

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	朱 星 (Zhu, Xing)
論文題目	Development of alkali hexatitanate photocatalysts and co-catalysts for photocatalytic reduction of carbon dioxide by water (水による二酸化炭素の光触媒還元のための六チタン酸アルカリ光触媒および助触媒の開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>現在、二酸化炭素の排出量削減技術を開発する必要性が強く認識されるようになり、太陽エネルギーと光触媒を用いた二酸化炭素の変換技術は「人工光合成」ともよばれて大いに注目を集めている。ただし、二酸化炭素はとても安定な分子であり化学的変換は容易ではなく、高活性な光触媒の開発が待たれているのが現状である。本論文は、水による二酸化炭素の光触媒還元のための六チタン酸アルカリ光触媒の開発と、本光触媒に添加する二元系助触媒の開発を行った研究成果をまとめたもので、以下の7章からなる。</p> <p>第1章では本論文の緒言として、地球温暖化の原因とされる二酸化炭素の排出抑制および有効利用のために検討されている太陽光を利用した二酸化炭素還元反応のための光触媒の研究について述べている。はじめに、この反応が熱力学的にも困難であることや、光触媒の光励起から表面での還元反応・酸化反応に至るまでの反応機構や、生成物の分離と利用のしやすさの観点から一酸化炭素への変換が望ましい点や、水を電子源として用いる場合に競争反応となる水の還元反応のために二酸化炭素還元の選択率を向上させることは容易ではないことなどを説明している。次に、近年の研究の動向をまとめ、代表的な光触媒や、助触媒の効果、表面修飾の効果や反応条件について概説し、本論文の目的と構成をまとめている。</p> <p>第2章では、本反応のための銀担持チタン酸ナトリウム光触媒について、チタン酸ナトリウムの組成と調製条件と銀の担持方法・担持率などを検討している。検討の結果、塩化ナトリウムを用いたフラックス法で六チタン酸ナトリウムを調製すると棒状の微結晶が得られ、適量の銀助触媒を光析出法で添加すると水による二酸化炭素還元反応において最も高活性になることを見出し、本光触媒の大幅な高活性化に成功した。また、光触媒反応の開始時に生成物である酸素が生成しにくいという現象を観測したため、その原因を検討し、生成する酸素分子の光吸着や、調製時に残存した塩素イオンの酸化が影響していることを明らかにした。</p> <p>第3章では、4種類のチタン酸アルカリ金属塩の中で最も高活性であった六チタン酸カリウム (KT0) 光触媒をさらに高活性化するために、フラックスと基質の比率、保持温度などのフラックス法によるKT0の調製条件を詳細に検討している。塩化カリウムをフラックスとして70%の比率で用いて1273 Kで10時間加熱して100 K/hで冷却すると適度な大きさを持つ棒状微結晶が得られ、1重量%の銀助触媒を添加すると最も高活性な光触媒となることを見出した。これにより、適度な比表面積と形状・大きさをもつ棒状微結晶のKT0光触媒が高い活性を与えることを示した。</p>			

第4章では、KTO光触媒に二種類の助触媒を同時に添加することで、光触媒活性の向上を達成している。はじめに、銀といくつかの貴金属および遷移金属の組み合わせを検討した。その結果、銀と貴金属を同時に添加すると水の分解をより促進するが二酸化炭素の生成速度は向上しなかった。一方、光析出法で銀とマンガン酸化物を同時に添加すると二酸化炭素還元反応の反応速度が大きく改善した。銀は金属ナノ粒子として、マンガンは独自の局所構造をもったごく微量の酸化物として添加されていることを明らかにし、光析出法で添加されたマンガン酸化物は水の酸化を促進することを見出した。結果として、同時に進行する水分解を抑制しつつ、二酸化炭素還元反応を非常に高い選択率（98%）で進行させることに成功した。

第5章では、銀ナノ粒子およびマンガン酸化物からなる二元系助触媒の詳細を明らかにしている。添加方法（光析出法と含浸担持法）と添加順（同時添加と逐次添加）の組み合わせにより4つの試料を調製し検討した。光析出法により銀ナノ粒子およびマンガン酸化物を同時に添加した試料が最も高活性で、調製法が最も重要であることを見出した。そこで、銀ナノ粒子とマンガン酸化物の局所構造と状態と存在位置を詳細に検討した結果、同時光析出法により調製すると銀ナノ粒子及びマンガン酸化物がKTO棒状微結晶の還元面（長辺）と酸化面（短辺）のそれぞれに添加されることが明らかとなった。つまり、銀ナノ粒子は還元面において二酸化炭素の還元反応を、また、マンガン酸化物は酸化面において水の酸化反応をそれぞれ促進し、その結果として水を電子源とした二酸化炭素の還元反応の高活性化が達成されることを示した。

第6章では、様々な金属陽イオンで修飾することでKTO光触媒の高活性化を検討している。修飾KTO光触媒の調製法として、含浸法とフラックス法と固相反応法を用い、それぞれに銀助触媒もしくは銀マンガン二元系助触媒を添加して光触媒活性を評価した。含浸法で調製した場合には添加による活性の向上は見られなかったが、フラックス法で調製した場合にはスズ、ジルコニウム、カルシウムの添加が活性を向上させ、固相反応法で調製した場合には、ルビジウム、セシウム、ジルコニウムの添加が有効であることが見出された。以上のようにいくつかの金属陽イオンが二酸化炭素還元光触媒活性を向上させることが示された。

