

京都大学	博士（工学）	氏名	川田 稀士
論文題目	Studies on Ultrasonically Reduced Ag Nanoparticle-Loaded Catalysts for CO ₂ Conversion (超音波還元法により調製した CO ₂ 還元用 Ag ナノ粒子触媒に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
本博士学位論文は、CO₂の電解反応ならびに光還元反応に活性を示す不均一系触媒および助触媒の合成・特性評価・触媒活性評価に関する一連の研究をまとめている。温室効果ガスの一つである CO₂を、炭化水素合成の原料となり工業的に有用な CO へと変換する技術は重要な研究テーマである。本研究の目的は下記の2点である。 (1) Ag ナノ粒子を担体に担持する方法として超音波還元 (USR) 法を適用し、様々な CO₂還元反応において、USR 法が従来法に比べて優れた手法であるかを検討する (第1, 2, 3章) (2) (1)の反応のうち特に重要な「H₂Oを電子源とする CO₂光還元反応」において、競争的に進行する H₂Oの光還元による H₂生成を抑制しながら CO 生成活性を大幅に向上させる (第4, 5章) 概要は以下の通りである。 第1章では、USR法を用いて Ag ナノ粒子を炭素担体 (以下、Cと表記する) に担持した電極触媒 (Ag(USR)/C) を作製し、その CO₂電解還元活性を従来の手法 (含浸法 (IMP), 化学還元法 (CR)) で作製したものと比較した。その結果、Ag(USR)/Cを用いた場合に、従来法で作製した Ag(IMP)/C および Ag(CR)/C よりも高電流密度かつ高効率で CO₂電解が進行することを見出した。とりわけ供給する CO₂濃度を 10 vol.%に低減させた場合、Ag(USR)/Cは CO₂電解に活性を示したが、Ag(IMP)/C および Ag(CR)/Cを用いた場合には H₂O電解のみが進行し、CO生成はほとんど確認されなかった。Ag(USR)/CのTEM像には数 nm サイズの Ag ナノ粒子が多く観察されたが、Ag(IMP)/C および Ag(CR)/CのTEM像にはより大きな Ag 粒子もしくは Ag の凝集体が観察された。よって、小粒径の Ag ナノ粒子の存在が、Ag(USR)/Cが高い CO₂電解還元活性を示した要因であると結論づけた。 第2章では、USR法によって Ag 助触媒で修飾した ZnTa₂O₆光触媒 (Ag(USR)/ZnTa₂O₆) が、他の従来法によって修飾した Ag/ZnTa₂O₆と比較して、H₂Oを電子源とする CO₂光還元において、優れた CO 選択率 (>90 %) を維持したまま、CO 生成速度を最大で 2.3 倍向上させることを見出した。高分解能 TEM 観察により、Ag(USR)/ZnTa₂O₆上には 1 nm オーダーの Ag ナノ粒子が存在していることを明らかにした。一方、他の方法で担持した Ag/ZnTa₂O₆では、Ag(USR)/ZnTa₂O₆よりもはるかに大きな Ag 粒子が観察された。以上のことから、H₂Oを電子源とする CO₂光還元を効率的に進行させるには、ZnTa₂O₆表面への微小な Ag ナノ粒子の担持が不可欠であり、Ag 助触媒の担持方法として USR 法が最も有効であると結論した。			

京都大学	博士（工学）	氏名	川田 稀士
第3章では、USR法を含む様々な担持方法を用いてTiO₂表面にAg助触媒またはAgCo助触媒を修飾した。2-プロパノール(2-PrOH)を正孔捕捉剤として用いる水中でのCO₂光還元において、AgCo助触媒が還元サイトとして有効的に機能し、H₂Oの還元を抑制しつつCO₂からCOへの還元反応を促進することを見出した。特に、USR法を用いてAgCo助触媒を担持したTiO₂は、従来法に比べ高いCO生成速度を示すと同時に、CO選択率が98%に達した。この優れた触媒性能は、USR法により微小なAgナノ粒子が担持されたことの他に、CO₂還元反応に適した化学状態でCo種が担持されたことに起因すると考察した。さらに、TiO₂の結晶構造にも着目し、アナターゼ相とルチル相の混合相を用いると、電荷分離が促進され、2-プロパノールを正孔捕捉剤として用いる水中でのCO₂光還元に対する触媒活性をさらに高めることを見出した。 第4章では、USR法により担持したAg助触媒をCr種で被覆したAgコアCrシェルのコアシェル型Ag@Cr助触媒をZnTa₂O₆に担持し、H₂Oを電子源とするCO₂光還元活性を評価した。その結果、CO生成速度(600 μmol h⁻¹)とCO選択率(92%)の両面で優れた活性を示すことを見出した。とりわけ、ZnTa₂O₆やAg/ZnTa₂O₆に比べ、CO生成速度がそれぞれ50倍ならびに8.5倍に向上した。TEMやXASによる分析の結果、0価のAg粒子の周りに、Cr(OH)₃層が形成されていることを確認した。SEMを用いて光触媒反応前後のAg@Cr/ZnTa₂O₆を観察した結果、Ag粒子がZnTa₂O₆表面の特定のサイトに集まっていく「再配置」が観察された。同時に、光触媒反応中にCr(OH)₃層の一部がCrO₄²⁻として溶液中へ溶出していくことも明らかにした。Ag助触媒粒子へのCr(OH)₃層の被覆による効果に加えて、Cr種存在下でAg助触媒粒子の再配置を誘起するZnTa₂O₆の特異な表面構造が、高活性をもたらした要因であると結論づけた。また、系内に存在するCr種は、Agナノ粒子の過度な粗大化を抑制し、再配置を促進する上で重要な役割を果たしており、さらに溶出したCrO₄²⁻がAgナノ粒子を被覆する薄いCr(OH)₃層の維持に寄与していると考察した。 続いて第5章では、第4章で見出したZnTa₂O₆の特異な表面構造について考察するため、様々なZn/Ta比でTa-rich ZnTa₂O₆ (ZTO_n; n = Zn/Ta) 光触媒を作製し、不純物相であるルチル型TaO_x (r-TaO_x)のCO₂光還元における役割を検討した。種々のZTO_nのキャラクタリゼーションの結果、r-TaO_xは5価のTa_{0.8}O₂であることが示唆された。各種ZTO_nにAg@Cr助触媒を担持し、そのH₂Oを電子源とするCO₂光還元活性を評価した結果、Ta_{0.8}O₂含有率が最も高いZTO_{0.43}を用いると、CO生成速度が1 mmol h⁻¹を超え、CO選択率が95%に達した。またH₂Oの酸化反応によるO₂生成が量論通り進行することを確認した。これは、H₂Oを電子源とするCO₂光還元に関する報告例の中で最高活性である。SEMによる分析の結果、ZTO_{0.43}の単一粒子にはZnTa₂O₆相とTa_{0.8}O₂相が共存しており、光触媒反応中にAgナノ粒子はZnTa₂O₆相へ移動することが示唆された。光電気化学測定を行った結果、量論比のZnTa₂O₆ (ZTO_{0.50})に比べZTO_{0.43}の方が高いアノード光電流を示した。さらに、ZTO_{0.43}表面のTa比率が特異的に高くなることから、Ta_{0.8}O₂が優れた酸化サイトとして機能し、H₂Oの酸化反応が促進されたことで劇的なCO生成速度の向上をもたらしたと結論した。			

