



TITLE:

Design and development of calcium titanate photocatalysts for endergonic reactions with water activation(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Anzai, Akihiko

CITATION:

Anzai, Akihiko. Design and development of calcium titanate photocatalysts for endergonic reactions with water activation. 京都大学, 2021, 博士(人間・環境学)

ISSUE DATE:

2021-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k23265>

RIGHT:

許諾条件により本文は2022-03-22に公開; 許諾条件により要旨は2021-06-23に公開; 1. Highly selective photocatalytic reduction of carbon dioxide with water over silver-loaded calcium titanate(Catalysis Communications, 2017, 100, 134-138.)[DOI:10.1016/j.catcom.2017.06.046] 2. Platinum-loaded lanthanum-doped calcium titanate photocatalysts prepared by a flux method for photocatalytic steam reforming of methane(Catalysis Today, 2020, 352, 1-9.)[DOI:10.1016/j.cattod.2020.02.027]

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	安齊 亮彦
論文題目	Design and development of calcium titanate photocatalysts for endergonic reactions with water activation (水の活性化を伴う吸エルゴン反応のためのチタン酸カルシウム光触媒の設計と開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>近年の二酸化炭素排出量の増加に伴う地球温暖化問題の解決の観点から、光触媒を用いた種々の吸エルゴン反応を介して太陽エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換する「人工光合成」と呼ばれる技術が大いに注目を集めており、そのための高活性な光触媒の開発が待たれているのが現状である。本論文は、水による二酸化炭素の光触媒還元反応と光触媒的メタン水蒸気改質反応の2種類の吸エルゴン反応に応用するためのチタン酸カルシウム光触媒の開発を行った研究成果をまとめたもので、以下の2部、6章からなる。</p> <p>第1部では、水による二酸化炭素の光触媒還元反応に関する内容を示している。はじめに緒言として、本分野の研究の動向、本光触媒反応の原理、チタン酸カルシウム光触媒の特徴などを述べている。</p> <p>第1章では、水による二酸化炭素の光触媒還元反応における高効率化を目指し、銀添加チタン酸カルシウム光触媒の銀助触媒の添加率を最適化し、既報の外部照射型反応装置から内部照射型反応装置に変更し検討を行った。チタン酸カルシウム光触媒に銀助触媒を添加することによって、競争反応となる光触媒的水分解反応はおおきく抑制され、非常に高い反応選択率(98%)で二酸化炭素還元反応が進行することを見出した。また、高い生成速度を達成するうえで、反応温度を下げた二酸化炭素をバブリングさせることによって、水溶液中に高濃度の溶存二酸化炭素を存在させることが非常に重要かつ効果的であることも示した。</p> <p>第2章では、本反応のための銀添加チタン酸カルシウム光触媒について、チタン酸カルシウムの調製条件を検討した。その結果、塩化ナトリウムを融剤として用いた溶融塩法でチタン酸カルシウムを調製すると多面体形状の微結晶が得られ、水による二酸化炭素還元反応において最も高活性になることを見出し、本光触媒の大幅な高活性化に成功した。また、粉末X線回折とラマンスペクトルによる検討と文献調査により、アルミナるつぼを使用して塩化ナトリウムを融剤として加熱すると、アルミナるつぼ由来のアルミニウムカチオンがチタン酸カルシウム中のチタンカチオンを一部置換して酸素欠陥構造を形成することを見出し、このことが光触媒活性の向上に貢献したものと結論した。</p> <p>第3章では、固相反応法で調製したチタン酸カルシウム光触媒にアルカリ土類金属酸化物を含浸法で添加した後、銀助触媒を光触媒反応条件下で光析出させることによって光触媒活性の向上を達成した。最も高活性を示した酸化マグネシウムを添加した試料において、走査型透過電子顕微鏡エネルギー分散型X線分析による元素分布観察</p>			

を行い、チタン酸カルシウム上に分散した銀ナノ粒子はマグネシウム酸化物種の薄い層で覆われていることを明らかにした。

第4章では、二酸化炭素還元活性に対するチタン酸カルシウムの粒子径が及ぼす影響を検討した。3種類の粒子径の異なるチタン酸カルシウム微結晶を調製し、銀助触媒を添加し光触媒活性評価を行うと、比表面積の最も高い試料が最も高い活性を与え、比表面積の低下に伴い活性が低下することを示した。

第2部では、光触媒的メタン水蒸気改質反応に関する内容を示している。はじめに緒言として、本分野の研究背景を述べている。

第5章では、チタン酸カルシウムの調製方法として熔融塩法に着目し、調製時の融剤の選択、原料試薬と融剤のモル比率などの調製条件を最適化し、加えて白金添加率を最適化することで光触媒的メタン水蒸気改質反応における大幅な高活性化を達成した。具体的には、塩化カリウムを融剤として50%の比率で用い、1373 Kで10時間加熱して得られた試料に、0.05重量%の白金助触媒を添加すると最も高い光触媒活性が得られることを示した。さらに高活性化するためにチタン酸カルシウムにランタンをドーピングし、構造と光触媒活性を検討した。0.5 mol%程度の少量のランタンをドーピングすると結晶成長が促進されたが、さらにランタンのドーピング率を増やすと結晶成長が抑制された。ランタンドーピングは活性を向上させ、1 mol%程度の適度な量のランタンをドーピングした試料が最も高い活性を示した。結晶形態、粒径、比表面積などの構造上の特徴によって光触媒活性の向上を説明することはできなかったが、可視光領域の吸収帯をもたらす酸素欠陥は光触媒活性を低下させていることを明らかにした。

