

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高選択的二酸化炭素光還元に向けた助触媒の開発
Title(English)	Development of Co-catalyst for Selective Photocatalytic CO2 Reduction.
著者(和文)	殷 鵬
Author(English)	Ge Yin
出典(和文)	学位:博士(学術), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10675号, 授与年月日:2017年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:宮内 雅浩,中島 章,日野出 洋文,松下 伸広,松下 祥子
Citation(English)	Degree:Doctor (Academic), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10675号, Conferred date:2017/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Yin Ge		
論文審査 審査員	主査	氏 名	職 名	審査員	氏 名	職 名
		宮内 雅浩	教授		松下 祥子	准教授
	審査員	中島 章	教授			
		日野出 洋文	教授			
		松下 伸広	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Development of Co-catalyst for Selective Photocatalytic CO₂ Reduction (高選択的二酸化炭素光還元に向けた助触媒の開発)」と題し英文で書かれ、8 章よりなっている。

第 1 章「Introduction (緒論)」では、半導体光触媒による二酸化炭素還元に関する既往の研究とその問題点について概説し、本論文の目的と意義について述べている。

第 2 章「The development and evaluation of Cu_xO nanocluster (Cu_xO ナノクラスター触媒の開発と評価)」では、光吸収相となるニオブ酸ナノシート(Nb₃O₈⁻ nanosheet)の表面に 1 価と 2 価の銅からなる酸化物 Cu_xO (x= 1 or 2)のナノクラスターを湿式法で担持し、その光触媒特性を評価している。その結果、紫外線を照射することで二酸化炭素(CO₂)を一酸化炭素(CO)に選択的に還元できることを見出している。電子スピン共鳴(ESR)法を用いて励起キャリアを解析し、質量数 13 の炭素を含む CO₂、ならびに、質量数 18 の酸素を含む水を用いた同位体分析をおこなうことで、反応経路およびメカニズムを考察している。その結果、Nb₃O₈⁻ nanosheet の伝導帯に生成した励起電子が Cu_xO に注入され、その電子が CO₂ を還元して CO を生成し、同時に Nb₃O₈⁻ nanosheet の価電子帯に生成した正孔が水を酸化する一連の反応経路を明らかにしている。

第 3 章「The development and evaluation of Cu-Zn alloy (Cu-Zn 合金触媒の開発と評価)」では、CO₂還元生成物のなかでも化学資源としての価値が高いギ酸(HCOOH)に着目し、HCOOH を選択的に生成する助触媒の候補を既往の研究や反応中間体の吸着エネルギーの値から考察し、銅亜鉛合金(Cu-Zn)の組成が適していると予想している。真空封入法によって Cu-Zn の合金材料を合成し、水溶液中での電極触媒性能によって合金組成の最適化をおこない、Cu₅Zn₈の組成において高い CO₂還元能を見出している。また、Cu₅Zn₈をカソードに、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)をフォートアノードとする光電気化学系を構築し、バイアスを印加しない条件で SrTiO₃に紫外線を照射した結果、カソード側に HCOOH がファラデー効率 70%以上で優先的に生成し、ターンオーバー数が 1458 に達したことを確認している。高い HCOOH 生成選択性は、Cu₅Zn₈表面における CO ラジカルの吸着力によって説明できることを考察している。

第 4 章「The reaction mechanism analyses (反応メカニズムの解析)」では、光触媒表面の反応中間体の分析のため、水を含む CO₂雰囲気下で励起光を照射しながら FT-IR を解析できる In-situ の評価系を構築し、助触媒を担持した SrTiO₃の吸着種を評価している。その結果、Cu₅Zn₈を担持した SrTiO₃では紫外線照射下で HCOOH 生成に至る中間体である bidentate の COO 種が検出された一方、Cu を担持した SrTiO₃では CO 生成の中間体である monodentate の COO 種を検出している。これらの結果と既往の研究例から CO₂還元の反応パスについて詳細に考察し、本論文の助触媒設計の指針が妥当であったことを結論している。

第 5 章「The nanoparticlization of the Cu-Zn alloy (Cu-Zn 合金のナノ粒子化)」では、Cu-Zn 合金を様々な基材や粉末に担持できる様に汎用性を高めるため、Cu-Zn 合金のナノ粒子が高度に分散したインクの合成を試みている。溶媒中での化学還元法により Cu₅Zn₈のナノ粒子が分散したインクの開発に成功し、そのインクを基材にコートした電極において高い CO₂還元能が発現することを確認している。また、開発したインクを用いて Cu₅Zn₈ナノ粒子を SrTiO₃に粉末に担持し、このサンプルに紫外線を照射した結果、HCOOH が優先的に生成することも確認し、Cu₅Zn₈ナノ粒子が分散したインクが様々なカソード基材や粉末の表面にコートできる汎用性を示している。

第 6 章「Visible-light-driven CO₂ photoreduction (可視光照射下での CO₂還元)」では、第 5 章で開発したインクを用いて Cu₅Zn₈ナノ粒子を CaFe₂O₄フォートカソードにコートし、WO₃薄膜をフォートアノードとして Z スキームを構築し、可視光照射下での CO₂還元特性を評価している。この結果、可視光の照射でカソード側に HCOOH が選択率 50%以上で生成し、アノード側にはカソード側の全生成物の約半数の酸素分子の生成を確認している。これらの結果から、開発した Z スキームは可視光照射下で水を電子源として CO₂を還元して HCOOH を生成し、光エネルギー変換効率が 0.028%に達することを明らかにしている。

第 7 章「Strategy for catalyst design (助触媒の設計指針)」では、本論文の当該分野における学術的な貢献について述べ、本研究成果を基にした触媒の設計指針について述べている。また、本論文では指針通りの反応パスをその場観察できたこと、更には、目的の生成物を高選択かつ高効率で得たことの意義を述べている。

第 8 章「Summary (総括)」では各章の内容を総括し、今後の課題や展開について述べている。

これを要するに本論文は、学術上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(学術)の学位論文として十分価値あるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。