

審査の結果の要旨

氏名 王 謙

本論文は、「Development of Perovskite-type Oxide Photocatalysts for Water Splitting under Visible Light Irradiation (可視光照射下での水分解を目的としたペロブスカイト型酸化物光触媒の開発)」と題し、可視光照射下で水を分解して水素を生成可能な酸化物光触媒として金属イオンがドーパされたチタン酸ランタン ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) やチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) を検討し、光触媒の合成方法の改良による水素生成反応活性の向上、開発された水素生成用光触媒と酸素生成用光触媒を複合化させることによる可視光照射下での水の完全分解反応の達成、及び、光触媒粒子を金属膜に固定化することによる光触媒活性の向上やそのメカニズム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。

第一章では、再生可能エネルギーによる水素製造の必要性について論じ、水分解用光触媒の動作原理や可視光応答化の手法、ペロブスカイト型酸化物光触媒材料の先行研究を紹介している。また、本研究の目的と意義について説明されている。

第二章では、金属カチオンがドーパされた $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の光触媒活性を検討し、Pt 微粒子が担持された Rh ドープ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が可視光照射下でメタノール水溶液から水素を生成することが可能な光触媒として機能することを見出したことが記されている。Rh ドープ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の合成法が光触媒の物性や活性に与える影響に関して論じ、熔融塩法で合成された試料は固相法や錯体重合法で合成された試料に比べて比表面積が大きい、結晶性が高い、不純物が少ない、3価の Rh カチオンに由来する可視光吸収が強いという特徴を持ち、その結果として高い水素生成活性を示すことが述べられている。

第三章では、La カチオンと Rh カチオンが共ドーパされた SrTiO_3 ($\text{SrTiO}_3:\text{La}/\text{Rh}$) の合成法が物性や水素生成反応に対する光触媒活性に及ぼす影響について検討した結果が論じられている。結晶性の SrTiO_3 粒子にドーパントを添加する二段階固相法により、表面にドーパントが偏在したコアシェル状の $\text{SrTiO}_3:\text{La}/\text{Rh}$ 粒子が得られること、二段階固相法で得られた $\text{SrTiO}_3:\text{La}/\text{Rh}$ 光触媒が他の方法で合成された試料よりも可視光照射下でのメタノール水溶液

からの水素生成反応に高い活性を有することが記されている。様々な合成条件で得られた $\text{SrTiO}_3\text{:La/Rh}$ 光触媒粒子の物性分析の結果から、出発材料である SrTiO_3 粒子がペロブスカイト型のテンプレートとして機能し、結晶性を維持したままドーパントを高濃度に添加することが可能になったと論じられている。また、La カチオンの共ドーピングにより光触媒活性に寄与する 3 価の Rh カチオンの比率が高くなり、水素生成反応に対する光触媒活性が向上することが説明されている。

第四章では、第三章で開発した $\text{SrTiO}_3\text{:La/Rh}$ を水素生成用光触媒、窒化 tantalum (Ta_3N_5) を酸素生成用光触媒として用い、粒子間電子移動による Z スキーム型水分解反応を検討した結果が述べられている。Rh ドープ SrTiO_3 の代わりに $\text{SrTiO}_3\text{:La/Rh}$ を用いることで、疑似太陽光照射下における Z スキーム型水分解反応の活性が 3 倍に向上したことが記されている。また、水分解反応の量子効率の波長依存性に基づいて、 $\text{SrTiO}_3\text{:La/Rh}$ の吸収端波長が Ta_3N_5 の吸収端波長に比べて短いために水分解活性が制限されており、水素生成用光触媒の吸収端波長の長波長化が重要であると結論されている。

第五章では、Z スキーム型水分解反応の新しい反応形態として、水素生成用光触媒 ($\text{SrTiO}_3\text{:La/Rh}$) と酸素生成用光触媒 (BiVO_4) が金属膜に固定化された光触媒シートを考案し、光触媒シートの作製法が水分解反応活性に与える影響について論じている。Au を金属膜とした光触媒シートは、粉末懸濁系や金属膜のない光触媒シートに比べてそれぞれ 3.5 倍、14 倍の水分解速度を示し、活性向上の理由として Au 金属膜により光触媒粒子間の電子・正孔伝達が効率よく進行していることが論じられている。

第六章には、各章に記述された成果が総括されている。また、本論文の成果に基づいて水分解用光触媒の材料や応用法の開発の方向性について記されている。

以上のように、本論文は金属カチオンのドーピング法の改良によるペロブスカイト型酸化物光触媒の可視光応答化と光触媒活性の向上、材料設計指針の提示、光触媒シートの応用による Z スキーム型水分解反応の効率向上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。