

学位論文の要約

専攻名	材料科学 専攻	ふりがな 氏名	たていし いっき 立石 一希
学位論文題目 H_2 生成のための可視光応答型金属ドーパ ZnIn ₂ S ₄ 固溶体の作製 (英訳又は和訳 Fabrication of visible light responsible metal doped ZnIn ₂ S ₄ solid solution for photocatalytic H ₂ production)			
導入 (Introduction) 水素社会に向けてクリーンな水素の製造方法の開発は急務である。現在、工業的に使われている水素生成法は化石燃料の改質や副生成水素利用がある。これらの水素生成法は生成効率や経済的には有利とされているが、生成の過程で CO ₂ が排出されるため、水素社会の目指す方向性とは異なる。水分解による光触媒的水素生成は光を駆動エネルギーとしており、生成プロセスにおいて CO ₂ が発生しない。しかし、実用的なプラントには、約 10% の光触媒の変換効率が必要とされるため (現状では約 1%)、太陽光利用率の高い光触媒材料の開発が必須である。			
背景 (Background) 硫化金属光触媒である ZnIn ₂ S ₄ 光触媒は、低エネルギーである長波長の光に応答することが可能であり、従来の光触媒より太陽光利用に適している。また、スピネル構造を持っているため、化学的安定性が高い。半導体は他の金属元素を構造内に組み込む (ドーパする) ことで、表面形態や光吸収能力等、大幅に特性を変化させることが報告されている。そのため、硫化金属光触媒に金属をドーパした新規光触媒では太陽光利用率が高く、実用化が大きく期待できる。既存研究では、単ドーパでの研究が多く報告されているが、共ドーパの報告はほとんどない。本研究では、硫化金属光触媒の中でも安定した ZnIn ₂ S ₄ に異なる 2 種類の金属を同時にドーパし、新規硫化金属固溶体の光触媒を作製し、水素生成に応用した。			
目的 (Objectives) ZnIn ₂ S ₄ へ金属を共ドーパした光触媒の作製し、ZnIn ₂ S ₄ のバンド構造を操作する。それにより、純粋な ZnIn ₂ S ₄ の吸収波長 ($\lambda \leq 500 \text{ nm}$) を拡大することと、光生成電子正孔対の再結合率を低下させることにより、可視光下での光触媒性水素生成能を向上させる。			
方法 (Methods) ZnIn ₂ S ₄ に Ga ³⁺ と Cu ⁺ を共ドーパした Zn _(1-2x) (CuGa) _x In ₂ S ₄ 、Cu ⁺ と Mg ²⁺ を共ドーパした Zn _(1-2x) (CuGa) _x In ₂ S ₄ 、Cu ⁺ と In ³⁺ の共ドーパによる Zn _(1-2x) Cu _x In ₂ S _(4-1.5x) を提案し、それぞれの光触媒を簡便なワンポットソルボサーマル法により調製した。各光触媒の水素生成能は、可視光波長下で行った。各光触媒の特性評価は、X 線光電分光法による分子内結合状態の確認、及び元素比測定、粉末 X 線回折測定による構造解析、紫外可視拡散反射スペクトル測定による吸収波長領域測定、 $\lambda = 420 \text{ nm}$ 、 500 nm 、 600 nm での見かけ量子収率の測定、蛍光スペクトル解析による電荷分離効率の測定、走査型電子顕微鏡による光触媒の表面形態観察、透過型電子顕微鏡による光触媒の内部形態観察、窒素吸脱着測定による光触媒の BET 比表面積の測定を行った。			

