

Title	Studies on Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide in Water over Heterogeneous Catalysts(Abstract_要旨)
Author(s)	Huang, Zeai
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2018-03-26
URL	https://doi.org/10.14989/doctor.k21074
Right	許諾条件により要旨は2018-04-01に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

京都大学	博士（工学）	氏名	黄 澤 皚
論文題目	Studies on Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide in Water over Heterogeneous Catalysts (不均一系光触媒を用いた水中での二酸化炭素の光還元の研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、二酸化炭素(CO₂)の光還元活性を示す不均一系光触媒の合成と特性評価及び触媒活性評価に関する一連の研究をまとめている。CO₂の光還元は温室効果ガスの一つであるCO₂を再資源化する重要な研究テーマである。本研究の主目的はCO₂の光還元活性を示す光触媒を見出すことである。本研究において、タングステンブロンズ構造を持つ一連の酸化物がCO₂の光還元活性を示すことを明らかにした。CO₂の光還元が進行していることを証明するには、¹³CO₂を用いた同位体実験によって¹³Cが含まれている還元生成物(例えば¹³COや¹³CH₄)を同定する必要がある。本研究では、すべての¹³CO₂を用いた同位体実験において、還元生成物として¹³COが検出された。CO₂の光還元を水中で行うには、競争的に進行するH₂Oの光還元による水素生成を抑制する必要がある。本研究では、選択的にCO₂の光還元のみ進行可能な光触媒材料の開発およびその反応機構解析を中心に行っており、その概要は以下の通りである。</p> <p>第1章は、タングステンブロンズ構造を持つSr₂KTa₅O₁₅がH₂Oを電子源とするCO₂の光還元活性を示すことを見出した。Sr₂KTa₅O₁₅は固体合成でよく用いられる固相法や錯体重合法では合成できなかった。一方、KClを溶融塩として用いたフラックス法では単相のSr₂KTa₅O₁₅の合成に成功した。助触媒としてAgをSr₂KTa₅O₁₅に担持すると水を電子源とするCO₂の光還元が進行し、高いCO生成速度(65.5 μmol h⁻¹)およびCOへの選択率(88.7%)を示した。</p> <p>第2章では、第1章で合成したSr₂KTa₅O₁₅のSrおよびKの代わりにNaを導入し、その活性及び安定性向上を図った。溶融塩としてKClおよびNaClの混合物を用いると、両サイトがNaに置換されたSr_xK_yNa₂Ta₅O₁₅が得られることを明らかにした。また、KClおよびNaClの比を変えることによって、Naの置換量を調節できることがわかった。Naに置換するとバンドギャップや結晶性および粒子のモルフォロジーがSr₂KTa₅O₁₅に比べて大きく変化した。この変化は光触媒活性にも影響し、COの生成速度はNaの置換量に対して山形の依存性を示し、KClとNaClの比が55:45のときに最も高いCOの生成速度を示すことが明らかとなった。</p> <p>第3章では、タングステンブロンズ構造を持つK₂RETa₅O₁₅がH₂Oを電子源とするCO₂の光還元活性を示すことを見出した。REはLa、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Er、Tm、Lu、Scの13種類の希土類元素であり、その中でもLa、Ce、Pr、Nd、Smの5種類の希土類元素に関しては単相のタングステンブロンズ構造が得られた。一方で、K₂YTa₅O₁₅は不純物相としてYTaO₄を含むにもかかわらず、13種類のK₂RETa₅O₁₅の中で最も高い活性を示した。単相のYTaO₄は水を電子源とするCO₂の光還元活性を示さないことから、タングステンブロンズ構造を持つK₂YTa₅O₁₅が活性を示したと結論した。さらに、溶融塩であるKClの量を変えてK₂YTa₅O₁₅を合成したところ、原料であるY₂O₃とTa₂O₅に対するKClの重量比が1.0のとき、最も高いCO生成速度(91.9 μmol h⁻¹)およびCOへの選択</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	黄 澤暲
<p>率(84.9%)を示した。</p> <p>第4章では、第1章から第3章とは異なり、水以外の電子源(いわゆる、犠牲剤)の検討を行った。水の光分解などではメタノールなどの有機物をベースとした犠牲剤がよく使われるが、CO₂の光還元においては生成物となりうるアルコールや炭化水素を犠牲剤として用いると、基質と生成物の区別が難しくなるため、その使用は避けられてきた。本研究では、犠牲剤として炭酸水素アンモニウム(NH₄HCO₃)を純水に溶解させて、触媒として第2章で見出した Sr_{1.6}K_{0.35}Na_{1.45}Ta₅O₁₅をこの水溶液に懸濁させると、CO₂の光還元におけるCOの生成速度が著しく向上することを明らかにした。単に純水に懸濁させたときに比べて約100倍の活性向上に成功した。NH₄HCO₃はアンモニア(NH₃)とCO₂が水中で反応して生成することから、アンモニア水を用いて同様の検討を行ったところ、NH₄HCO₃を用いた場合と同じ結果を得た。これらの犠牲剤を用いた時の生成物は無害なN₂であり、環境や安全面からも望ましい化学プロセスである。¹³CO₂を用いると¹³COのみが生成するため、導入したCO₂がCOへと還元されていると結論した。他の触媒を用いた場合でも同様なCOの生成速度の向上がみられることから、この無機物をベースとした犠牲剤はすべてのCO₂の光還元プロセスに有効であることが明らかとなった。</p> <p>第5章では、これまでの結果を踏まえて、タングステンプロズ構造を持つA₂BTa₅O₁₅の吸収波長の長波長化を試みた。フラックス法を用いてA₂BTa₅O₁₅(A= Sr、Ba; B= K、Na)の作成を行った。その中でもBa₂KTa₅O₁₅がハイレックスガラスフィルターを用いて280 nmより短い波長をカットした場合においても、高いCOの生成速度を示した。犠牲剤としてNH₄HCO₃を用いるとCOの生成速度はさらに向上し、117.1 μmol h⁻¹に達した。この時のCOへの選択率は98.6%であった。</p> <p>第6章では、電荷分離で生成した電子のH₂およびCOへの選択率を制御するため、触媒上の活性点近傍のCO₂濃度を制御することを検討した。本研究において、光触媒活性が高いにもかかわらず、非常に低いCOへの選択率(すなわち、水の光分解によるH₂生成の方が有利である)を示すGa₂O₃を光触媒として用いた。活性点近傍のCO₂濃度を高めるために、Ga₂O₃に希土類元素の一つであるPrを添加すると、COへの選択率が51.0%から80.7%へと向上した。触媒調製直後はPr₂O₃またはPr₆O₁₁が生成していると考えられるが、これらの酸化物は容易に空気中のH₂OやCO₂を取り込むことが知られている。実際、特性評価の結果からGa₂O₃上にPr(OH)₃やPr₂O₂CO₃が生成されていることがわかった。我々が検討しているCO₂の光還元においては、CO₂の溶解度を高めるためにNaHCO₃を緩衝剤として用いている。Pr/Ga₂O₃をNaHCO₃溶液中で攪拌すると先に示したPr種はPr₂(OH)_{2(3-x)}(CO₃)_xやPr₂(CO₃)₃·8H₂Oへと変化した。さらに反応後はPr₂(CO₃)₃·8H₂Oのみが生成しており、この種がCO₂を速やかに活性点へ供給していると結論した。</p>			

