

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	第一遷移金属種担持アルミナを触媒としたCO2光還元反応
Title(English)	
著者(和文)	安大賢
Author(English)	Daehyeon An
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第245号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:前田 和彦,近藤 美欧,植草 秀裕,福原 学,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第245号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	An Daehyeon		審査員主査： Chief Examiner	前田 和彦

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

現代の産業の発展には、様々なエネルギーや化学品の生産が必要であり、それらの原料として石油や石炭などの化石燃料が主に使われている。その結果、人類は産業革命の後莫大な量の化石燃料を消費し、化石燃料の燃焼によって発生した二酸化炭素は地球温暖化の主要因として指摘されている。それらの問題解決のため、化石燃料ではなく再利用可能なエネルギーを産業的に利用する試みがなされてきた。その一つとして、太陽光エネルギーを用いた光触媒による二酸化炭素還元が研究されている。

本論文では、その方法としてルテニウムトリスピリジン光増感剤、電子源、有機溶媒、固体触媒を用いた系を調べた。酸化ニッケルや酸化コバルト、または金属-有機構造体等の固体触媒はルテニウムトリスピリジン光増感剤と組み合わせることで、可視光照射により二酸化炭素を還元し、一酸化炭素を生成できることが報告されている。本研究では、普遍金属である鉄や亜鉛などの第一遷移金属種をアルミナに担持したものを固体触媒として検討した。

まず、触媒として鉄担持アルミナを用いた系に関して詳細に調査した。担持された鉄は担持条件(担持量、担持温度)を変更することによりその結晶構造や形状が変化した。担持量を少量(0.1 wt%)から多量(30 wt%)にすると、担持 Fe 種が α -FeOOH に類似した構造となることが EXAFS 測定によりわかった。さらに担持鉄種の形態を調べるために行った SEM-EDS 測定からは、担持量の増加とともに鉄種がアルミナ上に担持されるものの、担持量が多量になるとアルミナを被覆することが認められた。担持温度の検討では、担持温度が一定値(873 K)を超えると担持鉄種が α -FeOOH から α -Fe₂O₃ へと変化し、それと同時に二酸化炭素還元活性も減少することがわかった。二酸化炭素還元反応に最適な条件で調製した触媒と、市販のバルク状 α -FeOOH と α -Fe₂O₃ を比べた結果、鉄担持アルミナ触媒が最も高い CO₂ 還元活性と選択性を示した。また、繰り返しの使用に対しても一定の耐久性をもつことを確認した。二酸化炭素吸着特性を調べた結果、鉄担持アルミナ触媒、 α -FeOOH、 α -Fe₂O₃ の順番に二酸化炭素吸着特性が高く、これは二酸化炭素還元反応特性の序列と一致していた。このことから、本反応系において活性向上の指針として二酸化炭素吸着能が挙げられた。

続いて、他の第一遷移金属種としてマンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛を触媒活性種としてアルミナ担体上に担持し、同様に二酸化炭素還元活性を調べた。その結果、亜鉛の担持体が最も高い活性を示した。担持された亜鉛種の構造は鉄とは異なり、Zn(OH)(NO₃)(H₂O)や Zn₃(OH)₄(NO₃)₂ といった分子複合アニオン構造を形成していた。これは担持量を増加させても変わらず、担持量の上昇と共に担持亜鉛種に起因した硝酸根による吸収が赤外吸収スペクトルから観測され、担持量の増加と共にシグナル強度が大きくなった。一方で、担持温度を上昇させた場合には、一定温度(473 K)までは上記の分子複合アニオン構造が保持されるものの、高温になると酸化亜鉛 (ZnO) が主相となることが粉末 X 線回折測定からわかった。この構造変化に伴い、二酸化炭素還元活性は減少した。したがって、Zn(OH)(NO₃)(H₂O)や Zn₃(OH)₄(NO₃)₂ といった分子複合アニオン構造が二酸化炭素還元活性な触媒種として働いていると結論した。

このように本論文では、ルテニウムトリスピリジンを光増感剤とした二酸化炭素還元系に適用可能な固体触媒として、 α -FeOOH や Zn の分子複合アニオン化合物を新たに見出した。これらは、固体触媒中にヒドロキシ基など二酸化炭素と反応しうるアニオン種を有し、触媒形態を制御することで二酸化炭素還元活性を高めることができる可能性がある。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学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。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	化学 エネルギー	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	An Daehyeon		審査員主査： Chief Examiner	前田 和彦	

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The development of modern industries relies heavily on the production of various energy sources and chemicals, primarily derived from fossil fuels such as oil and coal. However, the excessive consumption of these fuels since the Industrial Revolution has significantly contributed to global warming due to CO₂ emissions. To address this issue, researchers have been exploring renewable energy sources, including photocatalytic CO₂ reduction using solar energy.

This study investigates a CO₂ reduction system using a Ru(II) tris-bipyridine (Ru(bpy)₃²⁺) photosensitizer, an electron donor, an organic solvent, and a solid catalyst. Previous research has demonstrated that solid catalysts such as nickel oxide, cobalt oxide, or metal-organic frameworks, can convert CO₂ into CO when combined with Ru(bpy)₃²⁺ under visible light. The study focuses on earth-abundant first-row transition metal catalysts supported on alumina, specifically Fe and Zn, which were prepared by a simple wet impregnation method.

For Fe-supported alumina, the crystal structure changed depending on loading amount and temperature. At low loading (0.1 wt%), iron species remained dispersed, while at high loading (30 wt%), they formed α -FeOOH-like structures. EXAFS and SEM-EDS analyses confirmed these structural changes. Moreover, increasing the calcination temperature beyond 873 K during the catalyst preparation converted α -FeOOH to α -Fe₂O₃, reducing CO₂ reduction activity. The optimized Fe-based catalyst exhibited superior CO₂ reduction performance compared to commercial α -FeOOH and α -Fe₂O₃.

For Zn-supported alumina, Zn species formed molecular mixed-anion compounds such as Zn(OH)(NO₃)(H₂O) and Zn₃(OH)₄(NO₃)₂, which remained stable with increased loading but decomposed to ZnO at high temperatures (>473 K) during the catalyst preparation. This structural change from molecular mixed-anion to ZnO led to reduced catalytic activity. This study identifies α -FeOOH and Zn molecular anionic complexes as promising solid catalysts for photocatalytic CO₂ reduction, highlighting the importance of hydroxyl groups and anionic species in enhancing catalytic performance.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学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。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

