

Title	The Design of Active Sites for Selective Catalytic Conversion of Carbon Dioxide( Abstract_要旨 )
Author(s)	Kikkawa, Soichi
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2020-03-23
URL	<a href="https://doi.org/10.14989/doctor.k22467">https://doi.org/10.14989/doctor.k22467</a>
Right	許諾条件により本文は2021-03-22に公開; 許諾条件により要旨は2020-06-01に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

京都大学	博士 (工学)	氏名	吉川 聡 一
論文題目	The Design of Active Sites for Selective Catalytic Conversion of Carbon Dioxide (二酸化炭素の選択的変換を志向した活性部位設計)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本学位論文は、担持金属触媒及び酸化物光触媒を用いた CO<sub>2</sub> の選択的変換に関する研究成果をまとめたものであり、3 編 7 章から構成される。第 1 編 (第 1-2 章) および第 2 編 (第 3-4 章) は担持金属触媒上での CO<sub>2</sub> の水素化を対象とした研究成果であり、第 3 編 (第 5-7 章) では、酸化物光触媒上での H<sub>2</sub>O を電子源に用いた CO<sub>2</sub> の光還元を取り扱っている。得られた主な成果は以下の通りである。</p> <p>第 1 章では、Ni 触媒上での CO<sub>2</sub> メタン化への Pt の添加効果を検討している。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 Ni 触媒に種々の Ni-Pt 組成で Pt 種を共含浸し、高温での水素還元により Ni-Pt 合金触媒を調製し、得られた試料を用いて 523 K にて CO<sub>2</sub> の水素化を行ったところ、微量の Pt 種を添加した Ni-Pt 合金触媒が、Ni 触媒が有する高い CH<sub>4</sub> 生成への選択率を維持しながら、Ni 触媒に比べて高い CH<sub>4</sub> 生成活性を示すことを見出した。X 線吸収分光法及び赤外分光法を用い、Ni-Pt 合金触媒の表面には周囲を Ni に配位された孤立 Pt 種が存在しており、孤立 Pt 種は周囲の Ni 種との電子的な相互作用により Pt 触媒に比べて特異な電子状態を有することを明らかにし、Ni-Pt 合金触媒の特異な表面性質が高選択的かつ高効率な CO<sub>2</sub> メタン化に寄与したと結論している。</p> <p>第 2 章では、第 1 章で見出した孤立 Pt 種を有する Ni-Pt 合金触媒の CO<sub>2</sub> のメタン化機構について <i>in situ</i> 赤外分光計測及び反応速度論を用いて検討している。その結果、孤立 Pt 種の CO 吸着及び H<sub>2</sub> 解離に対する二元機能により高選択的かつ高効率な CO<sub>2</sub> のメタン化特性が発現したことを明らかにした。Ni-Pt 合金触媒上での CO 吸着種の脱離挙動から、孤立 Pt 種に吸着した CO 種は Ni 触媒に比べて緩やかに脱離することを明らかにし、さらに、水素導入時には孤立 Pt 種上の CO 吸着種は隣接 Ni 種との架橋 CO 種を経て CH<sub>4</sub> へと水素化されることを見出した。以上から孤立 Pt 種が CO の吸着サイトとして機能したために、高い選択率で CH<sub>4</sub> が生成したと結論している。また、反応速度論に基づく検討から、Pt 種の高い H<sub>2</sub> の解離特性により Ni 触媒の律速段階である表面 C 種の水素化が促進される一方で、孤立 Pt 種が CO の吸着サイトとしても機能するため、H<sub>2</sub> 解離へと律速段階が移行することを明らかにしている。</p> <p>第 3 章では、PtO<sub>x</sub> 粒子と担体の相互作用が Pt 粒子の形成に及ぼす影響について検討している。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及びアモルファス SiO<sub>2</sub> 上に Pt 前駆体を含浸・焼成し、PtO<sub>x</sub> 粒子を担持した試料を得た。H<sub>2</sub> 流通下における昇温還元プロファイルと X 線吸収分光法の同時計測により、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体上には、高温で還元される担体との界面の PtO<sub>x</sub> 種と、より低温で還元される界面以外の PtO<sub>x</sub> 種の 2 種類の PtO<sub>x</sub> 種が存在することを明らかにした。H<sub>2</sub> 導入に伴う Pt 種の価数及び配位環境の変化を X 線吸収分光法により時分割計測し、SiO<sub>2</sub> 担体上では 3 次元の Pt 粒子が形成する一方で、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体上では界面 PtO<sub>x</sub> 種の還元に伴い 3 次元 PtO<sub>x</sub> 粒子から 2 次元的なラフト状 Pt 粒子へと変化する事を見出した。PtO<sub>x</sub> 種と γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 間の結合の解離に伴い、ラフト状 Pt 粒子へと形状が変化したと提案している。</p> <p>第 4 章では、Pt 粒子と担体の相互作用が CO<sub>2</sub> の水素化における CO 生成への選択率に及ぼす影響を検討し、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体との界面 Pt 種が CH<sub>4</sub> 生成サイトとして機能することを明らかにしている。第 3 章で用いた試料に水素還元前処理を施し、773 K にて CO<sub>2</sub> の水素化を行ったところ、SiO<sub>2</sub> を担体に用いると高い選択率で CO を生成する一方で、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 Pt 触媒では SiO<sub>2</sub> 担体に比べて高い CO<sub>2</sub> 転化率を示すものの CH<sub>4</sub> の生成が認められた。X 線吸収分光法及び赤外分光法を組み合わせたオペランド</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	吉川 聡 一