第7章では結論として、上記の結果から得られた光触媒の設計指針と今後の展望について述べている。

(論文審査の結果の要旨)

現在、環境問題が大きく懸念されており、持続可能な社会の実現のためにもその対策が急務となっている。特に、地球温暖化問題は全世界的な対策が必要であり、その原因とされる二酸化炭素の排出を抑制することが各国の責務となっている。そこで、二酸化炭素を他の化学物質に変換する技術の研究開発は近年ますます盛んになってきている。しかし、二酸化炭素は熱力学的にも非常に安定な分子であり何らかのエネルギーを与えないと他の化学物質に変換されない。現在注目されている光触媒による二酸化炭素還元は、光エネルギーと光触媒と水によって、二酸化炭素を一酸化炭素等の有用化合物に変換できるたいへんに有用な触媒技術である。この方法は、植物等が太陽エネルギーを利用して二酸化炭素と水から酸素と糖類を合成する光合成に似ているので、人工光合成とも呼ばれている。ただし、現状ではこの光触媒反応の効率は著しく低く光触媒の高活性化が必要であり、そのための設計指針の確立も急がれる。加えて、これまでに報告されてきた光触媒は希少な元素を用いたものも多いが、実用化を見据えて入手が容易な元素で構成された光触媒を開発することも重要である。本論文では、光触媒の調製法や、助触媒や添加物による修飾を検討することによって、入手が容易な元素で構成されたチタン酸アルカリ光触媒を高活性化できることを示し、その構造や機能を明らかにしており、高く評価できる。

本論文の第1章では、研究の背景として、現在の地球温暖化問題の対応策の一つとして光触媒による二酸化炭素還元反応が検討されていることや、光触媒の原理、本反応の反応機構と解決すべき課題、近年の研究動向として代表的な光触媒・助触媒効果・表面修飾効果や反応条件についてまとめている。本論文の研究成果とその重要性を理解するためにまさに適切である。

第2章では、本反応のための銀助触媒添加六チタン酸ナトリウム光触媒について、チタン酸ナトリウムの調製条件と銀の担持方法・担持率などを最適化し、適量の銀助触媒を光析出法で添加したチタン酸ナトリウム棒状微結晶が高活性であることを示している。フラックス法という簡単な方法で微結晶化した高活性なチタン酸ナトリウム光触媒を調製できることを示した点が高く評価できる。また、光触媒反応においては還元反応と酸化反応に消費される電子と正孔の数は等しいはずであるにもかかわらず、反応開始からしばらくは酸化生成物である酸素が得られないという現象を指摘し、その原因を検討し、酸素分子の光吸着や、調製時に残存した塩素イオンの酸化が影響していることを提案している。水を電子源とする光触媒反応において酸素が生成しない現象は文献でもしばしば見られ、その原因の究明は共通の課題となっていたが、本章において複数の理由が提案されており、光触媒反応を理解するうえで非常に貴重な結果である。

第3章では、4種類のチタン酸アルカリ金属塩の中で最も高活性であった六チタ

ン酸カリウム (KTO) 光触媒をさらに高活性化するために、フラックス法による調製条件を詳細に検討し、高活性なKTO光触媒を見出している。微結晶の構造はフラックス・保持温度・冷却速度によって影響され、適度な比表面積と形状・大きさをもつ棒状微結晶が高い光触媒活性をもつことを示した点で、とても意義深い。

第4章では、KTO光触媒に二種類の助触媒を同時に添加することで光触媒活性の向上を試みた結果、銀とマンガンを経験法で同時に添加すると、銀はナノ粒子としてマンガンは高分散な酸化物としてそれぞれ添加され、光触媒活性が大きく向上し、二酸化炭素還元反応の選択率が98%という非常に高い値となることを見出している。さらにこのマンガン酸化物は水の酸化を促進することも見出した。これらの発見は新たな二元系助触媒を示した点で画期的であり、高く評価できる。

第5章では、この二元系助触媒の詳細を検討するために4種類の調製法で添加された助触媒の構造と状態と存在位置を検討している。その結果、同時経験法を用いると、銀ナノ粒子は還元面に添加され二酸化炭素の還元反応を促進し、一方のマンガン酸化物は酸化面に添加され水の酸化反応を促進する。その結果として水を電子源とした二酸化炭素の還元反応において高活性が達成されることを明らかにした。この成果は今後の光触媒設計指針を明確に示すものであり、高く評価できる。

第6章では、様々な金属陽イオンで修飾することでKTO光触媒の高活性化を検討し、カルシウム、ジルコニウム、ルビジウム等の元素の修飾により高活性化に成功している。これらの手法も有効であることを示した点で評価できる。

第7章には以上の総括として得られた成果がわかりやすく述べられている。

したがって、本学位申請論文は、環境負荷の低減に貢献する光触媒反応プロセスを創生するための新たな光触媒開発の可能性を開拓し明示したものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい化学のあり方を追求し、新たな機能を発現する能動的物質の開発・創成のための方法論に取り組む環境学専攻 物質相関論講座 物質機能相関論分野にふさわしい内容を備えたものである。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年1月21日に、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 令和 2 年 6 月 23 日以降