



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Construction and Modification of Ternary Metal Sulfide for Efficient Photocatalytic CO ₂ Reduction [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	王, 琦
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15409号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89846
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	WANG_Qi_review.pdf, 審査の要旨



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 ワン チィ

	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	上野 貢生
審査担当者	副査	教授	忠永 清治
	副査	客員教授	葉 金花
	副査	客員教授	白幡 直人

学位論文題名

Construction and Modification of Ternary Metal Sulfide for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction

(三元系金属硫化物の組成および表面構造制御による効率的な光触媒 CO₂ 還元に関する研究)

近年光触媒を用いた CO₂ の光還元がカーボンニュートラルの実現に有望な戦略として期待されているが、高効率で高選択的な CO₂ 還元反応を引き起こす触媒材料の開発および詳細な反応メカニズムの解明が重要な課題となっている。本論文中で申請者は、伝導帯位置が高く、CO₂ の還元ポテンシャルを有する金属硫化物に着目し、種々合成手法・表面界面制御手法を駆使した三元系金属硫化物の構築および組成・サイズ・表面構造を制御することによって、可視光照射下において効率的な光触媒反応による CO₂ 還元の実現を目的としている。また、組成や表面構造変化に伴う結晶構造、電子構造、光吸収特性、光励起電荷の移動特性、光触媒活性および選択性との関連についても明らかにしようとしている。

本論文は全5章で構成されている。

第1章では、光触媒反応による CO₂ 還元の基本原理、金属硫化物を中心とした光触媒材料による CO₂ 還元研究の現状、課題および活性向上に向けたこれまでの取り組みについて総括している。

第2章では三元系 CdIn₂S₄ について Cd と In の組成比を系統的に制御することによって高活性なナノ光触媒の創製を目的に研究している。得られた一連のコロイドナノ結晶について組成変化に伴う結晶構造・電子構造の変化、さらに可視光応答光触媒反応による二酸化炭素の還元活性・選択性との関連に関し、詳しく調べている。その結果、Cd と In の組成比が大きくなるに連れて、コロイドナノ結晶が β-In₂S₃ 構造から立方晶 CdS 構造へと変調し、また、その光吸収端も徐々に可視光側にシフトしていることが判明している。一方、還元力を左右する伝導帯位置は Cd : In 比の増加に伴い低下していると共に、光励起キャリアの寿命および再結合のレートも組成に影響を受けることが明らかとなっている。光吸収範囲と還元力とのバランスで最適化された三元系材料においては、可視光照射下で 1145 μmol g⁻¹h⁻¹ の高い CO 発生レートおよび 80 % の選択性が得られている。

第3章では、有毒な Cd、Pb 元素を含まない三元系金属硫化物 Ag-In-S について高い比表面積を有する量子ドットの構築と光触媒特性との関連について研究している。Ag/In 比を調整することによ

り、一連のレドックスポテンシャルの制御された平均粒径 3.56 nm の量子ドットの新規合成に成功している。このように構築した Ag-In-S 量子ドットに $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ を助触媒として担持したところ、量子ドットから表面 Co 活性点への電子移動距離が短縮されたため、速やかな電荷分離が可能となり、その結果、可視光照射下の CO_2 から CO への還元反応において従来報告を凌ぐ 3.65 % の量子収率を実現している。

第 4 章では金属硫化物量子ドットの表面に新たな活性点の創出による光触媒反応活性の向上を目的に行っている。まず $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 量子ドットを溶液法で合成し、さらに pH 値の異なる酸性溶液でエッチングを施すことで、新たな反応活性点を担う Cd 欠損の創出を試みている。その結果、pH 値 1.0 でエッチングした量子ドットにおいて最も大幅な活性および選択性の向上が得られている。種々実験計測および第一原理計算を駆使した研究により、Cd が水素発生反応の活性点であること、またそれをエッチングで欠損させることによって、水素発生反応が抑制されると共に、Cd 欠損が CO_2 還元反応の新たな活性点として機能するため、高い CO 選択性が得られたことを明らかにしている。

第 5 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。

以上、著者は、種々合成手法・表面界面制御手法を駆使し、新たな三元系金属硫化物ナノ光触媒の創出に成功したと共に、組成や表面活性点の制御を通じ、可視光照射下において効率的な光触媒反応による CO_2 還元を実現した。また、種々実験計測および理論計算を用いた系統的な研究により、組成・サイズ・表面構造の制御に伴う電子構造、光物性、光触媒活性および選択性との関連についても多くの重要な知見を得ることができた。これらの成果は二酸化炭素の光還元反応に限らず、様々な光触媒反応の高効率化に重要な触媒材料の設計、創成、および反応メカニズムを明らかにする上で重要である。

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。