ふりがな
氏名たていし いっき
立石 一希**結果 (Results)**

走査型電子顕微鏡での形態観察より、共ドーピングによる ZnIn_2S_4 特有の花びら微小球構造の崩壊が観察された。また、共ドーピングにより、粉末 X 線回折測定による回折ピークのシフトが見られた。紫外可視拡散反射スペクトル測定と X 線光電分光法による価電子帯測定では、共ドーピングによるバンドギャップの減少とバンド構造の変化が見られた。水素生成については、最適ドーピング量において、 $\text{Zn}_{(1-2x)}(\text{CuGa})_x\text{In}_2\text{S}_4$ では $1650 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ 、 $\text{Zn}_{(1-2x)}(\text{CuMg})_x\text{In}_2\text{S}_{4-0.5x}$ では $2400 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ 、 $\text{Zn}_{(1-2x)}\text{Cu}_x\text{In}_2\text{S}_{(4-1.5x)}$ では $3600 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ となり、比較対象での ZnIn_2S_4 での水素生成活性 $500 \mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ を上回る結果であった。また、みかけの量子収率測定と紫外可視拡散反射測定より、共ドーピングのドーピング量を調整することにより、光触媒活性と光吸収領域の操作が可能であることが確認された。吸収波長は最長で約 $\lambda \leq 700 \text{ nm}$ を達成した。蛍光スペクトル解析より Cu^+ 、 Ga^{3+} 、 Mg^{2+} 、 In^{3+} は ZnIn_2S_4 中の電子ホール対の再結合を抑制する効果が確認された。また、今回作製した ZnIn_2S_4 ベースの光触媒は 24 時間の光触媒活性の持続性調査において、8 割ほどの活性の維持が確認された。また、水素生成前後の $\text{Zn}_{(1-2x)}\text{Cu}_x\text{In}_2\text{S}_{(4-1.5x)}$ の粉末 X 線回折測定結果に有意な差異が見られなかった。

考察 (Consideration)

走査型電子顕微鏡と粉末 X 線回折測定の結果は、 ZnIn_2S_4 中で Ga^{3+} と Cu^+ 、 Cu^+ と Mg^{2+} また Cu^+ と In^{3+} が固溶体として存在することを示唆した。紫外可視拡散反射スペクトル測定と X 線光電分光法による価電子帯測定の関係より、 Cu^+ は ZnIn_2S_4 の価電子帯に影響を与え、 Ga^{3+} 、 Mg^{2+} 、 In^{3+} は ZnIn_2S_4 の伝導帯に作用することで、 ZnIn_2S_4 のバンド構造を改善し、可視光応答性を増加させることが考えられる。特性評価と水素生成実験結果より、金属の共ドーピングでの ZnIn_2S_4 のバンド構造の改善による可視光応答性の増加と電子ホール対の再結合の抑制効果が主に起因すると考えられる。また、これらの効果は共ドーピングのドーピング量にも起因する。さらに、 ZnIn_2S_4 に金属を共ドーピングしても、光触媒活性の持続性調査の安定性がみられ、水素生成前後の粉末 X 線回折測定結果に有意な差異が見られなかったことから高い安定性があると考えられる。

結論 (Conclusion)

本研究では新規光触媒として ZnIn_2S_4 に Ga^{3+} と Cu^+ を共ドーピングした $\text{Zn}_{(1-2x)}(\text{CuGa})_x\text{In}_2\text{S}_4$ 、 Cu^+ と Mg^{2+} を共ドーピングした $\text{Zn}_{(1-2x)}(\text{CuGa})_x\text{In}_2\text{S}_4$ 、 Cu^+ と In^{3+} の共ドーピングによる $\text{Zn}_{(1-2x)}\text{Cu}_x\text{In}_2\text{S}_{(4-1.5x)}$ を提案した。各金属共ドーピングは純粋な ZnIn_2S_4 のバンド構造を操作し、可視光応答性を高める結果を得られた。また、光生成電子正孔対の再結合抑制効果もみられた。水素生成では共ドーピングの効果は Cu と $\text{Ga} < \text{Cu}$ と $\text{Mg} < \text{Cu}$ と In の順で高く、 $\text{Zn}_{(1-2x)}\text{Cu}_x\text{In}_2\text{S}_{(4-1.5x)}$ は最適条件において、純粋な ZnIn_2S_4 と比べ、水素生成速度が約 7 倍にまで向上した。本研究の結果は、光触媒性水素生成による水素社会の発展につながる知見になりうると考えられる。