



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Design and Modification of Spinel Type Ferrites (MFe ₂ O ₄ , M = Zn & Ca) with Highly Efficient Photocatalytic Performance [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	郭, 龍飛
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14673号
Issue Date	2021-09-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/83208
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Guo_Longfei_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 (工学) 氏名 郭 龍飛

審査担当者 主 査 准教授 沖中 憲之
 副 査 教 授 渡辺 精一
 副 査 教 授 上田 幹人
 副 査 教 授 柴山 環樹

学位論文題名

Design and Modification of Spinel Type Ferrites (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Zn} \ \& \ \text{Ca}$) with Highly Efficient Photocatalytic Performance

(高効率光触媒性能を備えたスピネル型フェライト (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Zn} \ \& \ \text{Ca}$) の設計と改良)

近年の環境に対する社会的関心から、廃水中の有害物質の処理がより重要となり、効率的な水処理技術の開発が強く望まれている。半導体ベースの太陽光活性光触媒による分解は、光触媒と太陽エネルギーのみを使用するため、効率的で環境に優しい手法として注目されており、その高い酸化力と還元力により、多くの有害物質や汚染物質の分解除去が可能であり、工場排水の処理や半導体洗浄用超純水の製造等、幅広い利用が期待できる。

太陽エネルギーの約 47.7 % を占める可視光をより有効に利用するため、バンドギャップが狭い(約 1.9 eV) スピネル型フェライト、 ZnFe_2O_4 (以下 ZFO) と CaFe_2O_4 (同 CFO) は、効率的な光触媒として期待されている。しかし、励起電子・正孔の再結合率が比較的大きく、光触媒性能の低下を招く原因となっている。本論文は、この問題を解決するために、ヘテロ接合の形成、合成時条件(燃料、燃料比)の最適化、表面修飾や結晶形の設計による高性能化を試みたもので、全 5 章から構成される。

第 1 章では、色素分解、水分解、二酸化炭素還元等の光触媒の概要、スピネル型フェライト光触媒のレビューと合成方法、光触媒特性向上のための様々な修飾方法を紹介したうえで、本研究の意義、概要とその目的を述べている。

第 2 章では、酸化スズ修飾による ZFO の性能向上を試み、液相燃焼合成(SCS)法で製造された酸化スズ修飾 ZFO は、メチレンブルー分解による光触媒性能の評価から、修飾により大幅な光触媒性能の向上が認められること、中でも 10 % の酸化スズ修飾 ZFO は、最高の分解速度定数を示し、無修飾の ZFO および酸化スズ単体のそれぞれ約 3.08 倍および 2.64 倍高い値となることを明らかにしている。また、その要因を考察し、酸化スズ修飾 ZFO の励起電子・正孔の再結合率の低減によることを示している。

第 3 章では、CFO 製品の液相燃焼合成時の燃料(尿素、グルコース)および燃料比($\Phi=0.5, 1.0, 1.5$)の合成条件を変化させ、結晶子サイズと分解速度定数の最適化を試み、尿素を燃料とするよりグルコースを燃料とする方が、小さな結晶子サイズを示すこと、グルコースを燃料とし異なる燃料比の製品では、燃料比 1.0 の製品が最小の結晶子サイズを示し、最大の光触媒性能(最高の分解速度定数)を示すことを明らかにしている。また、その要因を考察し、適切な CFO 表面状態と再結合率の改善効果によることを示している。

第 4 章では、溶融塩を利用した CFO 結晶形の設計を試み、CFO ナノロッド(以下 CFO-NR)と

CFO 凝集粒子 (同 CFO-AP) を製造, 両者の光触媒性能の比較からその性能向上の要因を考察している。すなわち, CFO-AP は励起電子・正孔の移動を妨げ, 再結合中心として機能する粒界が豊富に存在するため光触媒性能が劣るが, 溶融塩を利用することで容易に CFO-NR を製造でき, 粒界の形成を大幅に抑制, 励起電子・正孔の分離と移動を促進して, メチレンブルーの高効率光触媒分解 (分解速度定数が 10 倍に増加) が可能であることを示している。さらに, 高解像度 TEM による調査で, CFO-NR では再結合中心となり得る不適切な酸素空孔と欠陥の量が減少していることを確認し, CFO-NR において再結合率の低減に寄与していると判断している。

第 5 章では, 本研究で得られた成果を総括している。

これらの研究結果は, 可視光応答型光触媒の性能向上に関して新たな知見を与えるものであり, 材料工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は, 北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。