複合化することで、 $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_0$ および $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_{0.03}$ が 380 nm 以上の可視光照射下で水素発生活性を示すことが明らかとなった。さらにその発生量は、紫外光照射下で活性が高かった $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_{0.03}$ が $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_0$ の約 20 倍の活性を示すことを明らかにしている。これらの結果は、Ir 錯体を用いることで光増感作用により、本来紫外光照射下でしか活性を示さない $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ を可視光照射下において活性を示すように改良できることを示すものである。一方、ポルフィリンを複合化した場合には、複合体が蛍光を示すと共に、可視光照射下での水素生成は確認できなかった。これは、本系においてはポルフィリンから $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ の伝導体への電子注入が起こらなかったためと考えられる。これらの結果は、可視光照射下で水素発生活性を示す光増感色素を用いた酸化物半導体ナノシート光触媒の新しい系を見つけたことを示す。

第 6 章では、第 5 章まで扱ってきた Ti_3NS と類似の結晶構造を有するが組成の異なる $[\text{Ti}_4\text{O}_9]^{2-}$ ナノシート (Ti_4NS) の Ti サイトに Rh をドーピングしたナノシートを合成し、得られた $\text{Ti}_4\text{NS}:\text{Rh}_x$ の光触媒能を評価するために、 $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ と同様にメチレンブルーの光分解反応実験を行った。 $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ の場合と同様に固相法により目的の $\text{Ti}_4\text{NS}:\text{Rh}_x$ を合成できることを明らかにしている。暗所におけるメチレンブルーの吸着実験の結果、 $\text{Ti}_4\text{NS}:\text{Rh}_x$ は $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ よりも約 4 倍高い吸着能力を有することを明らかにし、それが結晶の単位格子の大きさに依存するものと結論付けている。この結果を踏まえ行った光分解反応の結果、光分解活性も $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ よりも高かった。この活性の高さは、分解反応が $\text{Ti}_4\text{NS}:\text{Rh}_x$ の表面で起こることを考慮すると、吸着量の違いにより引き起こされるものであることは明らかである。また、Rh ドーピングの効果については、 $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ よりも効果的ではないものの Rh ドーピングによる活性向上は観測された。この活性向上メカニズムについては、 $\text{Ti}_3\text{NS}:\text{Rh}_x$ と同様と結論付けている。

最後に第 7 章で、本博士論文をまとめると共に、本系の今後の課題等を踏まえた材料設計について示している。

上記成果は、レフェリーシステムのある欧文学術誌に 2 編が掲載されており、申請者はその論文の筆頭執筆者である。本論文に関わるいくつかの内容は、学術研究発表会にて申請者が発表者となって、随時発表されており（国際会議：9 件、国内会議：18 件）、そのうちの 6 件については、優秀発表賞（口頭発表：2 件、ポスター発表：4 件）として高く評価されている。また、関連論文 2 件に関しても、共著者として研究に関わっている。なおいずれの論文においても学術的に新規かつ重要な内容を含むものであり、その水準は国内外において十分なものと判断できる。したがって、申請者の研究内容は、無機化学、材料科学、触媒化学分野の研究者にとって学術的に有用な知見であり、博士（理学）の学位を授与するに値すると判断し、合格と判断した。