

京都大学	博士 (工学)	氏名	王 書 英
論文題目	Development of Photocatalysts and Dual Cocatalysts for Selective Carbon Dioxide Conversion Using Water as the Reductant (水を還元剤として用いた選択的 <sup>二酸化炭素</sup> 変換のための光触媒及び二元系助触媒の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本博士学位論文は、選択的に<sup>二酸化炭素</sup> (CO<sub>2</sub>) を一酸化炭素 (CO) へと変換する不均一系光触媒および助触媒の合成・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おり、1編5章から構成される。本研究の主目的は CO<sub>2</sub> の光還元において H<sub>2</sub>O を電子源として利用するためには、競争的に進行する H<sub>2</sub>O の光還元による水素生成を抑制する必要がある。本研究では、選択的に CO<sub>2</sub> の光還元のみ進行可能な光触媒材料の探索および助触媒材料の開発を中心に行っており、その概要は以下の通りである。</p> <p>第1章では Al をドーピングした SrTiO<sub>3</sub> (Al-SrTiO<sub>3</sub>) を用いた H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> の光還元を行った。Al-SrTiO<sub>3</sub> はこれまでに見出された光触媒群とは異なり、300 nm 以上の波長の光照射下でも駆動する光触媒である。フラックス法で合成した Al-SrTiO<sub>3</sub> に助触媒として Ag を修飾させると、H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> の光還元において高い活性を示した。焼成温度および焼成時間を検討した結果、1423 K で 15 時間焼成したサンプルが最も高い活性 (CO の生成速度 : 5.5 μmol h<sup>-1</sup>) および CO への選択性 (98.8%) を示すことを見いだした。この反応においては量論量の O<sub>2</sub> の生成も確認できたため、H<sub>2</sub>O が電子源として機能していると結論した。さらに、助触媒の Ag の修飾方法についても検討を行い、化学還元法によって Ag を修飾すると、含浸法や光電析法に比べて安定に生成物が生成することを明らかにした。Al のドーピングおよび Ag 助触媒の修飾によって SrTiO<sub>3</sub> の電荷分離能が向上したために活性が大幅に向上したと考えられる。</p> <p>第2章では、Al をドーピングした SrTiO<sub>3</sub> (Al-SrTiO<sub>3</sub>) を用いた H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> の光還元において、ドーパントである Al の量について検討を行った。4 mol% の Al をドーピングした SrTiO<sub>3</sub> が最も高い活性 (CO の生成速度 : 7.2 μmol h<sup>-1</sup>) および CO への選択性 (98.0%) を示すことを見いだした。<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> を用いた同位体実験の結果から、<sup>13</sup>CO のみが生成されたため、気相より導入した CO<sub>2</sub> が CO へと還元されたと結論した。SEM 像の観察結果より、本研究で合成した SrTiO<sub>3</sub> は立方体状の粒子であった。一方、Al をドーピングすると {100} 面に加えて {110} 面が露出して、ナノステップ状の構造が観察された。XPS でのスパッタリングの結果より、Al 種はバルク内部より表面に偏析している</p>			

ことが明らかとなった。

第 3 章では、CO<sub>2</sub>還元加えて、H<sub>2</sub>の助触媒として機能している Ag 助触媒に H<sub>2</sub>O 酸化の助触媒としてよく知られている Co 種を Al-SrTiO<sub>3</sub> に修飾させ、H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> の光還元の検討を行った。Ag と Co を共修飾した Al-SrTiO<sub>3</sub> は Ag のみを修飾した Al-SrTiO<sub>3</sub> に比べて 10 倍以上の CO 生成速度を示した (52.7 μmol h<sup>-1</sup>)。さらに選択率はほぼ 100%であった。このときの量子収率は 365 nm の波長において 0.03%であった。各種の特性評価の結果から、Ag 金属ナノ粒子が {100}面に、CoOOH が {110}面に選択的に析出されるため、CO<sub>2</sub>還元サイトと H<sub>2</sub>O 酸化サイトを分離することができ、結果として活性が向上したと結論した。

第 4 章では、二元系助触媒に着目して、Ag ともう一種類の金属 (Fe, Co, Ni, Pt) を Al-SrTiO<sub>3</sub> に修飾させ、H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> の光還元の検討を行った。その結果、第 3 章で見出した Ag-Co に加えて、Ag-Fe 二元系助触媒を見出した。Ag と Fe の修飾量の最適化を行い、Ti に対して 2.0 mol%の Ag, 0.85 mol%の Fe を Al-SrTiO<sub>3</sub> に加えたときに最も高い活性を示した。このときの H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> の光還元における CO 生成速度は 38.2 μmol h<sup>-1</sup>であり、CO への選択率は 99.3%であった。X 線光電子スペクトルおよび X 線吸収スペクトルの測定結果から、FeOOH 助触媒も CoOOH 助触媒と同様に Al-SrTiO<sub>3</sub> の {110}面に特異的に析出していることを明らかにした。

