

## 学位論文審査結果の概要

氏名	趙 強 (チョウ キョウ)
学位論文審査委員氏名	主査 官 国清
	副査 阿布 里提
	副査 吉田 曉弘
	副査 阿部 敏之
	副査 笹川 和彦
論文題目	Cu <sub>2</sub> O Based Visible-Light Photocatalysts for Degradation of Organic Pollutants (Cu <sub>2</sub> O をベースとした可視光応答型光触媒による有機汚染物質の分解に関する研究)
審査結果の概要 (2,000 字以内)	
<p>有機汚染物質による水質汚染は主要な環境問題の一つであり、光触媒による水中有機汚染物質の分解は効率的で環境に優しい方法の一つと見なされている。様々な光触媒の中で、Cu<sub>2</sub>O はバンドギャップエネルギー範囲が狭い p 型半導体 (2.0~2.2eV) であるため、太陽光中の大量の可視光の有効利用が大いに期待される。これまでの Cu<sub>2</sub>O ベースの光触媒は、有機汚染物質の除染に広く適用されているが、酸化条件下での不安定性や光吸収によって生成された正孔と電子の急速な再結合などの課題が残されているため、その大規模利用にはまだ多くの制約があり、さらなる改善が求められている。本研究では、可視光下での Cu<sub>2</sub>O ベース光触媒の活性と安定性を改善するために、一連の Cu<sub>2</sub>O ベース光触媒を開発し、有機汚染物質の除染に応用して技術課題の解決に寄与した。本論文は英語で書かれており全部で5章から構成されている。</p> <p>第1章では、Cu<sub>2</sub>O の結晶構造、これまで報告された Cu<sub>2</sub>O ベースの光触媒の分類、性能、それらの光触媒を用いた有機汚染物質分解メカニズム、Cu<sub>2</sub>O ベース光触媒の課題解決に向けた取組みについてまとめ、本研究の目的と意義を記している。</p> <p>第2章では、ハイパークロスリンクポリマー (HCP) の一種である KAPs-B (Knitting Aromatic Compound Polymers-Benzene) を Cu<sub>2</sub>O と複合した光触媒 (KAPs-B / Cu<sub>2</sub>O) を合成し、メチルオレンジ (MO) を有機汚染物質として選びその光触媒分解活性を評価した。開発した KAPs-B / Cu<sub>2</sub>O 光触媒の組成や微細構造などは、X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線光電子分光法 (XPS) などによって測定し、KAPs-B はベンゼン環がメチレンリンカーで接続されている構造であることや、優れた有機物の吸着能力を有することを確認した。また、KAPs-B と Cu<sub>2</sub>O を複合化することによって、Cu<sub>2</sub>O の光触媒性能を高め、酸化環境で Cu<sub>2</sub>O を安定させる効果を明らかにした。さらに、KAPs-B / Cu<sub>2</sub>O 触媒の光電特性については、UV-vis 拡散反射分光法 (UV-vis DRS)、光電流応答、および電気化学インピーダンスによって評価を行った。また、活性種捕捉分析などと組み合わせて光触媒分解メカニズムを明らかにした。</p> <p>第3章では、可視光下での Cu<sub>2</sub>O ベースの光触媒の性能をさらに向上させるために、高比表面積、</p>	

優れた化学的耐久性、および可視光の吸着能力を備えた UiO-66-NH<sub>2</sub> という一種の「金属有機フレームワーク (MOF)」を Cu<sub>2</sub>O と組み合わせ、Z スキームヘテロ接合を備えた UiO-66-NH<sub>2</sub> / Cu<sub>2</sub>O 複合光触媒を開発した。この複合光触媒の性能も可視光下で MO の分解によって評価された。その結果、20 wt% の UiO-66-NH<sub>2</sub> と複合化された Cu<sub>2</sub>O 光触媒は、特に優れた有機汚染物光分解活性を示し、50 分以内に水中の MO を 98.6% 分解した。また、UiO-66-NH<sub>2</sub> との組み合わせによって、Cu<sub>2</sub>O の深刻な光腐食問題も大幅に抑制された他、この光触媒の優れた再利用性も明らかにした。さらに、その優れた光分解効率は、Cu<sub>2</sub>O と UiO-66-NH<sub>2</sub> の間の相乗効果によるもので、特に効率的な界面電荷移動により、Z スキームヘテロ接合内の光誘起電子正孔対の分離効果が向上されたことや、活性種トラップ実験によって、光生成された e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>ラジカルは可視光下での MO 分解に関与する主要な活性種であることを明らかにした。

