



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Structural and Environmental Modulation on Graphitic Carbon Nitride Materials for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	劉, 貴高
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12502号
Issue Date	2016-12-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/64441
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Guigao_Liu_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏 名 劉 貴高

	主 査	教 授	加藤 昌子
	副 査	客員教授	葉 金花
審査担当者	副 査	教 授	増田 隆夫
	副 査	教 授	武田 定
	副 査	客員准教授	野口 秀典

学 位 論 文 題 名

Structural and Environmental Modulation on Graphitic Carbon Nitride Materials for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution

（構造及び反応場を制御したカーボンナイトライド光触媒による水素生成に関する研究）

近年、グラフィティック・カーボンナイトライド ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) はメタルフリー光触媒として高い注目を集めている。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は、水の酸化還元に対し、適切な伝導帯、価電子帯位置を有しながら、高い化学的及び熱的安定性を示すことから、低コストの水素発生光触媒材料として期待されている。しかしながら、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は太陽光スペクトルに対し、光吸収範囲がまだ不十分な上、光励起電子と正孔の再結合が速いため、表面での光触媒反応による水素発生が限定的である。本論文では、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 系材料の構造及び反応環境を設計、制御することにより、上記課題を克服し、水素発生に優れた $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料の開発を目的としている。また、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 系材料における光触媒反応のメカニズムについても明らかにしようとしている。

本論文は全5章で構成されている。

第1章では、光触媒材料による水分解に関する原理や、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ を中心とした光触媒材料の開発現状、課題について総括している。

第2章では、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の光吸収範囲の拡大ならびに光励起キャリアーの分離及び移動を改善することを目的に研究している。 Ar 雰囲気中に $150\sim 350^\circ\text{C}$ での NaBH_4 による熱処理を施すことにより、一連の試料を調製し、熱処理温度と結晶構造、バンド構造、光物性および光触媒特性との関連について詳しく調べている。その結果、熱処理温度が高くなるに連れ、 C/N の組成比が高くなり、窒素欠損の導入に伴うバンドギャップの狭窄化および吸収端のレッドシフトが観測されている。また、Mott-Schottky プロット解析から従来の n 型伝導に加え、 p 型伝導を示すドメインが共存していることが明らかとなっている。FTIR 測定から、熱処理に伴いシアノ基が導入され、その電子受容体的特性が p 型伝導をもたらす要因であると帰属している。このような p と n 型ドメインが混在している材料においては、ホモジャンクションの構築が容易に推測されている。その内部電場の形成によって電荷分離が促進され、結果的

に、可視光照射下において水素発生活性を 5 倍以上に高めることに成功した。

第 3 章では、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の面内構造秩序の改善による光励起キャリアーの効率的な分離と移動を目的に行っている。自己組織化された **heptazine** を前駆体に用いることで、空間的に制約された重縮合過程を通じ、面内構造秩序の高い $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の合成を目指している。その結果、加熱速度が低いほど面内構造秩序が改善されることが明らかとなっている。また、面内構造順序が高くなるに連れ、 π 共役系芳香環内の電子の非局在化が高められ、その結果、光励起キャリアーの寿命が 3 倍以上長くなり、高い電荷分離と移動をもたらしている。このような面内構造秩序を制御した $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 材料には従来の合成法で調整した材料に比べ、約 14 倍も高い水素発生活性を実現している。

第 4 章では、自然界の光合成からインスピレーションを得て、リン酸水素イオン (HPO_4^{2-}) による反応環境の調整による水素発生特性への影響について詳しく検討している。その結果、 HPO_4^{2-} の添加はプロトンの還元のみならず、ホルの酸化も促進できることが明らかとなっている。さらに、リン酸イオンが自然界の光合成における作用に近い役割を演じ、すなわち、プロトンポンプとして反応溶液中のプロトン移動を容易にする一方、メディエーターとしてプロトン還元にも直接関与し、カルビンサイクルのような水素発生経路を形成することを明らかにしている。その結果、適量の HPO_4^{2-} による反応環境を制御することで、可視光照射下 (420nm) における水素発生の量子収率が 26.1% に達し、これまでの文献報告を超えるパフォーマンスが得られている。

第 5 章では本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上を要するに、著者は、メタルフリー光触媒 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ に着目し、独自の手法を駆使した材料の創製を行うことにより、面内構造秩序の改善並びにホモジャンクションの構築を通じ、光励起キャリアーの寿命の延長、分離および移動効率を大幅に向上させることに成功した。また、 HPO_4^{2-} イオンによる反応環境を制御することで、光触媒表面における酸化還元反応を促進し、可視光照射下での水素発生半反応の高効率化を実現した。これらの研究は光触媒材料の構造、表面特性・反応性に関して重要な知見を提供し、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なるものがある。

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あるものと認める。