

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	Surya Pratap Singh
論文題目	Studies on Non-oxidative Conversion of Methane and Ethane over Metal Oxide Photocatalysts (酸化物光触媒上でのメタンおよびエタンの非酸化的転化反応の研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>メタンは天然ガスやバイオガスの主成分であり、枯渇が懸念される石油の代替となる貴重な炭素・水素資源である。また、地球温暖化を促進していると考えられている地球温暖化係数の高い温室効果ガスでもある。したがって、メタンを他の分子に変換するメタン転化反応を促進する触媒の開発が切望されている。しかしメタンを燃料として利用することは容易であるが、他の有用化学物質に変換することは容易ではなく、適切な触媒とともに高い反応温度が必要で、大量のエネルギー消費を伴うことが問題である。非酸化的メタンカップリング反応は、酸化剤を用いることなくメタンからエタンと水素を与える反応であり、化学的に利用しにくいメタンをより利用しやすいエタンと水素に無駄なく変換できる点で魅力的ではあるが、高い反応温度を必要とし、高温では熱力学的に有利な副反応であるメタン分解による炭素析出が大きな問題となり実用化は達成されていない。光触媒は光エネルギーにより化学反応を進行させることができ、熱力学的に吸エルゴン反応であっても進行させることができることが特徴である。従って、これまでに光触媒を用いれば非酸化的メタンカップリング反応を室温付近でも進行させ得ることが報告されてきた。しかし、その効率はとても低く、高活性な光触媒の開発が望まれてきた。また、この光触媒反応の生成物であるエタンもさらに分子量の大きな分子へ変換することが望まれる。本論文は、メタンやエタンを直接かつ非酸化的に変換する光触媒反応のための高性能な光触媒の開発を目的としてなされた研究をまとめている。</p> <p>第1章では緒言として、メタン転化反応を開発することの必要性を説明し、メタン転化反応の概要と既存研究を紹介し、非酸化的メタンカップリング反応のために開発されてきた光触媒や光触媒反応における光励起・反応機構などの原理を紹介している。その上で、高活性や高選択性、長時間安定性など光触媒に求められる要件を提示し、還元性ガス存在下での光照射という還元的反応雰囲気の中で、耐還元性をもつ光触媒である酸化ガリウム光触媒に注目することの意義を述べている。これらを踏まえて、本論文の研究内容の概要を記述している。</p> <p>第2章では、光触媒を用いた非酸化的メタンカップリング反応を流通反応系において初めて評価した結果を示している。流通光触媒反応装置は、反応速度や長時間安定性の評価に適しており、実用化に向けた評価も可能とする。結果として、酸化ガリウム光触媒は少なくとも5.5時間はほとんど活性が低下することなく本反応を継続的に進行させることが示され、メタン転化率(0.002%)は室温付近の反応温度における熱力学的平衡転化率(0.0002%)よりも10倍も高いことが示された。そして、酸化</p>			

ガリウム光触媒の表面にパラジウムを添加すると光触媒活性が向上し、適量を添加した光触媒は本反応を選択的に進行させほぼ等量のエタンと水素を与え、無添加の酸化ガリウムに比べて3倍のエタン生成速度（メタン転化率、0.006%）を示した。反応条件の検討により、適度な照射光強度、適度な流通メタン分圧、高い流速がこのパラジウム添加酸化ガリウム光触媒にとって好ましい条件であることを示した。一方、白金やロジウムを添加した酸化ガリウムはエタンを生成せずに大量の水素を生成することを示し、光触媒表面上では室温付近という低温においても炭素と水素へのメタン分解が進行することを示している。

第3章では、パラジウムとビスマスを同時に添加した酸化ガリウム光触媒がより高活性で、高選択的かつ安定的に非酸化的メタンカップリング反応を進行させることと、その光触媒上での反応機構を記述している。適量のパラジウムとビスマスを添加した酸化ガリウム光触媒は、初期の誘導期の後、100時間もの長時間にわたって、ほぼ100%の反応選択率で本反応を進行させた。また、少なくとも3回は繰り返し使用できることも示した。これは、このような長時間にわたり安定に本反応を選択的に進行させる光触媒の初めての報告である。接触時間が0.8秒の反応条件におけるメタン転化率は0.033%、見かけの量子効率も0.2%であり、本光触媒は現状で同様の反応条件における世界でも最も高性能な光触媒の一つとなった。また、光触媒による反応物生成速度が必ずしも触媒重量に比例しないことを示し、文献でよく見られる光触媒重量または金属重量当たりの生成速度による比較では光触媒の性能を正しく評価できないことも示し、見かけの量子効率を指標とすべきであることを主張している。さらに、パラジウム添加酸化ガリウムとビスマス添加酸化ガリウムの物理混合物を用いると、それぞれを単独で用いた場合よりも高活性を示し、パラジウムとビスマスを共添加したものと同程度の活性となることを見出した。このことから酸化ガリウム上にパラジウム助触媒とビスマス助触媒が独立に存在しつつ高活性化に貢献することが示された。このことから、酸化ガリウムは光触媒として、ビスマス助触媒はメチルラジカルのカップリングを促進する活性点として、パラジウム助触媒は還元的に水素を生成する活性点として、それぞれ機能することを提案している。

