

氏名	こうのよしうみ 河野芳海
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2016号
学位授与の日付	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Photoreduction of Carbon Dioxide over Heterogeneous Catalysts (固体触媒上での二酸化炭素の光還元)

論文調査委員 (主査) 教授 船引卓三 教授 川崎昌博 教授 江口浩一

論文内容の要旨

本論文は、二酸化炭素の光還元反応に活性を示す固体触媒を探索し、その反応活性、選択性および反応機構について詳細に検討した結果をまとめたものであり、序章と本論3部8章からなっている。

序章では、固体光触媒に関する研究の発展について概要を示し、光触媒を用いることによって、現在大きな問題となっている二酸化炭素問題やエネルギー問題を解決できる可能性を指摘している。また光触媒を用いた二酸化炭素光還元反応の機構について、解明すべき多くの問題点について考察している。

第1部は、光触媒としてロジウムを担持した酸化チタン (Rh/TiO_2) を用いた研究成果に関するものである。

第1章では、 Rh/TiO_2 が水素を還元剤とする CO_2 の CO への光還元反応に高い活性を有することが示されている。また X 線吸収スペクトルによりロジウムの状態が観測され、ロジウムが酸化チタン上で金属と酸化物の混合状態となっている場合に高い活性が得られることが明らかにされている。

第2章では、 CO をプローブとする赤外吸収分光法 (IR) および X 線吸収分光法による、反応雰囲気下でのロジウムの状態変化の観測について述べられている。金属ロジウムおよびロジウム酸化物それぞれの、反応における役割が示され、また触媒の失活の要因がロジウムの粒径の減少によることが明らかにされている。

第2部では酸化ジルコニウムあるいは酸化マグネシウムを光触媒に採用し、これらが水素を還元剤とする二酸化炭素光還元活性を有することを示し、この反応の作用機構について詳しい検討を加えている。

第3章では酸化ジルコニウムが気相 CO_2 の CO への光還元反応に活性を示すことを見出した新しい結果に関するものであり、反応中に触媒表面上に生成する中間体の構造について考察している。

第4章では酸化ジルコニウム上での二酸化炭素光還元反応中に生成する表面種の同定とその性質を明らかにしている。IR により表面中間体をギ酸イオンと同定し、またこのギ酸イオンはそれ自身が分解して最終生成物である CO を与えるのではなく、光照射下で他の CO_2 分子を還元する還元剤として働くことを明らかとしている。また本反応の照射光波長依存性およびリン光スペクトルについて検討し、吸着 CO_2 の光励起が反応に重要であることを示している。

第5章では、酸化ジルコニウム上での吸着 CO_2 の光励起種の捕捉、およびこれと還元剤である水素との相互作用について検討している。ESR スペクトルにより、酸化ジルコニウムに光照射することで吸着 CO_2 から CO_2^- ラジカルが生じることが示され、さらに CO_2^- ラジカルは暗中で水素と相互作用することが明らかにされている。これをもとに新しい反応機構が提案されている。

第6章では、酸化マグネシウムを光触媒に用いた場合の水素による CO_2 光還元反応について述べられている。酸化マグネシウムも CO_2 光還元活性を示すことが明らかにされ、またその反応機構は酸化ジルコニウムの場合と類似していることが示されている。さらに水素と反応してギ酸イオンになる吸着 CO_2 と、ギ酸イオンと反応して CO になる CO_2 との吸着状態の違いについても検討されている。

第3部では、酸化ジルコニウム上でのメタンを還元剤とするCO₂の光還元反応について検討されている。

第7章では酸化ジルコニウム上でメタンを還元剤としてCO₂がCOに選択的に還元されることが記されている。反応中間体と、それ以上反応しない炭素質残渣の2種類の表面種が反応中に生成することを明らかにしている。

第8章ではIRおよびESRによる表面種の観察について述べられている。IRより、反応中間体および炭素質残渣は、それぞれギ酸イオンと酢酸イオンであることが明らかにされている。ESRスペクトルを基に、吸着CO₂が光励起されて生じたCO₂⁻ラジカルとメタンとが暗で反応し、ギ酸イオンおよび酢酸イオンなどの炭素質残渣を生成するという機構が提示されており、水素を還元剤とする場合との反応機構の類似性が指摘されている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、二酸化炭素の光還元反応に活性を示す固体触媒を探索し、その反応活性、選択性および反応機構について詳細に検討した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. ロジウムを担持した酸化チタンが水素を還元剤とするCO₂のCOへの光還元反応に高い活性を示すことを見出した。その活性はロジウムが金属と酸化物の混合状態にある場合に高く、それが二酸化炭素の還元と吸着COの脱離に関連すること、また、ロジウムが反応中に分散することにより失活することを見出した。
2. 酸化ジルコニウムならびに酸化マグネシウム上で水素を還元剤とするCO₂のCOへの光還元反応が可能であることを示した。さらに各種の分光法を用いて反応中に生じる表面種について詳しい検討を行い、光活性種と反応中間体を同定して表面ギ酸イオンを経る二段階反応機構を提案した。すなわち、(1)光励起された吸着CO₂が水素と反応し、ギ酸イオン中間体を生じる、(2)ギ酸イオンは光照射下で他のCO₂分子を還元しCOを生成する。
3. 酸化ジルコニウムを光触媒に用いることにより、メタンを還元剤としてCO₂を光還元できることを見出した。表面種として酢酸イオン等の炭素質残渣が生成する以外は、水素を還元剤とする場合と反応機構は類似していることを示した。

以上、本論文は、二酸化炭素光還元活性を示す新規光触媒を見出すとともに、これまで詳細な検討が行われてこなかった光活性化された表面種や反応中間体の性質を明確に示し、これに基づき反応機構を提案したものであり、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13年1月22日、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。