

論文内容要旨 (和文)

令和3年度入学 大学院博士後期課程

電子情報工学専攻

氏 名 Billah A H M Areef

印

論 文 題 目 Development of Novel Photocatalysts for Z-scheme Type Water-splitting System

(Zスキーム型光触媒システムによる水分解のための新規光触媒の開発)

本申請研究は、Zスキーム型光触媒システムによる水分解から水素・酸素製造のために水素発生光触媒と酸素発生光触媒の開発及び評価に関するものである。本論文は合計6章で構成されている。

第1章(序論)では、カーボンニュートラルな環境を実現のために水素エネルギーの重要性、水素製造方法、太陽光と半導体光触媒を用いたZスキーム型水素製造システムの原理、現状とその課題などについて述べた。また、新規光触媒の開発に当たって理想的な光触媒に求められる特性や本研究目的についても言及している。

第2章(実験方法とキャラクタリゼーション)の前半では半導体光触媒の合成方法(例、水熱合成法、ゾルゲル法、固相反応法、光析出法など)及び試料のキャラクタリゼーション方法(例、X線回析、電子顕微鏡、X線光電子分光法、吸収スペクトル、蛍光光度法、FTIR 分光分析法、ガスクロマトグラフなど)について述べている。後半では、CdS ナノコンポジット、LaFeO₃、ドープ型 BiFeO₃、ドープ型 BaTiO₃などの合成方法、助触媒担持法、表面修飾法及び水素・酸素製造方法について述べた。

第3章では、Zスキーム型光触媒システムのために水素発生光触媒(HER)としてCdS、表面修飾したBaTiO₃、Laドープ型BiFeO₃などの合成及び水素製造評価について議論した。章の前半では、有機分子(ヒスチジン、フェニルアラニン、トリプトファン、リシン、チロシンのアミノ酸)を添加したCdSナノコンポジットを合成し、ナノ粒子のサイズ、形状、結晶性及び水素発生量への有機分子の影響について述べた。フェニルアラニンを添加したとき、CdSからの水素発生量が最も高いことが分かった。その後、有機分子の添加による水素製造増大の機構について議論した。ナノコンポジットの合成の際、有機分子がCdS粒子中に存在することが確認できた。この有機分子の電子雲が光照射によりCdS中に形成する正孔と相互作用することで電荷分離が向上し、水素発生量が増大すると考えられる。水素製造実験の最適化し、これまで世界で発表された水素発生速度を上回る事ができた。章の後半では、Bi₂O₃、Fe₂O₃、RuO₂、Cu₂Oを使用し、BaTiO₃の表面修飾による電荷分離の向上及び水素発生量の増加を目指した。RuO₂を使用したとき、水素発生量が最も高いことが分かった。最後に、LaFeO₃およびLaドープ型BiFeO₃の合成および水素製造の評価を行った。

第4章では、Zスキーム型光触媒システムのために酸素発生光触媒 (OER) として BaTiO_3 及びドープ型 BaTiO_3 の酸素製造評価について述べた。紫外線しか吸収できない BaTiO_3 光触媒の自発分極が電荷分離に貢献するが、可視光応答型にするために BaTiO_3 に金属をドープすると自発分極がなくなってしまう。そこで、二種類の金属をドープし、 BaTiO_3 の自発分極を回復し、可視光応答型に変更することに成功した。5%の Mn, Nb をドープしたとき自発分極が最も高く、酸素発生量も高かった。また、助触媒として 0.5wt% CoO_x を担持したとき、ドープ型 BaTiO_3 からの酸素発生量が最も高いことが分かった。さらに、光照射中に光触媒の安定性 (光腐食があるかどうか) について調べた結果、長時間光照射中でも安定的に酸素発生が可能であることが分かった。

