

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

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	An Daehyeon	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	前田 和彦	教授	福原 学	准教授
	審査員	植草 秀裕	教授		
		近藤 美欧	教授		
	沖本 洋一	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」という題目で、次の全 4 章で構成されている。第 1 章では、本研究の意義と目的について述べている。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なっている。これらの問題解決のため、化石燃料ではなく再利用可能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ビピリジン光増感剤、電子源、有機溶媒、固体触媒を用いた系を調べた。ルテニウムトリスビピリジン光増感剤は、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。

第 2 章では、触媒として鉄担持アルミナを用いた系に関して述べている。硝酸鉄九水和物を前駆体としてアルミナ上に含浸法で担持された鉄種は、担持条件(担持量、担持温度)を変え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、担持鉄種が α -FeOOH に類似した構造となることが X 線吸収分光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 へと変換し、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二酸化炭素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。

第 3 章では、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 線回折測定と X 線吸収分光からわかった。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。

第 4 章では、本論文の研究成果をまとめ、今後の展望について述べている。

このように本論文では、ルテニウムトリスビ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。

以上の成果は、理学上貢献することが大きく、本論文は博士(理学)の学位論文として十分に価値

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。