

京都大学	博士 (工学)	氏名	XU Xuanwen
論文題目	Development Strategies of Cocatalysts for Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide by Using Water as an Electron Donor (水を電子源とする二酸化炭素の光還元における助触媒の開発戦略)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本博士学位論文は、選択的に二酸化炭素 (CO₂) を一酸化炭素 (CO) へと変換する不均一系光触媒上に修飾する新規の助触媒の調製方法・特性評価・光触媒活性評価に関する一連の研究をまとめている。本研究の主目的は高効率かつ高選択的な CO₂ 光還元活性助触媒を見出すことである。不均一系半導体光触媒粒子を用いる CO₂ 光還元において H₂O を還元剤として利用するためには、競争的に進行する H₂O の光分解による H₂ 生成を抑制する必要がある。本研究では、水溶媒中であっても高選択的に CO₂ 光還元を促進可能な助触媒として水酸化物を提案しており、その概要は以下の通りである。</p> <p>第 1 章では、固相法で合成した ZnTa₂O₆ 光触媒上での H₂O を電子源とする CO₂ 光還元における微量のクロム酸塩 (Na₂CrO₄) の添加が高い活性および CO への選択性を示すことを明らかにした。クロム酸塩を反応溶液に添加すると、H₂ 生成が抑制され、CO 生成が促進された。その結果、CO への選択性が向上した。合成した ZnTa₂O₆ には Zn の含有量が異なる 2 種類の表面が存在し、量論量の Zn を含む表面は H₂O の光分解に活性を示す。クロム酸塩を添加すると、過剰量の Zn を含む表面上に水酸化クロム種が析出し、CO₂ 光還元には有効な活性サイトとして機能することを明らかにした。</p> <p>第 2 章では、H₂O を電子源とする CO₂ 光還元において、クロム酸塩の添加によって得られる助触媒が H₂O の光分解由来の H₂ 発生に及ぼす影響について検討した。一連の比較実験により、光触媒表面が高プロトン状態である場合、クロム酸塩の添加により H₂ 生成が抑制されることを明らかにした。一方、光触媒表面近傍においてプロトン濃度が低い場合には、クロム酸塩の添加によって逆に H₂ 生成が促進されることがわかった。</p> <p>第 3 章では、水酸化亜鉛 (Zn(OH)₂) が H₂O を電子源とする CO₂ 光還元には有効に機能することを見出した。新規 Zn(OH)₂ 助触媒は、ZnTa₂O₆, NaTaO₃, Ga₂O₃, Ta₂O₅, ZnGa₂O₄, SrTa₂O₆ などの一般的によく知られている光触媒に修飾すると、CO 生成速度が著しく向上し、その結果として高い CO への選択性を達成した。各種の特性評価の結果、Zn(OH)₂ 助触媒が有効に機能するためには、反応溶液中の Zn²⁺ イオンと光触媒の表面特性 (表面電気二重層) が重要であることを明らかにした。</p> <p>第 4 章では、H₂O を電子源とする CO₂ 光還元には有効に機能する Zn(OH)₂, ZnSiO₃, ZnGa₂O₄</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	XU Xuanwen
<p>などの一連の Zn 系助触媒に見出した。これらの Zn 系助触媒は、Ta や Ga を含む光触媒に対して CO 生成速度の向上が観察された。一方、Nb や Ti を含む光触媒にはほとんど影響を与えなかった。CO 生成速度向上には Zn 系助触媒の対アニオンの種類が重要なファクターであることが分かった。</p> <p>第 5 章では、水酸化カドミウム ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) が H_2O を電子源とする CO_2 光還元にも有効に機能することを見出した。広く知られている ZnTa_2O_6 光触媒に $\text{Cd}(\text{OH})_2$ を修飾すると、H_2 生成が抑制され、CO 生成が向上することが明らかとなった。$\text{Cd}(\text{OH})_2$ 助触媒は、Ga_2O_3、ZnGa_2O_4、NaTaO_3、Ta_2O_5 などの様々な光触媒でも有効に機能し、選択的な CO_2 光還元が達成された。$\text{Cd}(\text{OH})_2$ 助触媒の主な役割は、Cd^{2+} が CO 生成の活性サイトにおいて同時に進行する O_2 還元を抑制できることであると結論した。</p> <p>第 6 章では、Ag を担持した NaTaO_3 を用いて、H_2O を電子源とする CO_2 光還元を行い、光触媒活性および CO への選択性に及ぼす Ag ナノ粒子の粒径、担持量、結晶構造の影響について検討した。光析出時間を制御することで Ag ナノ粒子のサイズを調整することができ、比較的大きな粒径を持つ Ag ナノ粒子が高い CO 選択性を示すことが分かった。また、反応中に Ag ナノ粒子が溶解と再析出することによって、当初多結晶であった Ag ナノ粒子が単結晶になり、その形態変化により CO への選択性が低下することがわかった。これを抑制するために、コアシェル構造を持つ Ag-Cr 助触媒を新たに開発した。その結果、Ag ナノ粒子の位置や大きさは、クロム種のシェルに保護されているため、反応中も変化しなくなり、安定かつ選択的な CO 生成が維持された。</p> <p>第 7 章では、H_2O を電子源とする CO_2 光還元における Ag ナノ粒子助触媒を修飾した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の性能を評価した。一般的に、Ag ナノ粒子助触媒を修飾した $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は、CO への選択性が非常に低いことが良く知られている。Ag ナノ粒子の担持方法と修飾量を適切に制御することで CO への選択性が 80% 以上に向上することに成功した。Ag ナノ粒子の修飾量を増やすと、H_2 生成の活性サイトにおいて O_2 還元が進行するため、その結果 CO への選択性が向上することが明らかとなった。</p> <p>本研究では、これまで H_2O を電子源とする CO_2 光還元において Ag ナノ粒子のみが有効な助触媒として知られていたが、各種の水酸化物が助触媒として機能することを明らかにした。この活性・選択性向上の効果は一部の光触媒のみならず、様々な光触媒に対して有効であることがわかった。すなわち、汎用的な助触媒として利用できる可能性が高いと考えている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本博士学位論文は、二酸化炭素 (CO_2) の光還元活性を示す不均一系光触媒と助触媒の合成と特性評価及び触媒活性評価に関する一連の研究成果であり、主な成果は以下の通りである。

