T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Hot carrier-driven photocatalysis for the partial oxidation of methane
著者(和文)	姜浩陽
Author(English)	Haoyang Jiang
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11325号, 授与年月日:2019年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:宮内 雅浩,中島 章,生駒 俊之,松下 伸広,保科 拓也
Citation(English)	Degree:Doctor (Academic), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11325号, Conferred date:2019/9/20, 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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（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		姜　浩陽	
論文審査 審 査 員		氏　名	職　名		氏　名	職　名
	主査	宮内　雅浩	教授	審査員	生駒　俊之	教授
	審査員	中島　章	教授		保科　拓也	准教授
		松下　伸広	教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「Hot carrier-driven photocatalysis for the partial oxidation of methane」と題して，5 章から構成される．

第 1 章「Introduction」では，豊富な天然ガスの有効活用の観点から，メタンの部分酸化改質による合成ガス製造の重要性を論じている．メタンの分解エネルギーは高く，反応の選択性と熱力学限界などの問題があるため，通常の熱触媒を利用しても高い反応温度が必要であり，光触媒を用いることで反応温度の低下が期待できると述べている．本論文では，金属ナノ粒子に光照射することで，高いエネルギーを持つホット・キャリアが生成し，触媒反応を促進させることを提案している．ホット・キャリアを利用した光触媒反応に関して既往の研究がいくつかあるが，温度 423 K 以下でのメタン改質は実現されていない．また，反応メカニズムに関しても，ホット・キャリアが関与するオージェ効果による光熱変換，または，吸着分子との相互作用による非熱的効果によるものなのか，詳細は明らかになっていない．このため，反応機構の解明が必要であることを述べ，本研究の目的と意義を明確にしている．

第 2 章「Photocatalytic partial oxidation of methane over noble metals incorporated in mesoporous silica」では，メソポーラスシリカ（MCM-41）に担持した貴金属（Rh, Pd, Ru, Pt）触媒の合成とそれらのメタン部分酸化光触媒特性を評価している．Rh/MCM を用いた場合，紫外線下で 423 K の低温でメタンが部分酸化し，50%の一酸化炭素選択率で合成ガスに転換することを明らかにしている．Pd/MCM を用いた場合もメタン部分酸化が進行するが，523 K が必要である．また，触媒の長時間安定性も確認されており，アクションスペクトルと照射中の触媒表面温度を調べた結果，ホット・キャリアの光熱と非熱の相乗効果で反応が促進されることを示唆している．非熱的効果において，ホット・エレクトロンとホット・ホールはそれぞれ酸素とメタンの活性化に寄与すると考察している．

第 3 章「Photocatalytic partial oxidation of methane over palladium-loaded strontium tantalate」では，Pd 触媒の低温での活性を向上させるために半導体との複合化を行っている．Pd 側で生成したホット・エレクトロンが半導体の伝導帯へ注入され，電荷分離によって酸化・還元反応を促進できるという仮説を立てている．ホット・エレクトロンの注入特性を促進するためには，ワイドギャップ半導体であるタンタル酸ストロンチウム（$Sr_2Ta_2O_7$）を使用している．光電着法で合成した $Pd/Sr_2Ta_2O_7$ を用いた場合，紫外線下で 423 K の条件でも合成ガスの生成，ならびに，触媒の安定性を確認している．一方，通常の含浸法で合成した (IM)$Pd/Sr_2Ta_2O_7$ を用いた場合は触媒活性と安定性が劣った．TEM 観察と化学吸着測定の結果により，含浸法に比べ，光電着法で合成した試料において，活性点の数量を示す金属分散度が 3.4 倍も高く，金属－半導体の接合も優れていた．対照実験で，Pd を担持した TiO_2，ZnO などバンドギャップが狭い半導体を用いた場合，メタン部分酸化反応における光触媒効果がほとんどないことが明らかにされた．光条件下での ESR 測定の結果により，$Pd/Sr_2Ta_2O_7$ においては，Pd/ZnO と異なる電子移動方向を示している．これらの結果，Pd のバンド間遷移により励起されたホット・エレクトロンが $Sr_2Ta_2O_7$ の伝導帯に注入され，高い伝導帯準位を利用し酸素の還元・活性化を促進し，さらに電子不足になった Pd （ホット・ホール）ではメタンのクラッキングを促進されたと考察している．以上のことから，貴金属ナノ粒子とワイドギャップ半導体の組み合わせがメタン改質の高活性光触媒として有用であることを示している．

第 4 章「Perspectives」では，ホット・キャリアの光触媒反応の起源が光熱効果，あるいは，非熱的効果かを議論し，その機構を解明することの学術的価値を述べている．2，3 章で得られたデータを用い，アレニウス式に基づいて，ホット・キャリアの光熱効果と非熱的効果の活性化エネルギーへの寄与を定量的に評価している．その結果，本論文で行った光触媒反応において，ほとんどの場合がホット・キャリアの非熱的効果が支配的であることを明らかにしている．本章の結果と考察は，光触媒化学と表面プラズモン物理など自然科学の領域、特に、近年のホット・キャリアの機構をめぐる争論に対する一定の解決に貢献している．また，本論文で開発した光触媒は低温でも通常の Ni 系熱触媒より高い触媒転換数を示しており，触媒工学や産業にとっても十分な価値があると論じている．

第 5 章「Summary」ではメタン部分酸化のための光触媒反応システムの構築から反応メカニズムの解明まで，触媒設計のポイントを含めて，本論文を総括している．

これらを要するに本論文は，メタンの部分酸化を誘起する光触媒を開発し，反応温度を低下させて触媒活性を向上させるための指針を与え，さらに光エネルギーを利用したメタン有効活用の技術開発に貢献している．また，合成した光触媒を用いてホット・キャリアの非熱的効果を起源とする反応メカニズムを明らかにし，今後の光触媒領域の発展と新しい触媒開発の指針となる重要な知見を与えている．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。