

審査の結果の要旨

氏 名 咸 藝 麟

本論文は「Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting on Particulate SrTiO₃」(和文：チタン酸ストロンチウム微粒子上での光触媒的及び光電気化学的水分解反応)と題し、光照射下における水からの効率的な水素製造のための光触媒として微粒子のチタン酸ストロンチウムを検討し、異価数カチオンドーピングとフラックス処理が水の完全分解反応における光触媒活性に及ぼす影響と、その光触媒微粒子を用いて作製した電極の電気化学特性の理解を目的として行われた研究の結果をまとめたものである。本論文は英文で書かれ、5つの章から構成されている。

第1章では、光触媒及び光電極を用いた水分解反応の原理や、光触媒反応における量子効率等の測定をはじめとした実験手法が紹介され、併せて現在までに報告されている水分解光触媒に関する先行研究について述べられている。特に、これまでに300 nm以上の比較的長波長の紫外領域において10%以上の量子効率が達成されていない水分解光触媒であるチタン酸ストロンチウムについて、基本的な物性を説明して既往の研究における課題を指摘するとともに、本研究の目的と意義について説明がなされている。

第2章では、異価数カチオンドーピングとフラックス処理により水分解反応に高活性を示すチタン酸ストロンチウム微粒子の開発とその活性発現の理由について述べられている。塩化ストロンチウムをフラックスとして用いてチタン酸ストロンチウムを合成した結果、波長360 nmの光に対して30%の量子効率を示す光触媒が得られている。これは300 nm以上の波長領域において水分解光触媒として得られた値としては現時点で最も高いものである。元素分析の結果、フラックス処理の際に用いるアルミナるつぼからアルミニウムがチタン酸ストロンチウムにドーピングされていることが明らかにされている。また、イオン半径等の議論を通して4価のチタンサイトに3価のアルミニウムがドーピングされることにより、再結合サイトとして働くと考えられている3価のチタンの生成が抑制され、結果として水分解活性が向上したと考えられるという結論に至っている。フラックスが存在しない条件でアルミニウムをドーピングしたチタン酸ストロンチウムは、フラックス処理と併せてアルミニウムをドーピングしたチタン酸

ストロンチウムに比べその水分解速度が約 1/4 とどまっており、このことから、アルミニウムのドーピングとフラックス処理とを併せて行う事が高活性を得るには必要であることが明らかにされている。また、フラックス処理の条件がチタン酸ストロンチウム微粒子の形状に与える影響についても詳細に論じられている。

第 3 章ではドーピングおよびフラックス処理によるチタン酸ストロンチウム微粒子光触媒の水分解反応に対する高活性化の原因を明らかにすることを目的として、時間分解過渡吸収法により各種チタン酸ストロンチウム微粒子中のキャリアダイナミクスについて検討されている。電子捕捉剤、正孔捕捉剤を添加した時の過渡吸収の減衰挙動の変化をもとに、近赤外から可視域における光吸収スペクトルの帰属について検討されている。各種チタン酸ストロンチウム試料の過渡吸収を比較した結果、浅いトラップ準位に捕獲された電子によるものと帰属された吸収ピークの寿命がチタン酸ストロンチウム光触媒の水分解特性と相関があることが明らかにされている。浅いトラップ準位に捕獲された電子の寿命がフラックス処理によって顕著に伸びており、それが光触媒活性の向上に寄与しているという結論に至っている。

第 4 章ではチタン酸ストロンチウム微粒子を用いて調製した電極の光電気化学特性について述べられている。粒子転写法と呼ばれる手法によってチタン酸ストロンチウム微粒子から作製した電極は、試料の n 型半導体特性を反映して光アノードとして動作した。電極を作製する際にコンタクト層として用いる金属の仕事関数とその性能に大きな影響を与え、仕事関数が高いと金属とチタン酸ストロンチウムの間には顕著なショットキー障壁が形成されることにより光アノード電流のオンセット電位が著しく高くなり、同時にその電流密度が低下することが確認されている。系統的な光電気化学特性の比較を行った結果、コンタクト層としては仕事関数が低い金属が好適であるとの結論に至っている。コンタクト層に用いる金属の検討等を通して、粒子転写法で作製した光電極の外部量子効率_{外部}は波長 320 nm の光に対して 69%にまで達しているが、これは単結晶のチタン酸ストロンチウムウエハから作製した電極で得られた値である 18%と比較して顕著に高いものであった。このように高い量子効率が得られた原因について、光吸収、電極構造や電極の内部抵抗、固液界面での電子状態に至るまで考察がなされており、光電気化学的水分解反応においては良質の光触媒微粒子を用いて粒子転写法によって作製された電極は、単結晶からなる電極と同等、あるいはそれ以上の反応速度が得られるとの結論が示されている。

第 5 章では各章に記述された成果が総括されている。また本論文全体を俯瞰して高性能の水分解光触媒の開発方法における本論文の位置づけについてまとめられている。

以上述べた通り、本論文はフラックスを用い、かつアルミニウムをドーブしたチタン酸ストロンチウム微粒子による効率的な水分解、及びそのチタン酸ストロンチウム微粒子から調製した電極の性能特性の検討に関して十分な成果をまとめたものである。一連の研究成果は太陽エネルギー変換システムの構築という社会的要求の高い研究分野に重要な知見を与え、進展を促すものであると認められ、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。