



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of metal sulfide/S-doped metal oxide photocatalysts for H ₂ evolution from water under visible-light irradiation [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	梅, 宗維
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11093号
Issue Date	2013-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/53923
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Zongwei_Mei_review.pdf, 「審査の要旨」



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理 学） 氏 名 梅 宗維

	主 査	客員教授	葉	金花
審査担当者	副 査	教 授	村越	敬
	副 査	教 授	及川	英秋
	副 査	教 授	加藤	昌子
	副 査	客員准教授	加古	哲也

学 位 論 文 題 名

Development of Metal Sulfide/S-doped Metal Oxide Photocatalysts for H₂ Evolution from Water under Visible-light Irradiation

（金属硫化物/硫黄ドープ金属酸化物光触媒材料の開発とその可視光応答水素発生）

博士学位論文審査等の結果について（報告）

近年、光触媒還元反応による水からクリーンエネルギーである水素を生成させる研究が盛んに行われている。しかし、その研究の多くは金属酸化物を中心とした新規光触媒材料の探索を目的とし、金属硫化物の合成手法の改良と電荷分離の促進による光触媒特性の向上に関する研究は未開拓の分野であり、今後の発展が待たれている状況にある。

本論文は、このような現況にある硫黄を含む光触媒材料の開発について、材料の合成方法に注力し、特に、 d^{10} 電子配置構造を持つ金属イオンを含む金属硫化物、硫黄ドープ金属酸化物の合成および光励起で生成したキャリアの分離を促進するためのナノコンポジットの合成について重点的に研究をし、光触媒活性の向上についての有益な表面構造、表面状態や電子構造などに関する知見や優れた新規光触媒材料を得ることを目的として実施したものである。

本論文は全 5 章により構成されている。

第 1 章では光触媒反応の原理および今までに開発されてきた光触媒材料について総括されている。

第 2 章ではインジウム酸亜鉛 ($Zn_5In_2O_8$) とその表面のみに硫黄をドープしたインジウム酸亜鉛複合体の作製、バンド構造および光触媒特性との関係について検討を行っている。インジウムサイトに予め欠陥を導入し、さらに表面に硫黄をドープすることで、伝導帯のボトムのパテンシャ

ルをより負側にシフトすることができ、その結果、合成した複合体においては光励起により生成した電子とホールの電荷分離を促進させることができている。インジウムサイトに欠陥を導入していない材料に比べ、欠陥を導入した新規複合体の場合、約 17 倍の光触媒活性の向上に成功している。

第 3 章ではソルボサーマル条件下でイオン交換法を用いることで硫化インジウムと硫化インジウム亜鉛をナノオーダーで複合体を作製し、その 2 つの硫化物の比例と光触媒反応活性の関係について議論している。複合体の光触媒水素生成活性はどちらか単独の硫化物の活性よりも明らかに大きくなることを見出している。それはナノスケールでコンポジットを形成することにより、2 つの硫化物間のインターフェースが非常に滑らかであるため、光励起キャリアのより効果的な分離、移行を容易にしたためであると結論している。

第 4 章ではワイドギャップで紫外光のみを吸収する硫化亜鉛に銅をドーピングした $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ 材料の合成と可視光応答光触媒活性について述べている。硫化亜鉛にドーピングした場合、銅イオンは solubility の違いから偏析しやすいが、新しく用いた錯体湿式化学法を利用することで、より高分散に銅イオンをドーピングすることに成功している。その結果、Cu 3d 軌道が価電子帯のトップをさらにリフトアップすることができ、可視光照射下において犠牲剤を含む水溶液から効率的に水素を発生することに成功している。また、Cu のドーピング量 x の最適値はドーピングにより増加した可視光吸収量と低下したホールの酸化力のバランスで 0.049 であることを明らかにしている。

第 5 章では本研究を総括し、硫黄系光触媒の課題と今後の展望について述べてある。

これを要するに、著者は、硫化物光触媒材料およびその複合体について新しい合成方法を適用することにより、ナノ構造を有する新規複合光触媒材料の開発に成功し、また、これを用いた犠牲剤を含む水溶液から可視光照射下で水素を効率的に発生できることを見出している。本研究によって、光触媒材料の合成・構造・反応性を明らかにする上で新しい知見を得ている。本論文のこの成果は光触媒材料に関わる科学技術の発展のみならず、材料科学やグリーンケミストリーの発展に対して貢献するところは大なるものがあるといえる。

よって、著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。