



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Structure Engineering of Carbon-based Materials for Efficient Photocatalysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	李, 云祥
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14013号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78136
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	LI_Yunxiang_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 李 雲祥

	主査	教授	加藤 昌子
	副査	特任教授	武田 定
審査担当者	副査	客員教授	葉 金花
	副査	客員教授	白幡 直人
	副査	講師	藤田 進一郎

学 位 論 文 題 名

Structure Engineering of Carbon-based Materials for Efficient Photocatalysis
(高効率光触媒の構築に向けた炭素系材料の構造制御に関する研究)

近年、カーボンナイトライド (C₃N₄) などの金属元素を含まない炭素系材料は、その適切なバンドギャップおよび合成の容易さから新たな光触媒材料系として注目を集めている。しかし、C₃N₄ には面内欠陥が多く存在するため、電子伝導性が低く、光励起キャリアの速やかな移動・分離の妨げになっている。また、バルク材料には反応活性点に欠けるなど、光触媒反応における活性が限定的である。本論文では、C₃N₄ 面内構造へのカーボンチェーンの修飾、ナノシート剥離、および表面への Co 単原子助触媒の担持など、種々構造制御手法を駆使することで、高効率な光触媒材料の構築を目的としている。また、炭素系光触媒材料における構造、表面特性および反応性の関連を研究し、光触媒反応の動作機構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、光触媒反応の原理や、C₃N₄ などの炭素系材料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、C₃N₄ の面内欠陥の修復による光触媒活性の改善を目的に研究している。出発原料のメラミンに少量 (～ 1 wt %) の Glycine、L-Cysteine、および L-Arginine を混合し、550 °C で熱処理を施すことで、構造制御を試みている。その場 FTIR 分光測定などから、これらのカーボンチェーンは強い C-N 共有結合を介し C₃N₄ の面内欠陥を修復し、その結果、電子伝導性および光励起キャリアの移動・分離が大幅に改善されたことが明らかとなっている。特に Glycine を埋め込んだ場合、光触媒反応による水溶液からの H₂ 発生および CO₂ の光還元においてそれぞれ 13 倍および 29 倍の活性向上が得られている。

第 3 章では、C₃N₄ 材料の反応活性点を増やすため、バルク材料を簡便にナノシート化する手法の開発、および剥離/再集積に伴う光触媒活性の影響について詳しく研究している。従来の剥離法では複雑なプロセスを要するが、本研究では、予め C₃N₄ の層間に OH 基を修飾し、その後溶液を酸性に調整するだけで、高い収率 (48 %) の剥離に成功している。層間に閉じ込められた OH 基と H⁺ がその場反応で生成した水分子の膨張効果により、C₃N₄ の剥離を促したことが明らかとなっている。このように剥離したナノシート C₃N₄ は比表面積が高く、多くの反応活性点を有するため、可視光照射下の IPA 分解反応においてバルク材に比べ 10 倍以上の活性向上が得られている。また 420 nm での量子収率 (AQY) は 27 % にも達している。興味深いことに、剥離した C₃N₄ ナノシートはアルカリ性溶液において、層間の水素結合により、ナノシートが再び集積化する。また、剥離/再集積に伴う光触媒活性を含む各種材料特性も可逆的であることを見出している。

第 4 章では、更なる活性点の創出を目的に、窒素リッチカーボンシート (NC) に Co 単原子を植え付けることで、高効率な水素発生用助触媒 Co-NC の構築を報告している。理論計算からこのように設計した Co-NC 触媒は Fe-NC、Ni-NC などの触媒に比べ、水素吸着に対し最も小さいギブス自由エネ

ルギーを有するため、優れた水素発生触媒としての可能性を有している。実際 CdS 半導体に担持したところ、可視光照射下において、Pt を凌ぐ優れた水素発生活性（量子収率：64 %）が得られている。興味深いことに、後処理として 500 °C でのアニーリングの有無によって、光触媒反応活性に大きな差が見出されている。これは熱処理によって助触媒/半導体の界面に付着している表面汚染炭素が除去され、光触媒反応に重要な電子移動がスムーズになったためと結論している。

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、著者は、メタルフリー光触媒 C₃N₄ に着目し、独自の手法を駆使した材料の構造制御を行うことにより、速やかな電荷移動・分離の促進および新たな活性点を創出し、光触媒活性の著しい向上に成功した。また、pH 値を調整するだけで C₃N₄ のナノシート化&再集積化を実現できる簡便な手法を開発し、さらに貴金属 Pt を凌ぐ新規助触媒として単原子触媒 Co-NC の開発に成功した。これらの研究は高活性光触媒材料の開発に向け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。