

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)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

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

An Daehyeon (指導教員：前田 和彦)

【序論】

可視光を用いた CO₂ 還元反応は、現代社会の産業開発によって生じた化石燃料の枯渇問題および CO₂ の大気中濃度上昇に対する解決策として注目を浴びている。触媒、光増感剤、電子源を構成要素とした光化学的 CO₂ 還元反応(図 1)は、その方法の一つとして研究されており、触媒材料の多くは金属酸化物、金属錯体などである。金属錯体触媒は反応系中に溶解して回収不可能となるため、触媒の再利用の面で課題である。その点において、触媒としての耐久性を持ち、再利用ができる固体触媒は優れており、前述した金属酸化物はそのため広く研究されている。固体触媒には様々な金属元素が使用されるが、よく使用される金属は Ni や Co など比較的資源制約の大きい金属である。そのため、持続可能な触媒の開発には、地球上により多く存在する普遍元素を用いることが望ましい。

本研究では、その一つとして普遍金属の Fe に注目した。具体的には、 α -FeOOH が二酸化炭素吸着能を示すこと (X. Song, et al., *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47, 9241–9248) に着想を得て、Fe 酸水酸化物(α -FeOOH)を Al₂O₃ 上に担持した固体触媒を検討した。その結果、電子ドナーと光増感剤の混合系に組み込むことにより、可視光照射下で CO₂ 還元反応を達成した。Fe 種担持 Al₂O₃ が触媒活性を示したことから、他の第一遷移金属種も同様の活性をもつ可能性を検討するため、第一遷移金属担持 Al₂O₃ を触媒として CO₂ 光還元反応を行った。

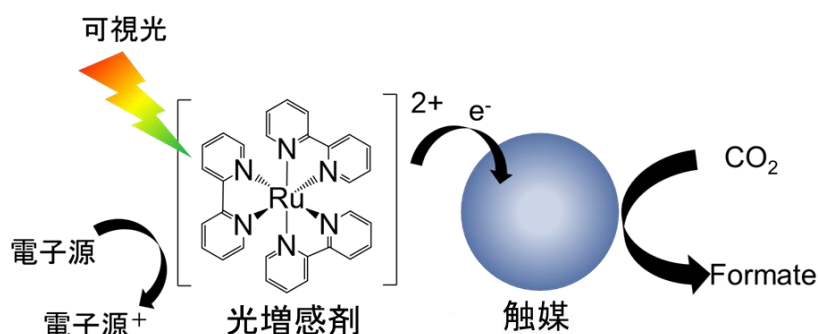


図 1. [Ru(bpy)₃]²⁺光増感剤と触媒を用いた光化学的 CO₂ 還元反応

【結果と考察】

1. α -FeOOH 担持アルミナを利用した光触媒的 CO₂ 還元反応¹

Al₂O₃ に担持された Fe 種の構造確認のため、XRD および XAFS 測定を行った。XRD からは担持された Fe 種由来のピークが確認できず、Al₂O₃ のピークのみが確認された。そのため Fe 種の大きさが XRD では測定できないほど小さい、あるいは Fe 種が非晶質と判断し、EXAFS 測定を試みた。その結果、Fe 種は α -FeOOH に類似した構造を持つことが確認された(図 2A)。

合成した α -FeOOH/Al₂O₃ 触媒を用いて、可視光照射下での CO₂ 還元反応を行った。CO₂ 還元生成物であるギ酸の生成選択率は 85% に達し、選択的な CO₂ 還元反応が進行した。コントロール実験により、CO₂ 還元反応の進行には、光増感剤および還元剤、光照射、CO₂ の全てが必要であるこ

とがわかった。触媒の安定性を評価するため、照射後に α -FeOOH/Al₂O₃ を回収、溶液のみを新しく変える繰り返し実験を行った(図 2B)。全ての反応で CO₂ 還元反応によるギ酸、CO が生成され、5 回の繰り返し反応で生成物量が低下することはない、高い安定性を示