第5章では、これまでに合成した水素発生光触媒 (HER) と酸素発生光触媒 (OER) を組み合わせた Zスキーム型光触媒システムを用いて、水の分解から水素と酸素発生の結果について述べた。HER 型と OER 型光触媒のバンドギャップとバンドの位置を考慮して助触媒を担持した4セットの光触媒システム (① $(\text{CdS}/\text{Phe}/\text{Pt})-(\text{BaTiO}_3/\text{Mn}:\text{Nb}/\text{CoO}_x)$ ② $(\text{BaTiO}_3/\text{RuO}_2/\text{Pt})-(\text{BaTiO}_3/\text{Mn}:\text{Nb}/\text{CoO}_x)$ ③ $(\text{BaTiO}_3/\text{RuO}_2/\text{Pt})-(\text{BiVO}_4/\text{CoO}_x)$ ④ $(\text{LaFeO}_3/\text{Pt})-(\text{BaTiO}_3/\text{Mn}:\text{Nb}/\text{CoO}_x)$) の水素と酸素製造評価について述べた。 $\text{LaFeO}_3/\text{Pt}-\text{BaTiO}_3/\text{Mn}:\text{Nb}/\text{CoO}_x$ 以外、すべての Zスキーム型システムから同時に水素と酸素発生を確認できた。① $\text{CdS}/\text{Phe}/\text{Pt}-\text{BaTiO}_3/\text{Mn}:\text{Nb}/\text{CoO}_x$ の場合、水素と酸素発生が最も高いことが分かった。

第6章 (結論) では、これまでの研究結果をまとめ、今後の課題や可能な対策法について述べた。

論文内容要旨 (英文)

年度入学 大学院博士後期課程

電子情報工学専攻

氏 名 Billah A H M Areef



論文題目 Development of Novel Photocatalysts for Z-scheme Type Water-splitting System

This research involves the development and evaluation of semiconductor photocatalysts for hydrogen and oxygen production from water splitting using a Z-scheme photocatalyst system. This paper is composed of six chapters.

Chapter 1 (Introduction) describes the importance of hydrogen energy in realizing a carbon-neutral environment, hydrogen production methods, the principles of the Z-scheme hydrogen production system, the current situation and challenges of semiconductor photocatalysts for Z-scheme system, etc. This chapter also mentions the characteristic requirements for an ideal photocatalyst in developing a new photocatalyst and finally the purpose of this research work.

The first half of Chapter 2 (Experimental Methods and Characterization) describes the synthesis methods of semiconductor photocatalysts (e.g., hydrothermal synthesis, sol-gel method, solid-state reaction method, photoprecipitation method, etc.) and the characterization methods of the samples (e.g., X-ray diffraction, Scanning Electron Microscope, Transmission Electron Microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, absorption spectroscopy, Photoluminescence spectroscopy, FT-IR spectroscopy, gas chromatography, etc.). In the second half of this chapter describes the synthesis methods of CdS nanocomposites, LaFeO₃, doped BiFeO₃, doped BaTiO₃, the cocatalyst loading method, the surface modification method, and the hydrogen and oxygen production methods, etc.

In Chapter 3, we discussed the synthesis and evaluation of CdS nanocomposites, LaFeO₃, La-doped BiFeO₃, surface-modified BaTiO₃, etc. as hydrogen evolution photocatalysts (HERs) for a Z-scheme systems. First, we described the synthesis of organic molecules (amino acids) incorporated CdS nanocomposites, the mechanism of increased hydrogen production by the addition of organic molecules, and the optimization of the amount of hydrogen generation. Next, we described the synthesis and hydrogen production evaluation of LaFeO₃, doped BiFeO₃, and surface-modified BaTiO₃ photocatalysts.

In Chapter 4, we described the synthesis and evaluation of BaTiO₃ and doped BaTiO₃ as an oxygen evolution photocatalysts (OERs) for Z-scheme systems. The changes in the band gap and spontaneous polarization of BaTiO₃ by metal doping and their effects on the amount of oxygen evolution were discussed.