<p>分光計測を用いて Pt 表面上の反応中間種を定量評価し、その結果、高選択率で CO を生成する SiO<sub>2</sub> 担体上の Pt 触媒表面には主に CO 吸着種が存在するのに対し、CH<sub>4</sub> を生成する <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体上の Pt 種には CO 種と H 種が共吸着することを見出した。種々の Pt 担持量の <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 Pt 触媒上を用いて CO<sub>2</sub> の水素化を行い、担体との界面に存在する Pt サイト数が、同程度の CO<sub>2</sub> 転化率における CH<sub>4</sub> 生成への選択率とよい相関を示すことを明らかにした。これらの結果は、<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体との界面 Pt 種を反応場とする CO からの逐次的な CH<sub>4</sub> 生成が進行することを論証している。</p> <p>第 5 章では、H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> の光還元において、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒への異種元素ドーピングによる長波長駆動化を検討している。Ag-Cr 助触媒を担持した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒は <math>\lambda &gt; 300</math> nm の波長の光照射下における CO<sub>2</sub> の光還元活性を示さない一方で、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 調製時に Rh を添加すると、基質である CO<sub>2</sub> を還元し CO を生成することを見出した。X 線吸収分光法及び X 線回折を用い、添加した Rh 種が Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 2 種類の Ga サイトのうち 6 配位サイトに選択的に置換固溶していることを明らかにし、密度汎関数理論に基づく状態密度計算から、Rh 4d t<sub>2g</sub> 軌道から Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の伝導帯への励起を利用して、H<sub>2</sub>O を電子源とする CO<sub>2</sub> の光還元が進行したと結論している。</p> <p>第 6 章では、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 光触媒への希土類種の表面修飾による CO<sub>2</sub> の光還元活性の向上に着目し、Yb 種の修飾が電子源である H<sub>2</sub>O の酸化活性に与える影響を光電気化学的手法を用いて検討している。NaHCO<sub>3</sub> 水溶液に CO<sub>2</sub> を流通し、三電極式の光電気化学測定系を用いて光照射に伴うアノード電流を評価したところ、Yb 種の修飾により Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のアノード光電流が増大することを見出した。アノード光電流値は溶液中の溶存 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>種の濃度とよい相関を示し、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>種を中間種とする H<sub>2</sub>O の酸化の進行が示唆された。CO<sub>2</sub> の昇温脱離プロファイルから Yb 種の修飾による塩基点の形成が示唆され、これらの結果を総括し、溶存 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>種と反応しやすい表面性質が酸化活性の向上に寄与したと結論している。</p> <p>第 7 章では、CO<sub>2</sub> の光還元には有効な Ag 助触媒に着目し、Ag カソード上での CO<sub>2</sub> の電気化学還元において Ag 種の電子的・幾何学的性質が生成物選択性に及ぼす影響を検討している。Ag 電極の O<sub>3</sub> による酸化、並びに形成した AgO 種の電解還元により電極表面を改質し、CO<sub>2</sub> の電気化学還元特性を評価したところ、O<sub>3</sub> 酸化前処理により CO 生成へのファラデー効率が飛躍的に向上すること、電気化学的な表面積あたりにおいても高い CO<sub>2</sub> 還元への電流密度を示すことを見出した。薄膜 X 線回折を用い、Ag カソード表面において [111] 軸方向に成長した 0 価の Ag 粒子の形成を明らかにした。AgO 種の電解還元により得られた Ag 種の特異な表面性質により、競合する H<sub>2</sub> の生成を抑えて CO 生成及び還元電流密度の向上を達成したと結論している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、担持金属触媒および酸化物光触媒を用いた  $\text{CO}_2$  の選択的変換に関する研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 反応機構に基づく担持 Ni 触媒上での  $\text{CO}_2$  メタン化の高性能化