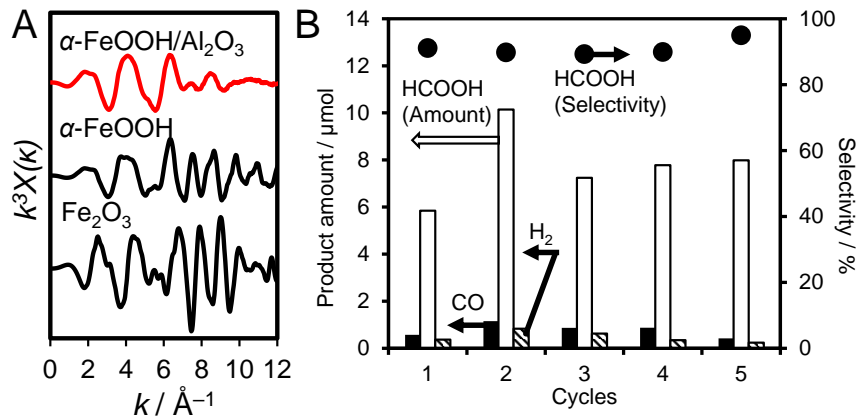


図 2. (A) α -FeOOH/Al₂O₃ とリファレンス(α -FeOOH、 α -Fe₂O₃)の Fe-K 殻 EXAFS スペクトル、(B) α -FeOOH/Al₂O₃ を用いた可視光照射(>400 nm) による CO₂ 還元反応の生成物分布およびギ酸選択率、1 サイクル 3 時間の反応を 5 回実施

した。また、ギ酸と CO の α -FeOOH に対するターンオーバーナンバー(TON)は 6 を超え、触媒として機能することを確認した。さらに ¹³CO₂ を用いた同位体標識実験を行うことで、ギ酸、CO ともに CO₂ 由来の生成物であることを確認した。

以上、 α -FeOOH 担持 Al₂O₃ を触媒として用いた高選択的な光触媒 CO₂ 還元成功した。Fe 系固体触媒を用いた CO₂ 還元系は報告が少なく、今後より高性能な触媒の開発が期待できる。

2. 第一遷移金属種担持 Al₂O₃ と Ru 光増感剤の混合系による可視光照射 CO₂ 還元反応

CO₂ 還元光触媒反応には Co、Ni などが活性金属として広く研究されており、Fe のみならず他の第一遷移金属の触媒としての利用の可能性が示唆される。そこで、第一遷移金属をそれぞれ Al₂O₃ に担持したものを触媒に用いて、波長 460 nm の可視光照射下で CO₂ 還元反応を行った。本条件では活性が低い Mn、Ni と Cu を除き、Co と Zn が Fe と同様、CO₂ 還元生成物としてギ酸を主生成物として与えた。その中 Zn が選択率と反応速度の両面で良好な性能を示した(図 3)。

Zn 種担持 Al₂O₃ の光触媒活性における含浸担持条件の影響を調べるため、Al₂O₃ に担持する際の加熱温度の影響を検討した。硝酸亜鉛を前駆体として用い、含浸担持温度 473 K、担持濃度 10 wt% で Al₂O₃ に担持させた触媒が最高活性を与え、照射により 18.4 μmol のギ酸を生成し、その選択率は 87% に達した。一方 523 K 以上で加熱・担持した

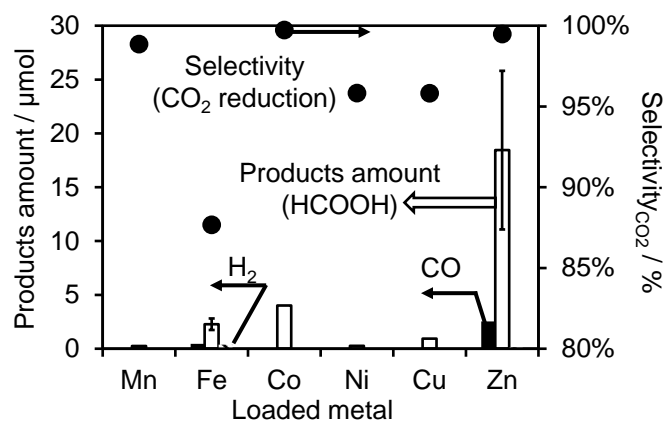


図 3. 第一遷移金属担持 Al₂O₃ を用いた CO₂ 光還元反応($\lambda = 460 \text{ nm}$)の生成物分布およびギ酸生成選択率、反応時間: 3 時間。