Chapter 5 describes the results of hydrogen and oxygen generation from water splitting using a Z-scheme photocatalyst system combining the hydrogen evolution photocatalyst (HER) and oxygen evolution photocatalyst (OER) synthesized so far. Considering the band gap and band position of the HER and OER photocatalysts, the hydrogen and oxygen production evaluation of four sets of photocatalyst systems (1. CdS/Phe/Pt-BaTiO₃/Mn:Nb/CoO_x, 2. BaTiO₃/RuO₂/

Pt-BaTiO₃/Mn:Nb/CoO_x, 3 BaTiO₃/RuO₂/Pt-BiVO₄/CoO_x, 4. LaFeO₃/Pt-BaTiO₃/Mn:Nb/CoO_x) loaded with cocatalysts were discussed.

Chapter 6 (Conclusion) summarizes the results of the research so far and discusses future challenges and possible countermeasures.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 6年 8月 5日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 有馬ボシールアハンマド



副査 廣瀬 文彦



副査 齊藤 敦



副査

印

副査

印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻名 電子情報工学専攻	氏名	Billah A H M Areef
論文題目	Development of Novel Photocatalysts for Z-scheme Type Water-splitting System (Zスキーム型光触媒システムによる水分解のための新規光触媒の開発)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 6年 7月 22日～ 令和 6年 7月 31日
論文公聴会	令和 6年 7月 31日	場 所	工学部7号館302教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 6年 7月 31日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本申請研究は、Zスキーム型光触媒システムによる水分解から水素・酸素製造のために水素発生光触媒と酸素発生光触媒の開発及び評価に関するものである。本論文の第1章と第2章では、カーボンニュートラルな環境を実現するために、水素エネルギーの重要性、太陽光と半導体光触媒を用いたZスキーム型水素製造システムの原理、新規光触媒の開発に当たって理想的な光触媒に求められる特性、材料の合成方法と材料の特性について説明している。第3章の前半では、水素発生光触媒として有機分子を添加したCdSナノコンポジットの合成、有機分子の添加による水素製造増大の機構解明及び水素発生量の最適条件などを示している。後半では、表面修飾したBaTiO₃などの合成及び水素製造評価について議論している。第4章では、酸素発生光触媒としてBaTiO₃及びドープ型BaTiO₃の酸素製造評価、金属ドープによるBaTiO₃光触媒のバンドギャップや自発分極の変化と、それらが酸素発生量に与える影響について議論している。第5章では、これまでに合成した水素発生光触媒と酸素発生光触媒を組み合わせたZスキーム型光触媒システムを用いて、水の分解から水素と酸素発生の結果を示している。第6章では、これまでの研究結果をまとめ、今後の課題や可能な対策法について述べている。

本研究の大きな新規性は二つ上げられる。①水の光分解から水素製造の際、従来の光触媒の量子収率は40%程度であったが、本研究で開発した有機分子を添加したCdSナノコンポジットの量子収率は86%に達成した。CdSナノコンポジットを使用した時の水素発生速度は221 mmol/g/hであり、世界でこれまでの報告された中で最高の速度である。②光触媒活性向上に貢献できるBaTiO₃の自発分極を保ちながら可視領域の光を吸収するために、MnとNbを共ドープしたBaTiO₃の合成に成功している。合成した材料を使用し、可視光照射下で水の光分解から酸素を生成することを初めて実証している。また、異なる形状のBaTiO₃が合成し、光触媒の形状が酸素発生に重要な役割を果たすことを明らかにした。このことから、粒子サイズ、形状、結晶構造の制御などによって酸素発生光触媒としてBaTiO₃が期待される。

本論の内容は査読付き英文論文誌に2報掲載され、国際会議6件で討論されており、当該専攻の課程博士論文審査基準を十分に満たしている。以上の理由から、本論の学位論文審査を合格とした。本論文は研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きの必要はない。

最終試験の結果の要旨

公聴会での発表後に、論文内容を中心に、当該技術分野である半導体光触媒、表面科学、ナノ材料工学に関する最終試験を行い、その応答と討論を評価した。全ての質問に対して的確に答えており、当該分野の基礎技術を十分に理解できていると判断した。また背景となる技術動向についても包括的な理解が成されしていると判断した。以上の結果をもって、最終試験を合格とした。

