HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Effect of Reaction Environment on Photo-driven Catalytic Properties [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	孟, 憲光
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12037号
Issue Date	2015-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/59991
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Meng_Xianguang_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏　名　孟　憲光

	主　査	教　授	村越　敬
	副　査	客員教授	葉　金花
審査担当者	副　査	教　授	増田　隆夫
	副　査	教　授	加藤　昌子
	副　査	客員准教授	梅澤　直人

学　位　論　文　題　名

Effect of Reaction Environment on Photo-driven Catalytic Properties
（反応環境場の制御による光触媒特性への影響に関する研究）

光触媒は、光励起キャリアの酸化還元力で有機有害物質の分解除去のみならず、水分解による水素発生や二酸化炭素の光還元による炭化水素燃料化も可能であり、環境問題やエネルギー問題の解決に資するものとして期待されている。しかし、実用化にはさらなる効率の向上が必要不可欠である。これまでの取り組みとして光触媒材料の構造制御による活性向上に関する研究が盛んに行われてきたが、反応環境場の光触媒特性への影響に関しては不明なところが多い。そこで、本論文では、反応環境場の制御手段としてアルカリ性の調整という化学的な手法およびナノ金属の表面局在プラズモン共鳴の発現という物理的なアプローチを通じ、光触媒反応による有機有害物質の分解、水素発生、および二酸化炭素の還元における影響について研究した。

本論文は全６章で構成されている。

第 1 章では、光触媒反応の原理や材料開発の現状、問題点、および反応環境の制御による活性向上の可能性やこれまでの研究例について総括している。

第 2 章では、WO_3 光触媒に水酸化ナトリウムを添加し、可視光照射下での揮発性有機有害物質 IPA の分解に及ぼす影響について調べた。NaOH の添加により、光触媒の活性のみならず、安定性にも著しい向上をもたらした。光電子分光法等を用い詳細に検討した結果、水酸化ナトリウムを担持することにより、WO_3 の表面構造に変調が起こり、その結果、光触媒の表面エネルギーバンド位置がより負側へ 0.5eV シフトしたことが明らかとなった。そのため、光触媒反応における伝導帯電子による酸素還元能がさらに増大し、一電子反応による反応の進行が可能となった。また、反応環境をアルカリ性に調整することによって、二電子反応の中間物である H_2O_2 が速やかに分解されるため、光励起電子の消費が促進され、光触媒の活性および安定性の向上に寄与した。

第 3 章では、Au ナノ粒子担持酸化チタン複合体を用い、アルカリ性の調整による水素発生への影響につて調べた。Au ナノ粒子のプラズモン共鳴の発現で、可視光照射下で $Au/TiO_2/Pt$ 複合系においてアルコール犠牲材を含む水溶液から水素発生が得られるが、Au

粒子上の熱電子の寿命が短いため、キャリアの複合が活性向上の課題であった。本研究では、アルカリ性を調整することにより、Au ナノ粒子における光励起正孔によるアルコールの光酸化を促進し、その結果、キャリアの分離が促進され、熱電子によるプロトンの還元および水素の発生が大幅に向上されることを明らかにした。

第 4 章ではアルカリ性反応環境が CO_2 の還元反応へ及ぼす影響について研究した。TiO_2 に水酸化ナトリウムを 1-7%添加したところ、添加量が増すに連れ、CO_2 の吸着が増え、メタンへの変換量も増加した。3%を超えた担持量では、表面構造の変化に伴い比表面積が減少したため、活性が減少に転じる。従って、光触媒表面に適切なアルカリ性を施すことで、酸性の性質を有する CO_2 分子の光触媒表面への化学吸着および活性化を促す作用を有し、貴金属助触媒を無担持でも CO_2 を効率的にメタンへ変換できることを見出した。

第 5 章ではより効率的な CO_2 の変換に資するための基礎研究として、水以外の反応性の高い水素源を還元剤として用い、ナノ金属のプラズモン共鳴に由来する光誘起熱触媒効果および局所電場の影響について研究を行った。その結果、H_2 を水素源に用いた場合、ナノ Ru 金属触媒の優れた光誘起熱触媒効果により、従来の光触媒反応より 7 桁もの高い変換活性を実現した。また、メタンを水素源に用いた場合では、SiO_2 サポーター上に Au ナノ粒子と Rh ナノ粒子を共に担持することにより、可視光照射下で 500℃での低温ドライリフォーミングに成功した。さらに、その反応活性は Au ナノ粒子および Rh ナノ粒子を単独に担持した場合の合計よりも大幅に高いことを発見した。種々単波長における反応活性の評価や時間領域差分法(FDTD)による電磁場シミュレーション等の研究から、光照射下の Au ナノ粒子の表面局在プラズモン共鳴および Rh ナノ粒子との粒子間カップリングにより、電場が大幅に増強され、その結果、CO_2 と CH_4 の極性化および活性化を促進し、ドライリフォーミング反応の低温化、高効率化を実現した。

第 6 章では本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

これを要するに、著者は、代表的な光触媒反応についてアルカリ性の調整およびナノ金属の表面プラズモン共鳴の発現を通じ、表面反応環境場を制御し、反応の高活性化に成功していると共に、そのメカニズムについても提案した。本研究によって、光触媒材料の高機能化に新たなアプローチを提供すると共に、光触媒材料の表面特性および反応性との関連を明らかにする上で新しい知見を得た。これらの成果は材料科学や光触媒化学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。