

## 審査の結果の要旨

氏名 梅林 励

近年、TiO<sub>2</sub> 光触媒の応用分野は著しい広がりを見せ、様々な方面で、次々と注目すべき新技術が誕生している。一方で、TiO<sub>2</sub> 光触媒には、克服すべき問題点が、数多く存在する。その一つは、TiO<sub>2</sub> が可視光に対して応答しない点である。TiO<sub>2</sub> に可視光照射下での光触媒性能を付与できれば、同物質の機能性や実用性が飛躍的に向上することになる。現在、世界中の研究機関において、この可視光応答型光触媒の実現に向けた開発研究が盛んに行われている。この研究背景を踏まえて、梅林氏は、硫黄ドープTiO<sub>2</sub> が、可視光応答型光触媒として有効な材料であることを明らかにした。本論文は、当該化合物の作製方法の開発と、得られた光触媒の性能試験、そして可視光応答機構の解明に至る一連の研究の成果をまとめたものである。

まず、梅林氏は、従来の試みを踏まえて、遷移金属ドープTiO<sub>2</sub> の電子構造を系統的に解析し、同物質の可視光応答の機構について考察し、これが光触媒材料として十分な機能を持ち得ないとの結論に至っている。これは、ドープされた遷移金属が、TiO<sub>2</sub> のバンドギャップ内に不純物準位が形成するためであるとし、この準位が関わる励起キャリアの挙動を詳しく解析している。その結果、可視光下での光触媒反応を促進するには、光応答領域を低エネルギー側にシフトさせ、かつ光励起によって生成した電子・正孔の電荷分離を促進するようなドープ元素でなければならないと主張している。梅林氏は、ドープ元素が満たすべき性質を詳しく考察した上で、硫黄(S)に着目し、S ドープTiO<sub>2</sub> の開発に取り組んだ。そして、TiS<sub>2</sub> の高温酸化という極めて簡便な手法によって、S ドープTiO<sub>2</sub> を作製することに成功した。また、バンド計算によって、本手法が、S ドープTiO<sub>2</sub>の作製に適した手法であることを、理論的に明らかにした。さらに、S ドープTiO<sub>2</sub> が、未ドープ体よりも低エネルギー側に光学吸収帯を持ち、可視光応答性を有することを実験的に示した。この応用性発現の機構には、バンド計算による明解な説明がなされ、これは紫外線光電子分光測定の結果とも符合している。本論文の後半部分では、作製されたS ドープTiO<sub>2</sub>表面への分子吸着性能と光触媒性能の評価がなされ、その実用性についての考察が記されている。ここでは、S ドープTiO<sub>2</sub>表面への反応物の吸着効率を大きく向上させる手法が述べられ、有機物の酸化分解実験を通じた可視光応答型光触媒性能の実証が行われている。ただし、可視光下での光触媒反応の量子効率、紫外光下と比較して低いことが記述されており、これは、可視光下の光触媒反応が、孤立バンドとCB 間の電子励起によって進行するという、非効率なキャリア生成過程に起因するからであると考察されている。ただし、光触媒技術の応用が期待されている場面では、この過程が妨げにならない事例も多く、S ドープTiO<sub>2</sub> の潜在力は十分に高いものと推察している。

本論文は8章で構成されている。序論では、本研究の背景として、TiO<sub>2</sub>の光触媒反応の概要および基礎物性についての解説がなされ、可視光応答性光触媒の開発に向けた研究の現状が紹介され、こ

れらを踏まえた、本研究の目的が明示されている。

第2章では、本研究に関わる実験と計算に関する理論と方法についての説明がなされている。

第3章では、遷移金属ドーパTiO<sub>2</sub>の電子構造解析の結果が示され、同物質の可視光応答機構についての考察がなされている。この結果に基づいて、可視光応答型光触媒の研究開発の指針を検討されている。

第4章では、前章で提示された研究の指針に従って策定された、硫黄(S)ドーパTiO<sub>2</sub>の開発への取り組みが記され、当該物質の作製方法と基礎物性が詳述されている。

第5章では、硫黄(S)ドーパTiO<sub>2</sub>の光電子分光測定と第一原理バンド計算の結果が示され、Sの占有サイト、Sドーパ体の生成条件、可視光応答機構についての議論がなされている。

第6章と第7章には、作製したSドーパ試料の光触媒性能と吸着性能を評価した結果が述べられ、当該物質の実用性についての検討がなされている。

第8章で、本研究の総括がなされ、今後の展望が述べられている。

以上を要約すれば、本研究の成果は、新規可視光応答型光触媒であるSドーパTiO<sub>2</sub>の開発の成功であり、その機能を物性解明を通して実証したことである。当該手法は、非常に簡便かつ経済的であり、その実用化への潜在力の高さは注目に値する。また、さらなる性能の向上も大いに期待されるところであり、真に実用的な可視光応用性光触媒の開発に多大な貢献を成すものである。

よって、本論文は、博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。