



Title	Titanium-Based Organic/Inorganic Semiconductors for Efficient Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production Under Two-Phase Reaction System
Author(s)	Zhao, Yifan
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/103215">https://doi.org/10.18910/103215</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 ( ZHAO Yifan )	
論文題名	<b>Titanium-Based Organic/Inorganic Semiconductors for Efficient Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production Under Two-Phase Reaction System</b> (二相反応系における高効率光触媒的過酸化水素生成のためのチタン系有機／無機半導体)
<p>論文内容の要旨</p> <p>過酸化水素(<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>)は常温常圧下で液体であるため、高エネルギー密度のクリーンな燃料および次世代のエネルギーキャリアとして有望視されている。現行のエネルギー多消費型アントラキノン法の代替手段として、可視光照射下での2電子酸素還元反応(2e-Oxygen Reduction Reaction (ORR))による光触媒的<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>生成が有望視されている。しかしながら現状では、非効率的な電荷キャリア分離、光触媒表面での<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>の分解などいくつかの問題があり更なる改良が必要である。</p> <p>本論文では、ベンジルアルコール (BA) /水の油/水二相系において、可視光照射下での効率的な光触媒的<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>生成を目指し、Ti系無機および有機半導体を基盤とした新規光触媒を開発した。特に表面機能化、プラズモニック金属修飾、ファセットエンジニアリングという3つの手法でアプローチし、太陽エネルギーを化学エネルギーに変換するための高い活性、選択性、安定性を兼ね備えた光触媒開発の指針を得た。</p> <p>第1章では、光触媒的<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>生成の基本原理と反応機構、光触媒の設計手法について解説した。特に、表面有機修飾、ヘテロ原子ドーピング、プラズモニック金属導入、ヘテロ接合、ファセットエンジニアリング、欠陥エンジニアリングといった主要な機能化手法について概説し、<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>生成応用に関する最近の研究動向について述べた。また、本研究で利用した、油/水二相系の原理と特徴について概説した。さらに、本論文の目的・各章の概要を述べた。</p> <p>第2章では、2,3-ジヒドロキシナフタレン (2,3-DN) およびオクタデシルホスホン酸 (OPA) で共修飾した疎水性<math>\text{TiO}_2</math> (DNOPA-<math>\text{TiO}_2</math>)を開発し、ベンジルアルコール (BA) /水二相系での光触媒的<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>合成に適用した。これにより、水相における<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>の生成、および有機相での触媒の分散がそれぞれ可能になる。本触媒は可視光照射下 (<math>\lambda &gt; 450 \text{ nm}</math>) において、高い安定性で<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>生成 (8時間で<math>3522 \mu\text{mol L}^{-1}</math>) を駆動することを示した。また、<math>\text{TiO}_2</math>表面への2,3-DNの修飾は電荷移動型錯体の形成による可視光吸収を促進し、さらに電子供与効果により<math>\text{O}_2</math>還元反応 (ORR) が促進され、<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>生成量が増加することを見出した。一方で、OPA修飾により光触媒に疎水性を付与することで光触媒と生成した<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>を空間的に分離でき、<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>の分解が抑制されることが分かった。</p> <p>第3章では、OPAを用いて疎水的に修飾したプラズモニックAu担持<math>\text{TiO}_2</math> (OPA-Au/<math>\text{TiO}_2</math>)を開発し、可視光照射下での光触媒的<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>生成反応に適用した。UV-vis DRS、PL、XPSスペクトルの結果より、プラズモニックAuナノ粒子を担持することで<math>\text{TiO}_2</math>のバンドギャップが狭小化し、<math>\text{TiO}_2</math>の伝導帯への電子移動が促進され、光触媒性能が向上することを明らかにした。さらに、本光触媒系においても油/水二相系に適用することで生成した<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>の分解が効率的に抑制され、<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>の生成速度が飛躍的に向上することを見出した (<math>567 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}</math>)。</p> <p>第4章では、光触媒性能を向上させる有望な手法の一つである露出結晶面(facet)エンジニアリングに基づき、金属有機構造体(MOF)光触媒の高機能化を試みた。具体的には、反応性の低い{111}ファセットを露出したMIL-125-NH<sub>2</sub> (TM(111))にAuナノクラスターを担持したAuTM(111)では、Au-NH<sub>2</sub>基の強力な相互作用によって迅速な電荷移動が可能になり、電子-正孔再結合が抑制され触媒活性が5倍向上することを見出した。一方で、反応性の高い{001}ファセットを露出した(TM(001))では、AuがTi-oxoクラスター周辺に固定化されるため、活性の向上は見られない。また、AuTM(111)は一重項酸素(<math>^1\text{O}_2</math>)が重要な中間体として機能し、直接的な2電子酸素還元反応(2e-ORR)を経由して<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>生成が促進されることが分かった。さらに、OPAにより疎水修飾したAuTM(111)を油/水二相系に適用すると、生成した<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>の分解が抑制され可視光照射下(<math>\lambda &gt; 420 \text{ nm}</math>)で<math>2160 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}</math>の<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>生成速度を達成した。</p> <p>第5章では論文の総括を行った。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( ZHAO Yifan )			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	森 浩亮
	副 査	教授	関野 徹
	副 査	教授	小泉 雄一郎
	副 査	准教授	栞原 泰隆