試料を触媒として用いた結果、ギ酸がほとんど生成しないことを確認した。

Al₂O₃に担持されたZn種の構造をXRDによって調べたところ、最高活性を示した473 K加熱試料からZn(OH)(NO₃)(H₂O)、Zn₃(OH)₄(NO₃)₂の存在が確認された。加熱温度を523 K以上に上昇させると、Zn種としてZnOが形成された(図4)。これらの結果よりZnOの形成がCO₂還元活性を減少させることが示唆され、これはZnOを触媒として用いた反応でギ酸生成活性が現れないことから確認できた。

しかし、Zn種担持Al₂O₃を触媒として利用した光触媒系の安定性を評価するため行った繰り返し実験(方法は前述同様)では、光触媒反応を繰り返すも2回目以後ではギ酸の生成量が激減することが確認された。その確認のため反応前後の触媒をFT IR、SEM/EDSで調べたところ、光触媒反応を行った後に担持されたZn種がAl₂O₃表面から失われることがわかった。このことが、急激な活性低下をもたらしたと考えられる。

以上、第一遷移金属であるZn種担持Al₂O₃を触媒とした高選択的CO₂還元成功した。構造解析の結果、Zn種はZn₃(OH)₄(NO₃)₂のようなOH⁻、NO₃⁻を含む分子複合アニオン化合物を形成していることがわかった。しかし、触媒の安定性に問題が認められたため、より安定性を高めた触媒の開発が今後必要となる。

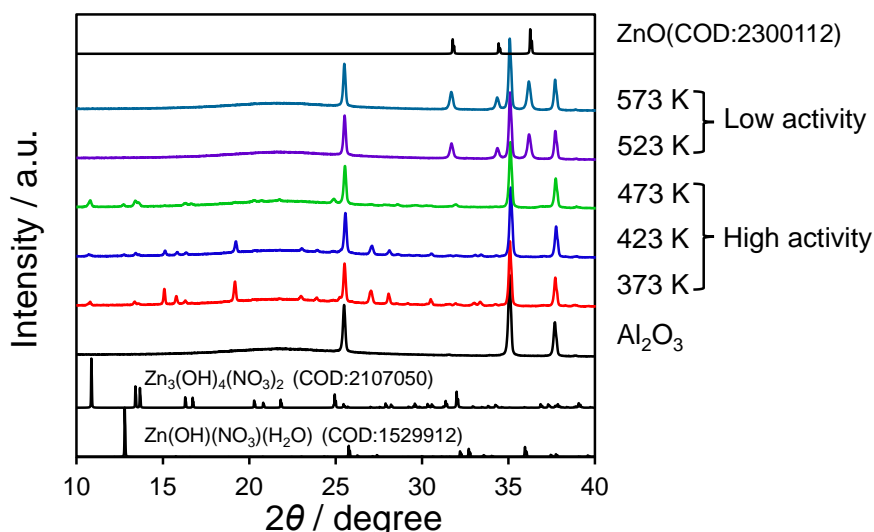


図4. 各温度で調製したZn/Al₂O₃のXRDパターン

【報文目録】

1 **D. An**, S. Nishioka, S. Yasuda, T. Kanazawa, Y. Kamakura, T. Yokoi, S. Nozawa, K. Maeda, Alumina-Supported Alpha-Iron(III) Oxyhydroxide as a Recyclable Solid Catalyst for CO₂ Photoreduction under Visible Light, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2022**, 61 (26), e202204948.

【講演目録】

安大賢・岡崎めぐみ・前田和彦、「第一遷移金属担持アルミナを触媒としたCO₂光還元反応」、日本化学会第104回春季年会、船橋、2024年3月

アンデヒョン・保田修平・金澤知器・西岡駿太・横井俊之・野澤俊介・前田和彦、「第一遷移金属担持アルミナ触媒を用いたCO₂光還元」、第130回触媒討論会、富山、2022年9月[国内学会 他1件]

D. An, S. Nishioka, T. Kanazawa, S. Nozawa, K. Maeda, “Visible-light CO₂ reduction using an FeOOH-loaded Al₂O₃ catalyst and a Ru photosensitizer”, TOCAT9, Fukuoka, July 2022. [国際学会 他1件]