第 4 章では、有機汚染物を含有する水溶液に Cu<sub>2</sub>O ベース光触媒の分散度をさらに高めるために、ヘテロ構造の黒鉛状窒化炭素ナノシート (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ナノシート) と立方構造の Cu<sub>2</sub>O を複合化した光触媒 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ナノシート/Cu<sub>2</sub>O) を調製し、可視光下でテトラサイクリン (TC) という抗生物質の分解実験によって、この光触媒の性能を評価した。その結果、30 wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ナノシート/ Cu<sub>2</sub>O 複合光触媒が最も高い活性を示し、100 分以内に 92.1% の TC が分解され、120 分反応後に全有機炭素 (TOC) の 83.3% が除去された。また、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ナノシートと組み合わせることによって、Cu<sub>2</sub>O の深刻な光腐食問題を大幅に抑制し、再利用性も優れていることを明らかにした。ここで、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ナノシート/ Cu<sub>2</sub>O 複合光触媒の高い光分解効率は、p-n ヘテロ接合での効率的な界面電荷移動と、Cu<sub>2</sub>O と g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ナノシート間の相乗効果により、光生成された電子正孔対の分離効率が向上されたためと考えられ、活性種トラッピング実験により、光生成された e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>ラジカルが、可視光下で TC 分解に関与する主要な活性種であることも明らかにした。

第 5 章は結言であり、本論文で明らかにした知見をまとめるとともに、今後の展望を述べている。

以上を要約すると、本論文では三種類の Cu<sub>2</sub>O ベース高性能な可視光触媒の開発に成功した。さらに、可視光下での有機汚染物分解に関与する主要な活性種及び光触媒分解メカニズムも明らかにした。ここで得られた知見は、可視光下で Cu<sub>2</sub>O ベース光触媒の活性と安定性の改善に大きく寄与するものと考えられる。

本研究の成果は、学位論文の基準を満たす内容を有するものとして、合格に相当すると認められる。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- ① **Qiang Zhao**, Junli Wang, Zuopeng Li, Yong Guo, Jing Wang, Bing Tang, Abuliti Abudula and Guoqing Guan, "Heterostructured graphitic-carbon-nitride-nanosheets/copper(I) oxide composite as an enhanced visible light photocatalyst for decomposition of tetracycline antibiotics (ヘテロ構造化黒鉛状窒化炭素ナノシート酸化銅 (I) 複合可視光光触媒によるテトラサイクリン系抗生物質の光分解)," *Separation and Purification Technology*, 250, (2020) 117238.
- ② **Qiang Zhao**, Junli Wang, Zuopeng Li, Yong Guo, Jing Wang, Bing Tang, Yasuki Kansha, Akihiro Yoshida, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, " UiO-66-NH<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O composite as an enhanced visible light photocatalyst for decomposition of organic pollutants (UiO-66-NH<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 複合可視光光触媒による有機汚染物質の光分解)," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 399 (2020) 112625.
- ③ **Qiang Zhao**, Kewei Wang, Junli Wang, Yong Guo, Akihiro Yoshida, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan, " Cu<sub>2</sub>O Nanoparticle Hyper-Cross-Linked Polymer Composites for the Visible-Light Photocatalytic Degradation of Methyl Orange. (メチルオレンジの可視光光触媒分解のための Cu<sub>2</sub>O ナノ粒子超架橋ポリマー複合可視光光触媒によるメチルオレンジの光分解)," *ACS Applied Nano Materials*, 2 (2019) 2706-2712.