(論文審査の結果の要旨)

本博士学位論文は、 CO_2 の電解反応ならびに光還元反応に活性を示す不均一系触媒および助触媒の合成・特性評価・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. 超音波還元 (USR) 法により調製した Ag ナノ粒子触媒の CO_2 還元活性

USR 法を含む複数の手法を用いて、第 1 章では炭素担体に Ag ナノ粒子を、第 2 章では ZnTa_2O_6 半導体光触媒に Ag 助触媒を、第 3 章では TiO_2 半導体光触媒に AgCo 二元系助触媒を担持し、その CO_2 電解還元活性、 H_2O を電子源とする CO_2 光還元活性、ならびに 2-プロパノールを正孔捕捉剤として用いる水中での CO_2 光還元活性をそれぞれ評価した。その結果、USR 法を用いると、従来法に比べ微細な Ag ナノ粒子の担持が可能であることを見出し、種々の CO_2 還元反応において活性を向上させることに成功した。

2. Cr 種被覆による H_2O を電子源とする CO_2 光還元の高活性化

USR 法を用いて ZnTa_2O_6 に担持した Ag 助触媒を $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 層で被覆し、 H_2O を電子源とする CO_2 光還元活性を劇的に向上させることに成功した。Cr 種の存在により、光照射中に Ag ナノ粒子が過度に粗大化することなく ZnTa_2O_6 表面の特定のサイトに移動・集積することを見出し、Ag ナノ粒子の再配置を誘起する ZnTa_2O_6 光触媒の特異的な表面構造が活性向上の要因であると特定した。また同時に $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 層が CrO_4^{2-} として溶液中に溶出することを明らかにし、溶出した CrO_4^{2-} が Ag ナノ粒子を被覆した $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 層維持に重要な役割を果たすと結論づけた。

3. $\text{Ta}_{0.8}\text{O}_2$ の含有率制御による H_2O を電子源とする CO_2 光還元における CO 生成速度の向上

ZnTa_2O_6 光触媒の特異的な表面構造について考察するため、様々な Zn/Ta 比で Ta-rich ZnTa_2O_6 ($\text{ZTO}_n, n = \text{Zn/Ta}$) 光触媒を作製し、不純物相として存在するルチル型の TaO_x ($\text{Ta}_{0.8}\text{O}_2$) の役割を検討した。種々の特性評価を基に、Ag ナノ粒子は ZnTa_2O_6 相に局所的に存在する Zn-rich サイト（還元サイト）に再配置され、 ZnTa_2O_6 相に接合した $\text{Ta}_{0.8}\text{O}_2$ が優れた H_2O の酸化サイトとして機能していると考察した。その結果、 $\text{Ta}_{0.8}\text{O}_2$ の含有率が最も高い $\text{ZTO}_{0.43}$ に Ag@Cr 助触媒を担持すると、 $1098 \mu\text{mol h}^{-1}$ の CO 生成速度に達し、CO 選択率は 95 %を示した。また、量論に基づく O_2 の生成 ($531 \mu\text{mol h}^{-1}$) を確認しており、世界最高水準の H_2O を電子源とする CO_2 光還元系の実現に成功した。

本論文は、新規の CO_2 還元用 Ag ナノ粒子触媒調製法の構築に成功し、また H_2O を電子源とする CO_2 光還元活性の大幅な向上を達成した。単に活性の高い触媒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 8 年 1 月 15 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。なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日：令和8年4月1日以降