第 5 章では、H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> の光還元において、ZnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> に Zn を修飾した光触媒が高い CO 生成速度及び CO への選択性を示すことを明らかにした。ZnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> は H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> の光還元に活性を示す光触媒として知られていたが、CO への選択性が 50%以下であり、CO<sub>2</sub> の還元より H<sub>2</sub>O の還元が優先的に進行する。ZnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> に 10 mol%の Zn 種を含侵担持すると CO への選択性が 90.0%に向上した。Zn 種は表面上にアモルファス形状の ZnO として薄い層を形成しているか、ZnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> へ侵入型固溶しているかのいずれかもしくは両方であると考えている。このような Zn 種は ZnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の表面上に存在すると考えられる H<sub>2</sub> の生成サイトを選択的に減少させると考えており、結果として CO への選択性が向上したと結論した。

## (論文審査の結果の要旨)

本博士学位論文は、選択的に二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) へと変換する不均一系光触媒および助触媒の合成・特性評価・光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. Ag ドープ  $\text{SrTiO}_3$  光触媒を用いた  $\text{H}_2\text{O}$  を電子源とする  $\text{CO}_2$  光還元

フラックス法を用いて Al をドープした  $\text{SrTiO}_3$  光触媒 ( $\text{Al-SrTiO}_3$ ) に Ag を修飾すると  $\text{H}_2\text{O}$  を電子源とする  $\text{CO}_2$  の光還元が進行することを見出した。Al をドープすると {100} 面に加えて {110} 面が露出して、ナノステップ状の構造が形成されることを明らかにした。助触媒である Ag 金属ナノ粒子は選択的に {100} 面に修飾されていた。すなわち、還元と酸化のそれぞれに寄与する活性点を分離することができ、結果として高い活性を示すと結論した。

## 2. 二元系助触媒による活性向上

$\text{H}_2\text{O}$  を電子源とする  $\text{CO}_2$  の光還元において極めて効果的に機能する Ag-Co および Ag-Fe 二元系助触媒を見出した。これらの二元系助触媒を  $\text{Al-SrTiO}_3$  に修飾すると Ag のみを修飾した  $\text{Al-SrTiO}_3$  に比べて飛躍的に  $\text{CO}$  の生成速度が向上した。各種の特性評価の結果より、Co および Fe はそれぞれオキシ水酸化コバルト ( $\text{CoOOH}$ ) およびオキシ水酸化鉄 ( $\text{FeOOH}$ ) として、 $\text{Al-SrTiO}_3$  の {110} 面に選択的に修飾されることを明らかにした。その結果、 $\text{CO}_2$  還元サイトとして機能する Ag 金属ナノ粒子と  $\text{H}_2\text{O}$  酸化サイトとして機能する  $\text{CoOOH}$  および  $\text{FeOOH}$  をそれぞれ {100} 面と {110} 面に分離することができ、結果として活性が向上したと結論した。

3. Zn 修飾による  $\text{CO}$  への選択性の向上

$\text{H}_2\text{O}$  を電子源とした  $\text{CO}_2$  の光還元と競争的に進行する  $\text{H}_2\text{O}$  の光分解による水素生成を抑制する手段として、 $\text{ZnTa}_2\text{O}_6$  光触媒に  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  を含浸担持し、高温で焼成した後、Ag を修飾した光触媒が高い  $\text{CO}$  への生成速度および  $\text{CO}$  への選択率を示すことを見出した。いくつかの対照実験を行い、この反応には、光触媒・光照射・二酸化炭素・助触媒 (Ag)・添加剤 ( $\text{NaHCO}_3$ ) が必須であることを見出した。特性評価の結果、 $\text{ZnTa}_2\text{O}_6$  上の Zn 種として 2 つの構造を提案した。

本論文は、新規の  $\text{CO}_2$  の光還元システムの構築に成功し、また光触媒活性の大幅な向上を達成した。単に活性の高い光触媒系を見出すだけではなく、反応メカニズムの解明にも大きく貢献しており、得られた研究結果は学術上、實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 3 年 4 月 19 日、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、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。

要旨公開可能日： 令和 3 年 6 月 1 日以降