

## 論文の内容の要旨

論文題目 Some (Oxy)sulfide Materials as Visible Light Driven Photocatalysts for Water Splitting Reaction (可視光応答型光触媒(オキシ)サルファイドを用いた水分解反応)

氏名 萩 巢 清 徳

本論文は、光触媒を用いた水の分解反応を目的とした新規可視光応答型(オキシ)サルファイド系光触媒の調製とその光触媒性能の評価について述べられている。本論文は英文で書かれ、全5章で構成されている。

第1章には、研究の背景と目的および論文の構成が述べられている。

第2章には、可視光応答型新規光触媒として  $d^{10}$  型電子配置を有する金属イオン ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) を含むオキシサルファイドの調製法及びその光触媒性能が述べられている。ここでは特に、光触媒性能の高かった Ga を含むオキシサルファイド系材料について検討が行われている。この Ga 系化合物において、 $\text{LaGaS}_2\text{O}$  や  $\text{La}_3\text{GaS}_5\text{O}$  といったオキシサルファイドが酸化物である  $\text{LaGaO}_3$  に比べ、組成中における硫黄の割合が大きくなるほどバンドギャップが小さくなり、可視光領域に吸収を有することが見出されている。この原因として、DFT 計算によりバンド構造を推定した結果、価電子帯における硫黄の寄与が大きくなることにより、価電子帯上端の位置が押し上げられたためであると結論されている。さらに 540nm までの可視光領域に吸収を有する  $\text{La}_3\text{GaS}_5\text{O}$  に関して、詳細なキャラクタリゼーションと光触媒性能の評価について述べている。光電気化学測定の結果からは、 $\text{La}_3\text{GaS}_5\text{O}/\text{FTO}$  電極が可視光照射下で  $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_3$  犠牲剤存在下、n 型半導体としての性質を示し、フラットバンドポテンシャルの位置からバンド位

置を求めた結果、 $\text{La}_3\text{GaS}_5\text{O}$  は、水の酸化・還元電位をバンドギャップ内に含んでいることから、原理的に水の分解が可能であることを示している。一方、実際に犠牲剤存在下で光触媒反応を行った結果、可視光照射下で水素および酸素生成反応が進行することがわかり、水素生成反応では Ru や Pt が、酸素生成反応では  $\text{IrO}_2$  が反応を促進する有効な助触媒であることが示されている。更に水素・酸素生成速度および光電流密度の波長依存性の測定結果から、バンド間遷移により生成した電子とホールによって反応が進行していることが結論されている。本研究では、水の完全分解反応は達成されていないが、In や Ga といった  $d^{10}$  金属イオンを含むオキシサルファイドが可視光照射下での水分解反応のポテンシャルをもつ光触媒材料群であることを初めて見出したと述べている。

第3章には、もう一つの可視光応答型新規光触媒材料として  $d^0$  型電子配置を有する  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  の金属イオンを含むオキシサルファイドの調製結果とその光触媒性能が述べられている。特にこれらの材料の中でも酸素生成活性の高かった  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  に関して、水の完全分解反応に特化した助触媒を用いる表面修飾について検討した結果が示されている。初めに、水の完全分解反应用助触媒として用いられている  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$  (コア・シェル型) を担持して水分解反応が検討されているが、水素のみがわずかに生成し、水の分解反応が進行しないという結果が得られている。そこで、水素及び酸素生成を促進する助触媒を別々に導入することを考え、水素生成用助触媒として  $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$  (コア・シェル型)、酸素生成用助触媒として  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  をそれぞれ担持することにより、水の完全分解反応を検討している。2種類の助触媒を同時に担持しても犠牲剤水溶液からの反応では、水素および酸素生成活性を維持できたが、水の完全分解反応は進行しないという結果を得ている。この理由として助触媒の配置が適切でないことが考えられ、活性な触媒を開発するためには、有効な助触媒を探索するだけでなく、より選択的な助触媒の導入方法に関しても検討する必要があると結論されている。

第4章には、保護配位子をもつ均一な粒径を有する CdS ナノ粒子の光触媒への応用が

述べられている。用いられている CdS ナノ粒子は量子サイズ効果が発現する粒径であり、ヘキサン溶媒中に保護配位子によって均一な粒径を維持したコロイドである。まず光触媒として利用するために、CdS ナノ粒子を  $\text{TiO}_2$  上に固定化した後、加熱処理やアルカリ処理により保護配位子を除去することが検討されている。その結果、粒径を維持した状態で固定化することに成功している。調製した CdS/ $\text{TiO}_2$  は粒径の違いによって吸収できる波長や  $\text{Na}_2\text{S}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_3$  水溶液からの水素生成速度が異なっており、量子サイズ効果によるバンドギャップや酸化還元力の変化等の CdS ナノ粒子特有の光化学的性質が得られることが示されている。420 nm 以上の可視光照射下、1.6, 2.9, 3.4, 4.1, 12.5 nm の粒径を有する CdS ナノ粒子を固定化した CdS/ $\text{TiO}_2$  を比較したおり、粒径が 3.4 nm (吸収極大=449 nm) のとき最も高い活性であると述べられている。また、CdS/ $\text{TiO}_2$  を塗布した光電極を用いた光電気化学測定からは、犠牲剤存在下で高いアノード光電流が観測されており、n 型半導体として高い性能を有することが見出されている。この原因は CdS ナノ粒子固有の量子サイズ効果による酸化還元力の増加だけでなく、 $\text{TiO}_2$  との間のバンド位置の違いにより電荷分離が促進したためと結論づけられている。以上のことから、ナノ粒子本来の光学特性が反映した光触媒性能を発現できたと結論されている。

第 5 章では、1～4 章の総括が述べられている。