

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 人間・環境学 )	氏名	Qiu Hongxuan
論文題目	Modification of calcium titanate photocatalyst for carbon dioxide reduction with water (水による二酸化炭素還元のためのチタン酸カルシウムの光触媒の修飾)		
(論文内容の要旨)			
<p>近年、人間活動によって引き起こされた地球温暖化が喫緊の問題となり、その解決が世界的な課題となっている。これは我々が産業革命以降、化石資源を消費し続けたことにより大気中の二酸化炭素濃度が増加したためと考えられ、その原因となる化石資源の使用の削減や、二酸化炭素の炭素資源としての再利用の促進、太陽エネルギーの活用などを進める必要がある。光触媒的二酸化炭素還元法は、光触媒と光エネルギーを用いてかつ還元剤に水を用いて二酸化炭素の資源化を可能とする革新的方法論として注目されて、実験室レベルでは可能であることが実証され、現在、その高効率化が切望されている。本光触媒反応は水溶液中に二酸化炭素を送り込み、水中で光触媒反応を行い、生成物として一酸化炭素と酸素を得ることが多いが、同時により熱力学的に進行しやすい光触媒的水分解が競争的副反応として起こりうるために、その反応選択性も課題となる。本論文では、水を電子源とした光触媒的二酸化炭素還元を高選択的な活性を示す銀助触媒添加チタン酸カルシウム光触媒 (<math>\text{Ag}/\text{CaTiO}_3</math>) に着目し、その光触媒活性を向上させるためのいくつかの方法論について研究した成果をまとめたものである。</p> <p>第1章では緒言として、本光触媒反応の原理とこれまでに報告されてきた光触媒の例を紹介し、光触媒の性能に影響を与える要因として、光触媒結晶の形状、表面に添加する銀助触媒の大きさと分布、第2成分との組み合わせ、別の半導体との組み合わせ等についての解説を行ったうえで、本論文における光触媒設計の基本的な考え方について説明し、本論への導入としている。</p> <p>第2章では、助触媒として銀ナノ粒子に加えて第2成分としてコバルトを導入したチタン酸カルシウム光触媒 (<math>\text{Ag-Co}/\text{CaTiO}_3</math>) について検討している。チタン酸カルシウムの微結晶に2つの助触媒成分を光析出法によって同時に添加する際の水溶液の液性 (pH) が光触媒活性に対して大きな影響を与えることを見出している。中性条件下において調製しても二酸化炭素は一酸化炭素と酸素に高選択的に変換された。水溶液を酸性に調整すると、コバルトはチタン酸カルシウムに添加されずに、粒子径の大きな銀ナノ粒子が添加された光触媒が調製され、大きな銀ナノ粒子が光触媒活性を2倍に向上させることを明らかにした。一方、水溶液を塩基性になると、暗下でも無機化学的な酸化還元反応によって銀ナノ粒子と酸化コバルトからなる複合体が光触媒表面上に析出して、その後の光照射によってチタン酸カルシウムの還元面では複合体において銀ナノ粒子が成長し、酸化コバルト微粒子に覆われた銀ナノ粒子が生成した。得られた光触媒は中性条件で調製したものに比べてより高選択的に4倍の活性を示すことを</p>			

見出した。また、水の酸化生成物としては酸素に加えて若干の過酸化水素が生成されていることも明らかにした。

第3章では、第2成分として希土類のプラセオジウムを採用した結果を示している。チタン酸カルシウムに少量のプラセオジウム酸化物 ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) を含浸法により添加し、その後銀ナノ粒子を光析出法により添加した光触媒 ( $\text{Ag}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CaTiO}_3$ ) を調製した。773 Kで焼成して添加したプラセオジウム酸化物が、チタン酸カルシウムと銀ナノ粒子の間に存在し、光触媒活性は1.4倍に向上した。プラセオジウムは3価と4価の混在状態にあり、チタン酸カルシウム半導体の光励起により生成した電子を効率よく銀ナノ粒子に伝えて光触媒反応をより促進する機構を提案した。

第4章では、二酸化炭素を吸着しやすいオキシ水酸化ガリウム ( $\text{GaOOH}$ ) を含浸法で、さらに銀助触媒を化学還元法でチタン酸カルシウムの表面上に一様に添加した光触媒 ( $\text{Ag}/\text{GaOOH}/\text{CaTiO}_3$ ) を調製した。オキシ水酸化ガリウムが添加されたチタン酸カルシウムは二酸化炭素由来の化学種をよく吸着することが赤外分光法により確認された。その結果、本光触媒は、銀添加チタン酸カルシウム光触媒に比べて5倍の活性を持つことが見出された。

第5章では、バンドギャップのより大きな酸化ガリウム光触媒をチタン酸カルシウムに組み合わせた光触媒を設計し調製した。酸化ガリウム粒子とチタン酸カルシウム粒子を773 Kで焼成して複合化させることによって、助触媒の銀ナノ粒子を光析出法により析出させるとチタン酸カルシウムの表面にだけ選択的に析出することが見出された。これは、酸化ガリウムの光吸収により生成した光励起電子・正孔がより小さなバンドギャップを持つチタン酸カルシウムに移動するためであると説明された。この複合化光触媒では、銀添加チタン酸カルシウム光触媒に比べて反応選択性はほぼそのままに光触媒活性は5倍に向上することを示した。

