

論文内容の要旨

Abstract of Dissertation

氏名 Name 侯 鴻浩

近年、化石燃料の大量使用による枯渇およびそれに伴い生じる環境問題が現代社会における重大な課題となっている。クリーンかつ再生可能な代替エネルギーの開発が求められている。光触媒は太陽光エネルギーを利用し、クリーンなエネルギーである水素製造に対して有用な材料であるため期待されている。光触媒による水分解の実用化の目標は、600 nm の光に対しておおよそ 30%以上の量子効率(STH>5%)を達成することが求められている。光触媒の水分解の実用化には量子効率の向上と吸収波長の長波長化の2つの課題がある。

本研究では光触媒の量子効率の向上に着目し、光触媒活性が向上する方法を開発する。2種類の光触媒粒子が複合されると、それらの電子状態が異なることによって励起した電子とホールは界面付近で電荷分離が起こる。しかしながら、電子状態が異なる光触媒粒子の間に、それらの格子の不整合によって、複合不可や形成された粒界が電荷の再結合の要因になる問題点が挙げられる。これらの問題を克服するために、本研究では2つの電子状態が異なる光触媒を複合する代わりに、一つの粒子に対して部分的に電子状態を変える方法を提案した。一方、異種元素ドーピングは光触媒の電子状態を変える手法のひとつであり、異種元素を部分的にドーピングする(不均ドーピング)ことより、ドーピングされた相と未ドーピング相が異なる電子状態が示されたため、形成した界面は電荷分離場となると推測する。その一方で、CeO₂はドーピングしないと水分解活性が示さない光触媒であるため、この提案を実証するため、M doped CeO₂(M=Sm,Y)をモデルサンプルとした。

第2章では、ドーピングされた相と未ドーピング相が混在する不均ドーピング構造の M doped CeO₂(M=Sm,Y)は 1273–1773 K の焼成温度で作製した。また、固相法で作製した試料の中に、未反応の Sm₂O₃ や Y₂O₃ が残っているため、酸処理により除去した。酸溶液に溶解した Sm₂O₃ や Y₂O₃ の量を ICP-OES で測定し、平均のドーピング濃度を算出した。

また、未ドーパ相の CeO_2 は、市販の CeO_2 を 1273–1773 K の焼成温度で作製した。一方、ドーパされた相を有する均一ドーパ構造の M doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) は共沈法を用いて 1273–1773 K の焼成温度で M doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) を作製した。また、ドーパント濃度が 0.1–30.0 mol% の M doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) も作製した。試料のドーパ構造とドーパ状態について、X 線回折法 (XRD)、X 線光電子分光法 (XPS)、および走査透過電子顕微鏡 (STEM/EDS) と電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM/EDS) よりキャラクタリゼーションを行った。結果として、共沈法で作製した M doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) においては均一なドーパ構造を持つことがわかった。固相法で作製した M doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) においては、XPS、XRD および EDS の結果から、ドーパされた相と未ドーパ相が混在する不均一なドーパ構造を有することを明らかにした。その界面の状態については、1473 K 以上の焼成温度で、界面の数が単調に増加し、1773 K が均一なドーパ状態に近づいたことから、界面の数が減少することが示された。

第 3 章では、第 2 章で得られた試料に対して、拡散反射スペクトルの測定、比表面積の測定および粒子の表面観察を行い、更に RuO_2 助触媒を担持し、光触媒の水分解活性を評価する。また、拡散反射スペクトルから Tauc plot を用いて未ドーパの CeO_2 と異なるドーパ濃度を持つ均一ドーパ構造の M doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) のエネルギーギャップを求めた。一方、 CeO_2 には、2 つの励起プロセスがあり、水分解反応に寄与する励起プロセスを Cut-off フィルターを用いて調べた。結果として、異種金属イオンのドーパにより、 CeO_2 の電子状態が変化することがわかった。また、ドーパされた相と未ドーパ相が混在する不均一ドーパ構造の M doped CeO_2 ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Y}$) のみ、水分解活性を示した。この結果は、ドーパ相および未ドーパ相の界面が光触媒活性の発現に重要であり、その界面付近で電荷分離場となることが示唆された。

第 4 章では、均一ドーパ構造を持つ Y doped CeO_2 、未ドーパの CeO_2 および不均一ドーパ構造の Y doped CeO_2 より、 Ru^{3+} 、 Pb^{2+} の光還元と光酸化の光電着実験を行い、FE-SEM/EDS により観察した。また、Y ドーパ前後の CeO_2 のバンドポテンシャルを調べるため、未ドーパの CeO_2 と共沈法で作製した Y doped CeO_2 の $\text{Ce}4f$ と E_{VBM}

のポテンシャルを UPS と Tauc plot により算出した。結果として、不均一ドープ構造の固相法で作製した 1573 K の Y doped CeO₂ のみは、光電着活性が示された。FE-SEM/EDS の分析結果により、光還元反応の生成物と光酸化反応の生成物の析出サイトは未ドープ相とドープの界面であることを明らかにした。この結果から、未ドープ相とドープの界面は光励起した電子とホールとの分離サイトと考察した。また、Y ドープ前後の CeO₂ のバンドポテンシャルについては、Y をドープした後、Ce4f と E_{VBM} のポテンシャルは未ドープの CeO₂ より、エネルギーの絶対値が高い側にシフトした。Y doped CeO₂ と CeO₂ のバンドポテンシャルの差は、光励起した電子とホールを分離する駆動力であると考察した。

以上により、M doped CeO₂(M=Sm,Y)粒子を研究モデルとして、表面上に未ドープ相とドープ相が混在する不均一ドープ構造が水の分解反応に対して、活性を発現させる重要な因子であることを明らかにした。また、光電着法を用いた活性サイトの調査から、未ドープ相とドープ相の界面が光励起電荷を分離する場となることを見出し、表面構造の制御が活性増加の鍵をなることがわかった。本研究で得られた知見は、光触媒上に不均一な構造を形成させることによって活性を著しく増加させることができる可能性を示すものであり、高活性な光触媒の開発において非常に有用な情報となると結論した。