1. 微量のクロム酸塩 (Na_2CrO_4) の添加効果

固相法で合成した ZnTa_2O_6 光触媒上での H_2O を電子源とする CO_2 光還元における微量のクロム酸塩 (Na_2CrO_4) の添加が高い活性および CO への選択性を示すことを明らかにした。一連の比較実験により、光触媒表面が高プロトン状態である場合、クロム酸塩の添加により H_2 生成が抑制されることを明らかにした。一方、光触媒表面近傍においてプロトン濃度が低い場合には、クロム酸塩の添加によって逆に H_2 生成が促進されることがわかった。

2. 各種水酸化物助触媒添加による CO_2 光還元活性の向上

各種の水酸化物 (例えば、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ や $\text{Cd}(\text{OH})_2$) が H_2O を電子源とする CO_2 光還元において有効に機能することを見出した。これらの新規水酸化物助触媒を、 ZnTa_2O_6 、 NaTaO_3 、 Ga_2O_3 、 Ta_2O_5 、 ZnGa_2O_4 、 SrTa_2O_6 などの一般的によく知られている光触媒に修飾すると、 CO 生成速度が著しく向上し、その結果として高い CO への選択性を達成した。さらに、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnSiO_3 、 ZnGa_2O_4 などの一連の Zn 系助触媒が有効に機能することも見出した。

3. CO_2 光還元活性を示す Ag ナノ粒子助触媒の制御

Ag を担持した NaTaO_3 や $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を用いて、 H_2O を電子源とする CO_2 光還元を行い、光触媒活性および CO への選択性に及ぼす Ag ナノ粒子の粒径、担持量、結晶構造の影響について検討した。一般的に、 Ag ナノ粒子助触媒を修飾した NaTaO_3 や $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は、 CO への選択性が非常に低いことが良く知られている。 Ag ナノ粒子の担持方法と修飾量を適切に制御することで、 CO への選択性を 80% 以上に向上させることに成功した。 Ag ナノ粒子の修飾量を増やすと、 H_2 生成の活性サイトにおいて O_2 還元が進行するため、その結果 CO への選択性が向上することが明らかとなった。

以上、本論文は、 H_2O を電子源とする CO_2 光還元活性の向上に成功し、また新規の助触媒設計指針の提案を行っている。この活性・選択性向上の効果は一部の光触媒のみならず、様々な光触媒に対して一般的に有効であることがわかった。単に活性の高い光触媒系を見出すだけでなく、反応メカニズムの解明にも大きく貢献をしている。得られた研究結果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年8月8日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。