

審査の結果の要旨

氏名 路緒旺

本論文は、「Spectroscopic and Electrochemical Study on Hydrogen Evolution Sites of Photocatalysts for Water Splitting (赤外分光法と電気化学を利用した水分解光触媒の水素発生サイトについての研究)」と題し、水分解のための光触媒および光触媒電極における水素生成助触媒の機能について、赤外分光測定と電気化学測定を用いて研究した結果をまとめたものである。本論文は英文で書かれており、6つの章から構成されている。

第1章では、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する意義について述べ、太陽光による水素製造と他の水素製造法について論じている。また、光触媒の動作原理や用いる材料の電子構造について記されていて、本論文の研究で用いた光触媒材料の特性についても紹介されている。次に、固液界面の表面赤外分光法が解説がされていて、吸着COの赤外スペクトルにおける挙動などの既報の紹介がなされている。さらに、光触媒電極による水分解の原理が述べられている。

第2章では本論文の研究で行った実験手順や、用いた実験装置について記されている。光触媒や光触媒電極の調製法が詳細に説明されている。また、用いた赤外分光セルの構造の説明や、電気化学セルの詳細が述べられている。

第3章では、GaN:ZnO、TaON、LaTiO₂Nなどの可視光水分解を達成した光触媒材料や、可視光水分解が可能な電子構造をもつが水分解が達成していない光触媒材料を取り上げ、赤外分光測定と電気化学測定によって研究した結果がまとめられている。これらの光触媒の表面に水素生成用のPt助触媒を担持した時に光照射下で助触媒の電位がどのように変化するかを、吸着COをプローブとして助触媒に吸着させ、赤外分光法によって研究した結果が述べられている。光照射による電位変化の光量依存性を、吸着COの赤外吸収波数から測定し、光励起キャリアの再結合過程の速度論的パラメーターを求めた結果について述べられている。また、同時に助触媒の電位変化を電気化学的に測定した結果も述べられている。それぞれの光触媒で助触媒の電位変化の光量依存性は異なってい

ることについて議論されていて、その特性と光触媒活性について考察されている。

第4章では、第3章で用いられたGa₂N:ZnO、TaON、LaTiO₂Nなどの光触媒材料を取り上げ、これらの光触媒の表面にRh助触媒を担持した時に照射下で助触媒の電位がどのように変化するかを、吸着COをプローブとして助触媒に吸着させ、赤外分光法によって研究した結果が述べられている。Rhは水素生成過電圧がPtよりも大きいとされる金属であるが、実際の光触媒においてはPt助触媒よりRh助触媒のほうが高い水素生成活性をもつ。赤外分光法を用いて照射によるRh助触媒の電位変化を調べ、Pt助触媒の結果と比較考察した結果が述べられている。電気化学測定からRh助触媒は、半導体光触媒と助触媒間の電子移動の障壁がPt助触媒に比べ小さいことを明らかにしている。また、LaTiO₂NのようにPt助触媒では、半導体光触媒から助触媒への電子の移動が観察されなかった光触媒材料についても、Rh助触媒では電子の移動が観察され、Rh助触媒の有効性が論じられている。

第5章では、水素生成光電極としてp型Si半導体材料を取り上げ、その表面への水素生成のための構造の構築に取り組んだ結果について述べられている。p型Si(100)は、非修飾では僅かな水素生成の光電流しか観察されないが、Pt助触媒で修飾することにより約1000倍も光電流が増強することが示されている。さらに、Feで表面を修飾してからPt助触媒を担持することにより、光電流は数倍増えることが記されている。Feで修飾したときのSi(100)表面の構造的要因やバンド構造について考察されていて、Pt助触媒に電子を取り出すための要因について議論されている。

第6章では、本論文の総括が述べられていて、本研究の将来の展望が述べられている。

以上要するに、本論文は水分解のための光触媒の水素生成助触媒への光触媒からの光励起電子の移動について、赤外分光測定や電気化学測定など物理化学的測定に基づいた研究成果をまとめたものである。本論文の研究で見出された知見は、光触媒の研究開発に触媒設計の指針を与えるもので、太陽光を用いた光触媒による水からの水素生産の実現に大きく貢献するものであり、社会的な貢献も大きい。触媒工学および化学システム工学の進展に大いに貢献するものであると判断される。

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。