HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Graphitic Carbon Nitride Based Photocatalysts : Design, Synthesis and Properties Investigation [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	劉, 維
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14260号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79437
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Wei_LIU_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　劉　維

審査担当者	主査	教授	安住 和久
	副査	教授	忠永 清治
	副査	教授	西井 準治
	副査	教授	島田 敏宏
	副査	准教授	長浜 太郎

学 位 論 文 題 名

Graphitic Carbon Nitride Based Photocatalysts: Design, Synthesis and Properties Investigation
（黒鉛相窒化炭素基光触媒の設計・合成と性能研究）

本博士論文では、黒鉛相窒化炭素 (g-C_3N_4) 系光触媒の高効率化のための新しい合成法について研究が行われている。

g-C_3N_4 系光触媒は、光による二酸化炭素の還元、水素発生、有害物質の分解、抗菌作用など様々な方面で注目され研究が進んでいる。本博士論文の研究では、g-C_3N_4 の微細構造・化学構造を変化させることによって電子構造、表面積、電荷分離特性、電荷輸送特性などを向上させることを目指した。新しい合成プロセスを複数開発し、構造と電子構造については、可能な手段をほぼすべて用いて解析を行った。また、光触媒反応については水素発生と色素分子 (RhB) の酸化分解を用いて評価した。

得られた結果を論文の構成に従って説明する。

第 1 章では研究背景の説明と g-C_3N_4 系光触媒のこれまでの研究に関するレビューが記載されている。

第 2 章では、数層に剥離した多孔性 g-C_3N_4 (fl-P-CN) の新しい合成法として、空気中加熱によるエッチングと液体窒素中での窒素ガス発生による g-C_3N_4 の層間剥離が述べられている。空気中加熱により g-C_3N_4 は表面の一部が酸化され、多孔質化と層の剥離がおこる。直後に液体窒素に投入することにより、一部多孔質化した g-C_3N_4 中で激しく窒素ガスが発生してさらに層間剥離が進展する。その結果、g-C_3N_4 の π 共役系のサイズが面内・面間とも小さくなることによる電子構造・電荷分離特性の変化と、表面積が大きくなり多孔質化する効果によって、fl-P-CN の光触媒活性は向上した。活性種捕捉剤を加えることにより、この光触媒による RhB の分解に関する活性種は光で生成した正孔であることがわかった。これらの結果は、g-C_3N_4 系物質の構造・サイズの効果と光触媒特性に関する知見を高めるものである。

第 3 章では、数層の g-C_3N_4 ナノ平板構造を合成するための別の方法として、果糖を加えてボールミルで粉砕する方法を開発した。食塩、ホウ酸、メラミンなどを加えて粉砕しても効果はほとんどなかったが、果糖またはショ糖を加えると層の剥離が顕著に進展した。これは、水中への分散性の著しい向上をもたらした。この果糖粉砕法により、g-C_3N_4 の表面積が増大するとともに、可視・紫外吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルから、光キャリアの再結合が抑制されることがわかった。水素発生効率はバルクに比べて 2 ～ 3 倍に向上した。反応機構をしらべるため、活性種捕捉剤を加えて変化を調べたところ、この光触媒による RhB 分解に関する活性種は super oxides であることがわかった。これらの結果から、g-C_3N_4 において層間剥離により電荷分離と電荷移動、ひきつづく光触媒反応に正の効果がもたらされることが明らかになった。これらは、g-C_3N_4 系光触媒の性能向上に向けた指針として重要である。しかし、問題点も明らかとなった。層間剥離と面内サイズ減少により量子サイズ効果が働き、バンドギャップが大きくなるため、ブルーシフトによって可視光の吸収が弱くなり、可視光に対する光触媒性能が落ちてしまうことである

第４章では、前章で明らかになったブルーシフトの問題を解決する方法を探っている。果糖を加えた粉砕で層間剥離した g-C_3N_4 を大気中で急速加熱することにより、水素発生効率がバルクの約７倍、果糖粉砕直後の試料の約３倍に向上した。X 線回折、TEM、窒素吸着測定により、g-C_3N_4 試料の全体構造と結晶性は大気中急速加熱により変化していないことが明らかになった。しかし、微視的には FTIR から、加熱後試料でシアノ基が増えていること、また ^{1}H-固体 NMR により C-NH/-NH_2 が減っていることがわかった。これらは、表面の C-N 結合の組み換え、修復がおこっていることを示している。さらに XPS 測定では、N 原子が減少していた。光吸収スペクトルでは、光吸収端はレッドシフトし、欠陥準位がバンドギャップ中に現れた。光触媒活性は、水素発生効率は向上したが、RhB 分解特性は微減であり、顕著に異なっていた。これについては、表面の触媒活性サイトの違いの効果が考えられる。このように、大気中加熱という簡便な方法で表面の化学結合を変化させ、光触媒活性を向上できたことは応用上有意義である。また、今回得られた分光学的知見により光触媒活性と構造・電子構造の関連性に重要なデータが付け加えられた。
第５章には包括的な結論が述べられている。

これを要するに、本博士論文は、g-C_3N_4 系光触媒の性能向上のための実用的な方策および基礎的な知見を与えるものであり、この分野の発展に資するところ大である。よって、著者は博士（工学）の学位を授与するに値すると判断される。