

審査の結果の要旨

論文題目 Development of $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ Photocatalysts for Hydrogen Production under Visible Light

(可視光を用いた水素生成のための $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ 光触媒の開発)

氏名 ナンディ スワルナバ

本論文は、可視光照射下での水素生成反応を目的とする新規 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ 酸硫セレン化物固溶体粉末光触媒の開発について記述され、固溶体材料の合成と物性、粒径の制御、及び助触媒による表面修飾が光触媒活性に与える影響が論じられている。本論文は英語で書かれており全部で6つの章から構成されている。

第1章では、本研究の意義、半導体光触媒による水分解反応の原理、水分解用光触媒に用いられる半導体材料と可視光応答化の手法、助触媒の役割、本論文の構成、及び関連する実験手法について記述されている。

第2章では、新規な光触媒材料として $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ 固溶体粉末を合成し、その結晶構造、粒子形態、光吸収特性、バンド構造、及び電子供与剤を含む水溶液からの水素生成活性について検討した結果が記述されている。適切な組成の前駆体混合粉末を真空封管中で固相反応させることで、全組成範囲で $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ 固溶体が合成可能であることが見出されている。 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ の格子定数や粒子形態、組成について分析した結果が説明されているとともに、拡散反射分光法及び大気中光電子分光法を用いて、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ の電子エネルギーバンドギャップの大きさおよびその位置と固溶体組成の関係が明らかにされている。 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ はNiSを助触媒として担持することで電子供与剤を含む水溶液から可視光照射下で水素生成可能であること、特に、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_5\text{O}_7$ は $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ よりも長波長側の可視光を水素生成反応に利用可能であることが見出されている。また、Se成分比が大きくなるにつれて $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ の光触媒活性が低下することについて、光触媒材料の粒径、結晶性、バンドギャップの大きさ、助触媒の分散性の影響の観点から考察されている。

第3章では、第2章での知見を踏まえ、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ の粒径が光触媒活性に及ぼす影響について詳しく論じられている。試料合成温度を低くすること

により、Se 成分量の大きい $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ の粒子成長を抑制できることが見出されている。さらに、粒径が小さな $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ が比較的高い水素生成活性を示すことや、最適な合成温度が $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ の Se 成分比が大きくなるにつれて低くなることが示されている。また、焼成温度が低すぎる場合には高純度の $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ が得られず光触媒活性が低下することが示されている。一連の結果から、粒子サイズの制御が $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ の水素生成活性を向上させるうえで重要な因子の一つであることが結論されている。

第 4 章では、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ 光触媒の水素生成活性に対する NiS と Pt 助触媒の共担持の効果について記述されている。 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ に対し、NiS と Pt を共担持することで、いずれか片方のみを担持した場合に比べて水素生成活性が向上することが見出されている。粒子転写法で作製した $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 光カソード及び光アノードを用いて NiS 及び Pt 助触媒の機能が検討されており、Pt は水素生成反応を促進すること、NiS は水素生成反応と犠牲試薬の酸化反応の両方を促進していることが示されている。一連の実験結果に基づき、機能の異なる助触媒の共担持がバンドギャップの狭い光触媒材料の活性化に効果的であることが論じられている。

第 5 章では、高活性な $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 粉末を前駆体として、Se の熱拡散による $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ 固溶体材料の合成と、試料の光触媒活性について検討した結果が記述されている。 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ と Se の粉末を真空封管中で加熱することで、吸収端が長波長化した $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ 固溶体材料が得られることが示されている。この手法により得られた試料は $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ 固溶体の前駆体混合粉末を焼成して直接合成した試料と同程度の吸収端波長を有するが、より高い水素生成活性を示すことが見出されている。また、 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ に対しても、Se の熱拡散により吸収端波長が長波長化した化合物が得られることが示されており、本手法が様々な酸硫化物粉末に対して応用可能であると結論されている。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章までの研究成果を総括するとともに、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ 光触媒の高活性化に向けた課題や酸硫セレン化物材料開発の展望について述べられている。

以上述べたように、本論文は可視光照射下での水素生成反応を目的とした $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{O}_7$ 粉末光触媒の開発について述べられており、酸硫セレン化物半導体粉末材料の光触媒への応用可能性を示すとともに、光触媒の組成や粒径、助触媒が光触媒活性に及ぼす効果の解析において十分な成果を報告している。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だけでなく、化学システム工学の発展にも大いに貢献すると認められる。

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。