最後に総括として、本論文の結論をまとめ、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、問題となっている地球温暖化の原因として、大気中の二酸化炭素濃度の高濃度化が指摘されている。そのため二酸化炭素の排出を抑制する技術と共に、二酸化炭素を他の物質に変換し利用する技術の開発も急務となっている。二酸化炭素はとても安定な分子であるために、これを他の化学物質に変換する際にはエネルギーを必要とするが、これを化石燃料で補うようでは意味がなく、再生可能エネルギーを用いて変換する必要がある。光触媒は太陽エネルギーを用いて二酸化炭素を還元することができ、さらには還元剤として水を使用することができるために、この目的に合致している。この目的のための光触媒はすでに見出されているが、実用化できるほどの効率達成されておらず、高効率化が課題となっている。本反応系では水分解が併発するので光触媒の反応選択性も必要となる。本学位論文では、水を電子源とした二酸化炭素還元反応に高選択性を示す銀添加チタン酸カルシウム光触媒を高効率化するための方法論について検討した結果をまとめたものである。

第1章では緒言として、本光触媒反応の原理とこれまでに報告されてきた光触媒の例を紹介し、光触媒の性能に影響を与える要因について解説を行ったうえで、本論文における光触媒設計の基本的な考え方についてよく述べている。

第2章では、助触媒として銀ナノ粒子とコバルトを導入したチタン酸カルシウム光触媒について、調製時の条件を変えたときに得られる助触媒の状態と光触媒活性について検討している。2つの助触媒成分は水溶液中で光析出法によって添加しているが、その際の水溶液の液性が重要であることを示した。中性条件下で調製して得られる光触媒は既報通り二酸化炭素を一酸化炭素と酸素に高選択的に変換した。酸性水溶液中ではコバルトはチタン酸カルシウムに添加されずに、粒子径の大きな銀ナノ粒子が添加された光触媒が調製され、光触媒活性が2倍に向上することを明らかにした。一方、塩基性水溶液中では暗下でも無機化学的な酸化還元反応によって銀ナノ粒子と酸化コバルトからなる複合体が光触媒表面上に析出して、その後の光照射によってチタン酸カルシウムの還元面では複合体において銀ナノ粒子が成長して酸化コバルト微粒子に覆われた銀ナノ粒子が生成した。得られた光触媒は中性条件で調製したものに比べてより高選択的に4倍の活性を示し、水の酸化生成物としては酸素と過酸化水素を与えることも明らかにした。同じ銀とコバルトという組み合わせでも調製時の液性が助触媒の状態を制御し光触媒活性に影響を与えるというこれまでにない重要な結果である。

第3章では、チタン酸カルシウムに少量のプラセオジウム酸化物を添加したうえで銀助触媒を添加した光触媒を設計した。プラセオジウム酸化物はチタン酸カルシウムと銀ナノ粒子の間に存在し、光触媒活性は1.4倍に向上した。プラセオジウム酸化物はチタン酸カルシウム半導体の光励起により生成した電子を効率よく銀ナノ粒

子に伝えて光触媒反応をより促進する機構を提案している。光触媒の設計指針として興味深い結果である。

第4章では、二酸化炭素の吸着に着目して、オキシ水酸化ガリウム ( $\text{GaOOH}$ ) を添加した光触媒 ( $\text{Ag/GaOOH/CaTiO}_3$ ) を調製した。オキシ水酸化ガリウムが添加されたチタン酸カルシウムは二酸化炭素由来の化学種をよく吸着することが確認された。その結果、本光触媒は、銀添加チタン酸カルシウム光触媒に比べて5倍の活性を持つことが見出された。本反応系における二酸化炭素吸着力も重要であることを示した点で非常に価値の高い結果である。

第5章では、酸化ガリウム粒子とチタン酸カルシウム粒子を焼成して複合化させることによって、酸化ガリウムの光吸収により生成した光励起電子・正孔がより小さなバンドギャップを持つチタン酸カルシウムに移動することを見出した。これは助触媒を光析出法により添加するとチタン酸カルシウムの表面にだけ選択的に析出することから明らかとなった。この複合化光触媒では、銀添加チタン酸カルシウムに集まった電子によって高効率・高選択的に二酸化炭素を還元するために、従来の銀添加チタン酸カルシウム光触媒に比べて反応選択性はほぼそのままに5倍の光触媒活性を示した。このような光触媒設計は独自性に富み、高く評価できる成果である。

以上のように、本学位申請論文は、光エネルギーを用いて二酸化炭素の再資源化を促進する光触媒の高性能化に資するいくつかの光触媒設計指針を示したものであり、自然と人間の共生を目指した化学を追究し、新たな機能を持つ物質を能動的に開発・創成する方法論に取り組む、相関環境学専攻 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6年1月12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 6 年 6 月 24 日以降