氏名	黄澤暉
----	-----

(論文審査の結果の要旨)

本博士学位論文は、二酸化炭素(CO₂)の光還元活性を示す不均一系光触媒の合成と特性評価及び触媒活性評価に関する一連の研究成果であり、主な成果は以下の通りである。

1. タングステンブロンズ構造を持つ光触媒材料を用いた水中での CO₂ の光還元活性

タングステンブロンズ構造一連の酸化物が H₂O を電子源とする CO₂ の光還元活性を示すことが述べられている。固体合成でよく用いられる固相法や錯体重合法では合成できなかったが、KCl を熔融塩として用いたフラックス法では単相の材料合成に成功している。熔融塩として KCl および NaCl の混合物を用いると、両サイトが Na に置換された Sr_xK_yNa_zTa₅O₁₅ が得られることを明らかにした。同様に、希土類元素を含む K₂RETa₅O₁₅ の合成にも成功した。いずれの触媒にも助触媒として Ag を担持すると H₂O を電子源とする CO₂ の光還元が進行し、高い CO 生成速度および CO への選択率を示した。

2. H₂O 以外の電子源の検討

電子源(犠牲剤)としてアンモニア(NH₃)や炭酸水素アンモニウム(NH₄HCO₃)を純水に溶解させて、Sr_{1.6}K_{0.35}Na_{1.45}Ta₅O₁₅ をこの水溶液に懸濁させると、CO₂ の光還元における CO の生成速度が著しく向上することを明らかにした。単に純水に懸濁させたときに比べて約 100 倍の活性向上に成功している。他の触媒を用いた場合でも同様な CO の生成速度の向上がみられることから、NH₄HCO₃ はすべての CO₂ の光還元プロセスにおいて犠牲剤として機能することが明らかとなった。特に Ba₂KTa₅O₁₅ を用いると、パイレックスガラスフィルターを用いて 280 nm 以下の短い波長をカットした場合においても、高い CO の生成速度を示すことを見出した。

3. Pr の添加による CO への選択率の向上

電荷分離で生成した電子の H₂ および CO への選択率を制御するため、触媒上の活性点近傍の CO₂ 濃度を制御することを検討している。活性点近傍の CO₂ 濃度を高めるために、Ga₂O₃ に希土類元素の一つである Pr を添加すると、CO への選択率が大幅に向上した。各種の特性評価の結果から、Pr 種は Pr(OH)₃ や Pr₂O₂CO₃ から反応中は Pr₂(OH)_{2(3-x)}(CO₃)_x や Pr₂(CO₃)₃·8H₂O へと変化していることを明らかにした。

以上、本論文は、新規の CO₂ の光還元システムの構築に成功し、また光触媒活性の大幅な向上を達成した。得られた研究結果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 30 年 1 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、未公表箇所が全て論文掲載されるに至るまでの間、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日：平成 30 年 4 月 1 日以降