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、Ti 系無機および有機半導体を基盤とした新規光触媒を開発し、ベンジルアルコール (BA) /水の油/水二相系における可視光照射下での効率的な光触媒的過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )生成にて系統的な評価を行っている。特に表面機能化、プラズモニック金属修飾、露出結晶面エンジニアリングが光触媒特性に与える影響や、そのメカニズムについても評価している。本論文は以下のように要約される。

- (1) 2,3-ジヒドロキシナフタレン (2,3-DN) およびオクタデシルホスホン酸 (OPA) で共修飾した疎水性  $\text{TiO}_2$  を、BA/水二相系での光触媒的  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成に適用すると、水相における  $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成、および有機相での触媒の分散がそれぞれ可能になり、可視光照射下において高い安定性で  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成を駆動することに成功している。また、 $\text{TiO}_2$  表面への 2,3-DN の修飾は電荷移動型錯体の形成による可視光吸収を促進し、さらに電子供与効果により  $\text{O}_2$  還元反応が促進され、 $\text{H}_2\text{O}_2$  生成量が増加することを見出している。一方で、OPA 修飾により光触媒に疎水性を付与することで光触媒と生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  を空間的に分離し、 $\text{H}_2\text{O}_2$  分解が抑制されることを明らかにしている。
- (2) OPA を用いて疎水的に修飾したプラズモニック Au 担持  $\text{TiO}_2$  が、可視光照射下での  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成反応に有効な光触媒となることを見出している。構造解析の結果より、プラズモニック Au ナノ粒子を担持することで  $\text{TiO}_2$  の伝導帯への電子移動が促進され、光触媒性能が向上することを明らかにしている。さらに、本光触媒系においても油/水二相系に応用することで生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解が効率的に抑制され、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成速度が飛躍的に向上することを見出している。
- (3) 光触媒性能を向上させる有望な手法の一つである露出結晶面エンジニアリングに基づき、金属有機構造体(MOF)光触媒の高機能化法を提案している。具体的には、反応性の低い(111)面を露出した MIL-125- $\text{NH}_2$  (TM(111))に Au ナノクラスターを担持した AuTM(111)では、Au- $\text{NH}_2$  基の強力な相互作用によって迅速な電荷移動が可能になり、電子-正孔再結合が抑制され触媒活性が 5 倍向上することを見出している。また、AuTM(111)は一重項酸素が重要な中間体として機能し、直接的な 2 電子酸素還元反応を経由して  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成が促進されることを明らかにしている。さらに、OPA により疎水修飾した AuTM(111)を油/水二相系に適用すると、生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解が抑制され可視光照射下で  $2160 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  の  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成速度を達成することに成功している。

以上のように、本論文では Ti 系光触媒の高機能化を様々な手法で追求し、その特異な構造と光触媒活性の起源を明らかにしている。さらに、可視光照射下での  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成反応に高い活性、選択性、安定性を示す光触媒の開発にも成功しており、学術的意義は大きい。これらの成果は、材料科学分野や触媒科学分野の基礎・応用面に大きく貢献する内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。