

## 審査の結果の要旨

論文題目 Electrochemical and spectroscopic studies on mechanism of photocatalytic overall water splitting  
(電気化学・分光法を利用した水分解光触媒の機能解明)

氏名 吉田 真明

本論文は、電気化学・分光法を利用した水分解光触媒の機能解明について述べられている。本論文は英文で書かれ、全6章で構成されている。

第1章は、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章は、可視光応答性光触媒を用いた水分解反応に高活性を示す貴金属/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(コア/シェル)助触媒の機能を解明するため、厚さ数 nm の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で被覆した Rh, Pt モデル電極を作成し、その電気化学測定と in-situ 赤外反射分光を行ったことが述べられている。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で被覆した貴金属電極の電気化学測定ではプロトンの吸脱着と水素発生電流は観測されたが酸素還元反応の電流は観測されないことが示されている。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt 電極の in-situ 赤外反射分光では界面に Pt-H 振動が観測され、プロトンは Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜を透過することが示唆されている。これまで、水の分解反応に有効な貴金属/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(コア/シェル)助触媒の機能が分かっていたが、本研究により初めて明らかにされている。このような機能を持つ助触媒で、水分解反応の逆反応を抑制することが、新しい光触媒を開発していくうえでも非常に大事であることが議論されている。

第3章は、CO をプローブとした表面増強赤外吸収法を利用して、in-situ 条件下で GaN 光触媒上の Pt 助触媒のフェルミレベルを調べたことが述べられている。光照射により大部分の CO 振動数が低波数にシフトする様子が観測されたことが示されている。これは光照射によって光触媒から Pt に電子が流れ、フェルミレベルが上昇していることを示唆している。このシフトから助触媒上で還元反応が起き、水素が発生していることを明らかになっている。一方、一部の助触媒粒子には光触媒からのホールが流入し、光キャリアの再結合サイトになっていることを示唆している。これまで、光触媒で生成した電子のみが助触媒に行くと考えられていたが、本研究で助触媒にホールが行く可能性があることが初めて見出されている。

第4章は、可視光応答する水分解光触媒(Ga<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(N<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)のバンド構造を発光分光法により調べたことが述べられている。これまで可視光吸収の起源は、Zn の軌道と N の軌道の反発による価電子帯の上昇と考えられていた。しかしながら、この光触媒材料は GaN に ZnO がドーピングされた構造をとり、Zn のアクセプ

ター準位が可視光吸収に寄与することが解明されている。光触媒反応中において、Zn アクセプター準位に生成したホールが酸素を生成し、伝導帯に励起された電子が水素を生成することを明らかにしている。本研究により得られた知見は、より長波長に吸収を持つ材料の開発に有用であり、今後、新規光触媒を開発していくこと上で役立つと考えられる。

第 5 章は、ランタノイド酸化物/貴金属の助触媒の新規調製とキャラクターゼーションが述べられている。第 2 章で  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜により被覆された貴金属は酸素の還元反応を抑制し、水素生成反応だけが選択的に進行することが見出された。これまで、このような機能は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜でだけ知られていたが、ランタノイド酸化物で表面修飾すると同様の性質を持つことが第 5 章で示されている。詳細なキャラクターゼーションと水分解の逆反応の重要性が議論されている。

第 6 章では、1~5 章の総括が述べられている。

以上のように本論文では、電気化学・分光法を利用した水分解光触媒の機能解明について述べている。本論文に述べられている研究成果は、エネルギー変換型光触媒化学の領域において重要であるばかりでなく、反応工学・化学システム工学への貢献も大きいものと認定される。

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。