The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Selective Reductions by Surface Defects and Metal Nanoparticles Created on Semiconductor Photocatalysts
Author(s)	平川, 裕章
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61812
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　平　川　裕　章　）	
論文題名	Studies on Selective Reductions by Surface Defects and Metal Nanoparticles Created on Semiconductor Photocatalysts （半導体光触媒上の表面欠陥および金属ナノ粒子を活性サイトとする選択的還元反応に関する研究）

論文内容の要旨

本論文は、無機半導体上の構造欠陥、ならびに半導体上に担持した金属ナノ粒子を還元反応の活性サイトとして、光触媒反応により高効率かつ選択的な物質変換を進める方法に関する研究を記述したものである。本論文は7章より構成される。

第1章から第5章では、代表的な光触媒であるTiO_2表面の格子酸素欠陥に着目した。TiO_2にはアナターゼおよびルチルの二つの結晶構造が存在するが、ルチルは表面酸素欠陥を多く含む特徴を有する。第1章では、ニトロベンゼン類を含むアルコールに、ルチルTiO_2を懸濁させて紫外光を照射すると、表面酸素欠陥上でニトロ基が還元され、アニリン類が迅速かつ選択的に生成することを明らかにした。第2章では、ルチルTiO_2上での光触媒的なニトロ還元と、アナターゼTiO_2に含まれるLewis酸点上での触媒的な縮合反応を組み合わせ、ニトロベンゼン類とアルコールからイミンを合成する方法を見出した。第3章では、表面酸素欠陥のもつ還元特性を、ギ酸を還元剤とするNO_3^-イオンの還元に応用し、このサイトがNO_3^-の八電子還元によるNH_3生成を選択的に進行させることを見出した。第4章では、表面酸素欠陥を利用する水とN_2からの人工光合成型NH_3生成に展開し、0.02%の太陽光変換効率でNH_3を生成できることを見出した。第5章では、表面酸素欠陥からの電子移動ならびに光触媒反応による活性点再生により、エポキシドの脱酸素反応によるアルケン生成がアルコール中で高効率かつ選択的に進行することを明らかにした。

第6章および第7章では、金属ナノ粒子を担持した無機半導体光触媒による還元反応系について研究を行った。第6章では、Ptナノ粒子を担持したTiO_2にアルコール中で紫外光を照射することにより、エポキシドの水素化が高効率かつ選択的に進行することを見出した。第7章では、Auナノ粒子を担持した$BiVO_4$が、水中、O_2存在下での人工光合成型H_2O_2生成反応を実現できる可能性を示した。

以上のように本研究では、還元活性点の機能開拓と設計を基盤とした光触媒型物質変換法を開発し、新たな触媒設計指針を示した。

様式7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　平川　裕章　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主査	教授	平井　隆之
	副査	教授	實川　浩一郎
	副査	教授	中西　周次
	副査	准教授	白石　康浩

論文審査の結果の要旨

本論文は、無機半導体上の構造欠陥、ならびに半導体上に担持した金属ナノ粒子を還元反応の活性サイトとして、光触媒反応により高効率かつ選択的な物質変換を進める方法に関する研究を記述したものである。本論文は7章より構成される。

第1章から第5章では、代表的な光触媒であるTiO_2表面の格子酸素欠陥に着目した。TiO_2にはアナターゼおよびルチルの二つの結晶構造が存在するが、ルチルは表面酸素欠陥を多く含む特徴を有する。第1章では、ニトロベンゼン類を含むアルコールに、ルチルTiO_2を懸濁させて紫外光を照射すると、表面酸素欠陥上でニトロ基が還元され、アニリン類が迅速かつ選択的に生成することを明らかにした。第2章では、ルチルTiO_2上での光触媒的なニトロ還元と、アナターゼTiO_2に含まれるLewis酸点上での触媒的な縮合反応を組み合わせ、ニトロベンゼン類とアルコールからイミンを合成する方法を見出した。第3章では、表面酸素欠陥のもつ還元特性を、ギ酸を還元剤とするNO_3^-イオンの還元に応用し、このサイトがNO_3^-の八電子還元によるNH_3生成を選択的に進行させることを見出した。第4章では、表面酸素欠陥を利用する水とN_2からの人工光合成型NH_3生成に展開し、0.02%の太陽光変換効率でNH_3を生成できることを見出した。第5章では、表面酸素欠陥からの電子移動ならびに光触媒反応による活性点再生により、エポキシドの脱酸素反応によるアルケン生成がアルコール中で高効率かつ選択的に進行することを明らかにした。

第6章および第7章では、金属ナノ粒子を担持した無機半導体光触媒による還元反応系について研究を行った。第6章では、Ptナノ粒子を担持したTiO_2にアルコール中で紫外光を照射することにより、エポキシドの水素化が高効率かつ選択的に進行することを見出した。第7章では、Auナノ粒子を担持した$BiVO_4$が、水中、O_2存在下での人工光合成型H_2O_2生成反応を実現できる可能性を示した。

以上のように本研究では、還元活性点の機能開拓と設計を基盤とした光触媒型物質変換法を開発し、新たな触媒設計指針を示すものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。