$\text{H}_2$  解離活性の低い担持 Ni 触媒への孤立 Pt 種の添加により、低温における  $\text{CO}_2$  のメタン化の高効率化を検討している。その結果、孤立 Pt 種を有する Ni-Pt 合金表面が、添加した Pt 種上での CO 生成を抑制しながら、Ni 触媒に比べて高効率で  $\text{CH}_4$  を生成することを見出している。孤立 Pt 種と隣接 Ni 種上での CO 吸着種の  $\text{CH}_4$  への水素化メカニズムを提示し、さらに Pt 種の高い  $\text{H}_2$  解離能により触媒表面での中間種の水素化を促進されるために、高選択的かつ高効率な  $\text{CH}_4$  生成を達成したと結論している。

2.  $\text{CO}_2$  の水素化における金属担体間相互作用の寄与の解明

金属と担体の相互作用が Pt 粒子の形成過程に及ぼす影響を時分割の X 線吸収分光により検討し、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  担体上でのラフト状の Pt 粒子の形成メカニズムを提案している。一般に Pt 触媒は逆水性シフト反応により CO が生成するにも関わらず、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  担持 Pt 触媒を用いて  $\text{CO}_2$  の水素化を行うと  $\text{CH}_4$  が生成することを見出している。さらに、X 線吸収分光と赤外分光の同時計測により、反応中における Pt 表面の吸着種を定量評価し、担体との界面の Pt 種を反応場とする CO 吸着種の逐次水素化により  $\text{CH}_4$  が生成することを明らかにしている。

3. 水を電子源とする  $\text{CO}_2$  の光還元にも有効な  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  光触媒の高性能化

Ag 助触媒を担持した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  光触媒について、水を電子源とする  $\text{CO}_2$  の光還元の高性能化を検討している。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  への Rh のドーピングにより、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  が吸収帯を持たない 300 nm よりも長波長の光照射下での  $\text{CO}_2$  の光還元系の構築を達成している。さらに、Yb 修飾による  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  光触媒の活性向上に着目し、光電気化学的な検討から、律速段階となる  $\text{H}_2\text{O}$  の酸化が Yb 種の表面修飾により促進されることを明らかにしている。加えて、水中における高選択的な  $\text{CO}_2$  の還元にも有効な Ag 種を、電気化学特性の評価により検討し、競合する  $\text{H}_2$  の生成を抑制して高い選択率で  $\text{CO}_2$  を CO へと還元できる Ag カソードの創出に成功している。

以上、本論文は、動作機構に基づいた活性部位の設計により、選択的な  $\text{CO}_2$  の還元を駆動する触媒系を提示している。この知見に加えて、提唱した反応機構は、学術面のみならず今後の  $\text{CO}_2$  の再資源化プロセスの発展に実際に貢献するものと考えられる。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、令和2年2月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、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。

要旨公開可能日：令和2年6月1日以降