

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 1229 / 号
------	----------------

氏 名 山本 宗昭

論文題目

光触媒による二酸化炭素還元における銀助触媒の化学状態と反応に与える影響の解明

(Study on the chemical state of Ag co-catalyst and its effect on CO₂ photocatalytic reduction)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	八木 伸也
委員	京都大学	教授	田中 庸裕
委員	大阪市立大学	教授	吉田 朋子
委員	名古屋大学	准教授	池永 英司
委員	名古屋大学	准教授	熊谷 純
委員	名古屋大学	教授	尾上 順

論文審査の結果の要旨

山本宗昭君提出の論文「光触媒による二酸化炭素還元における銀助触媒の化学状態と反応に与える影響の解明」においては、山本君が自ら作製した銀ナノ粒子が担持されたガリウム酸化物について、その光触媒効果によってどの程度の二酸化炭素を還元し、一酸化炭素やそれ以外の中間物質吸着種を生成するのかをX線分光測定や赤外分光測定さらに透過電子顕微鏡等の種々の分析手段を駆使して明らかにした内容について述べている。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、本研究の背景と目的に関して述べており、光触媒を用いた二酸化炭素還元の現状から実用化に向けた課題を挙げ、酸化ガリウム光触媒と銀助触媒の特性について述べている。さらに実用化に向けた課題解決の一つとして、助触媒が関与する触媒反応メカニズム解明の必要性について触れている。

第2章では、本研究で作製した試料調整法や測定に用いた実験手法の概要をまとめている。まず銀担持酸化ガリウム光触媒の調製法について述べ、調製した触媒を用いた二酸化炭素の光触媒還元反応実験について記している。次に調製した触媒のキャラクタリゼーションとして、銀助触媒の観察に用いた透過電子顕微鏡 (TEM)、銀助触媒の化学状態や大まかなサイズ評価に用いた紫外・可視分光法 (UV-Vis)、触媒の結晶構造解析に用いたX線回折 (XRD)、触媒の化学状態分析に用いたX線吸収微細構造法 (XAFS)、触媒表面に吸着する二酸化炭素分子の吸着状態分析に用いた赤外吸収分光法 (FT-IR) について記述している。

第3章では、銀担持酸化ガリウム光触媒を用いて二酸化炭素還元反応を行った結果について述べ、反応生成物として一酸化炭素、水素、酸素が発生し、このうちの一酸化炭素は二酸化炭素の還元生成物、水素は水の還元生成物であることを明らかにしている。また銀助触媒の担持量や担持方法を変化させて触媒活性を検討した結果、含浸法で調製した触媒では、銀助触媒が0.1 wt%といった低担持量で、一酸化炭素の生成量が多くなる知見を得ている。これにより同担持量でも調製法により活性が異なり、銀助触媒の粒子サイズや化学状態が活性に影響を与えるという可能性について触れている。

第4章では、銀助触媒の触媒反応前後における構造・電子状態を解析した結果について述べており、銀を含浸法で0.1 wt%担持した触媒試料では、反応前に1 nm前後の銀クラスターが担持されている実験事実に対し、1.0 wt%担持した触媒では数nmの銀ナノ粒子の担持を明らかとしている。またその後の光触媒反応中に、銀クラスターの凝集により銀金属粒子が生成したことを示唆している。さらにXAFS測定からは、その銀クラスターがバルク銀と同様な配位構造を持つが、銀原子のd軌道電子密度が増加している知見も得ている。

第5章では、in-situ FT-IR測定を用いて銀担持酸化ガリウム光触媒上で進行する二酸化炭素還元反応のメカニズムに関して記述している。その解析結果からは、二酸化炭素はmonodentate bicarbonateやbidentate carbonateとして酸化ガリウム表面に吸着し、光照射で反応中間体bidentate formateに変化することを明らかとしており、これら多くの知見から判断して、二酸化炭素還元反応のメカニズムを提案している。次に銀助触媒の化学状態の違いによる二酸化炭素の吸着挙動の変化を明らかとしている。その中で、銀クラスターが主に存在している光触媒材料においては、主として銀クラスターが反応中間体の生成を促進する重要な知見を得ている。

第6章では、銀助触媒上に吸着する二酸化炭素種を明らかにしており、銀金属助触媒上で進行する還元反応が、光照射時間に伴って二酸化炭素が炭酸塩に変化する様子を明らかとしている。しかしながら、この知見だけでは光照射によって銀金属助触媒上に吸着した二酸化炭素の還元反応の完璧なメカニズム解明に至ってはいないが、解明できた点とできていない点を整理し、明らかにするための方針や予想されるメカニズムについてまとめている。

第7章では、本論文を総括し今後の展望について述べている。

以上のように本論文では、これまでに提案されていなかった銀担持ガリウム酸化物触媒試料の作製からその二酸化炭素存在下における光触媒反応を明らかとし、反応生成物や中間物質、さらには反応メカニズムの提案まで行っている。この一連の試料作製、分析、解析そして反応モデルの構築については、今後の工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である山本宗昭君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。