第6章では、ランタン含有率の異なるランタンドーピングチタン酸カルシウムを固相反応法により調製した。ランタンの含有率を増やすと、添加したランタンがチタン酸カルシウム中に完全には置換固溶されずに、一部は酸化ランタンとして析出していることを示した。さらに、結晶内のランタンはチタン酸カルシウム表面に多く偏在していることを明らかにした。ランタンを添加することで光触媒的メタン水蒸気改質反応における光触媒活性は向上し、5 mol%のランタンを添加した試料が最も高活性を示した。この試料はランタンを添加していない試料と比べると15倍の活性を示し、上述の熔融塩法によって調製したランタンドーピングチタン酸カルシウムと比べても2倍高い活性を示した。表面ランタン濃度が高いランタンドーピングチタン酸カルシウムと表面に析出した酸化ランタンが活性を向上させることが示された。

最後に総括として、第1部と第2部の結論をまとめている。

(論文審査の結果の要旨)

現在、化石資源の使用に伴う地球大気中の二酸化炭素濃度の急激な増加が懸念されており、問題解決に向けた持続可能な対策が急務となっている。植物は光合成により太陽光エネルギーを使って水と大気中の二酸化炭素から酸素と糖類を合成する。近年、この光合成を模倣し、光エネルギーと光触媒を用いて、水や二酸化炭素といった熱力学的に安定な分子を化学ポテンシャルの高い有用化合物に変換する「人工光合成」の研究開発に注目が集まっている。中でも光触媒による二酸化炭素還元反応は、光エネルギーと光触媒と水によって、二酸化炭素を一酸化炭素等の有用化合物に変換できる有用な技術である。また、光触媒によるメタン水蒸気改質反応は室温付近で光エネルギーと光触媒と水によってメタンを水素に変換できる点で大変魅力的である。ただし、これらの化学反応は吸エルゴン反応であるために進行させるのは容易ではなく、現状の光触媒では効率は著しく低い。そのため、光触媒のさらなる高活性化が必要であり、そのための設計指針の確立も急務である。加えて、これまでに報告されてきた光触媒は希少な元素を用いたものも多いが、実用化を見据えて入手が容易なありふれた元素で構成された光触媒材料を開発することも重要である。本論文では、光触媒の調製法や不純物ドーピングや表面修飾を検討することによって、入手が容易な元素で構成されたチタン酸カルシウム光触媒を高活性化できることを示し、その構造や機能を明らかにしており、高く評価できる。

本学位論文は第1部(第1章から第4章)に光触媒による二酸化炭素還元反応、第2部(第5章、第6章)に光触媒によるメタン水蒸気改質反応について取り組んだ成果を記述している。

第1章では、銀助触媒添加チタン酸カルシウム光触媒を、既報の外部照射型から内部照射型の反応装置に変えて活性評価を行っている。内部照射型反応装置を用いると競争反応となる水分解による水素生成が抑制され、二酸化炭素還元反応を非常に高い反応選択率(98%)で進行させることを示した。反応水溶液中の二酸化炭素濃度を向上させるためには二酸化炭素の導入方法と水溶液の温度が重要であることを示した点が高く評価でき、その後の研究にも大きく貢献している。

第2章では、塩化ナトリウムを融剤とした熔融塩法によってチタン酸カルシウムを調製した場合に、用いたアルミナるつぼのアルミニウムカチオンがチタン酸カルシウム微結晶にドーブされ、酸素欠陥が観察されるとともに光触媒的二酸化炭素還元反応において高活性を示すことを示した。高活性なチタン酸カルシウム光触媒を簡単な方法で調製できることを示した点と、得られた光触媒の構造と活性の相関を明らかにした点で高く評価できる。この成果は今後の光触媒設計指針につながることで期待される。

第3章では、銀助触媒添加チタン酸カルシウム光触媒を高活性化するために、

チタン酸カルシウム表面をアルカリ土類金属酸化物によって修飾し、高活性化を実現している。最も高活性を示した酸化マグネシウムで修飾した試料において、助触媒である銀ナノ粒子がマグネシウム酸化物種の薄い層で覆われていることを明らかにし、その高活性化を説明した点はとても意義深い。

第4章では、粒径の異なるチタン酸カルシウム光触媒を調製し、チタン酸カルシウムの粒子径が二酸化炭素還元活性に及ぼす影響を検討している。その結果、粒子径と二酸化炭素還元と水の酸化反応における光触媒反応活性との間に明確な構造活性相関を見出したことは高く評価できる。

第5章では、光触媒によるメタン水蒸気改質のための白金助触媒添加チタン酸カルシウム光触媒について、熔融塩法で調製したチタン酸カルシウムの調製条件を検討して高活性化を達成しており、ランタンをドーピングすることでさらに高活性化できることを示している。結晶形態、粒径、比表面積、酸素欠陥等の構造と光触媒活性との相関を論じており、本光触媒反応における酸素欠陥の影響を明らかにした点が特に評価できる。

第6章では、ランタンドープチタン酸カルシウムの調製法を固相反応法に変えて検討し、高活性化に成功している。前述の熔融塩法で調製した試料と異なり、ランタンの添加率が高い試料ではランタンがチタン酸カルシウム中に完全に置換固溶されずに、表面近傍に偏在し一部は酸化ランタンとして析出していることも明らかにしており、それに伴い水素生成速度が向上することも示している。この成果は今後の光触媒設計指針の一つを明確に示すものであり、高く評価できる。

以上のように、本学位申請論文は、環境負荷の低減に貢献する光触媒反応プロセスを創生するための新たな光触媒を開拓するとともに高活性光触媒のための設計指針を示したものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい化学のあり方を追求し、新たな機能を発現する能動的物質の開発・創成のための方法論に取り組む関連環境学専攻 物質相関論講座 物質機能相関論分野にふさわしい内容を備えたものである。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年1月21日に、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 令和 3 年 6 月 23 日以降