第4章では、非酸化的反応条件におけるエタンの転化反応についての検討を記述している。耐還元性のある酸化ガリウム光触媒は、エタンから、ブタン、エテン、水素を生成した。よく知られた光触媒である酸化チタンはこの反応条件では還元されてしまい低活性であったが、表面に金を添加すると光触媒活性も耐還元性も劇的に変化し、適量の金を添加した酸化チタン光触媒は常温常圧でブタンとエテンを生成した。このうちブタンは、光触媒により酸化されて生成するエチルラジカルのカップリング反応により生成することを提案している。

第5章では、本論文の総括として、上記の成果をまとめて記述している。

(論文審査の結果の要旨)

現在、地球規模での環境問題である地球温暖化が世界共通の課題として挙げられ、化石燃料の利用を抑えた持続可能な社会の実現に向けた様々な取り組みがなされている。特に、太陽エネルギーの有効利用と、カーボンニュートラルな社会構造の実現のための含炭素化合物の合理的な変換のための技術の開発は急務である。光触媒は光エネルギーを用いた触媒的な化学変換を可能とする点で非常に魅力的ではあるが、現状では効率が低くより一層の高効率化が必要である。メタンはバイオガスの主成分であり、二酸化炭素の20倍以上の地球温暖化係数をもつ分子であるので、メタンを効率よく変換し炭素資源として有効活用する技術の開発が切望されているが、メタンを燃焼するのは簡単であっても他の化学物質に変換することは容易ではない。これまでに、光触媒を用いたいくつかのメタン転化反応について研究され報告されているが、まだ実用化に至ったものはない。特に、酸化剤を用いることなくメタンをエタンと水素に変換する非酸化的メタンカップリング反応は、熱力学的にも非常に困難な反応であり、通常触媒による場合でも高温を必要とするので炭素析出の問題を回避するのが困難であり実用化も容易ではない。一方で、光触媒は熱力学制約を受けないことから、常温での光触媒による非酸化的メタンカップリング反応が長く研究されているものの、まだ十分な効率を示す光触媒は得られていない。本論文は、本光触媒反応系の評価に必要な流通反応系への展開を成功させ、酸化ガリウム光触媒に助触媒を添加することで、高効率・高選択的で長時間安定的に本反応を進行させることに成功し、その反応機構を提案するとともに、本反応の生成物であるエタンをさらに非酸化的カップリング反応によりブタンに変換することに成功した一連の研究成果をまとめて記述しており、学術的に高く評価できる。

本学位論文の第1章では緒言として、本論文の研究背景とメタン転化反応の基礎と既存研究を紹介し、非酸化的メタンカップリング反応のための光触媒の報告例と光励起・反応機構を紹介している。その上で、光触媒に求められる要件を提示し、耐還元性をもつ酸化ガリウム光触媒に注目することの有用性を述べ、本研究の目的と概要を述べており、次章以降の良い導入部分となっている。

第2章では、流通光触媒反応系における非酸化的メタンカップリング反応の反応速度の評価に成功したことや、酸化ガリウム光触媒が失活することなく本反応を継続的に進行させることが示され、得られたメタン転化率(0.002%)は室温付近における熱力学的平衡転化率(0.0002%)よりも10倍も高いことが示された。本反応に光触媒を応用する有効性を示した点で高く評価できる。さらに、パラジウム助触媒を添加した酸化ガリウム光触媒は本反応をより高効率・高選択的に進行させるが、白金やロジウムを添加した酸化ガリウムはエタンを生成せず大量の水素を生成させることを示し、光触媒表面上では室温付近という低温においても

炭素と水素へのメタン分解が進行することを示している。この成果は、助触媒の添加効果と助触媒の選択に関する知見を与えており、学術的価値が高い。

第3章では、パラジウムとビスマスを同時に添加した酸化ガリウム光触媒がより高活性で選択的かつ安定的に非酸化的メタンカップリング反応を進行させることを示し、反応機構も提案している。適量の両成分を表面に添加した酸化ガリウム光触媒は、100時間もの長時間にわたって本反応を副反応なしに選択的に進行させ、繰り返し使用できることも示している。これは、本反応を長時間にわたり安定かつ選択的に進行させる光触媒の初めての報告であり、高く評価できる。また、光触媒重量または金属重量当たりの生成速度により比較した文献が多いことを踏まえて、光触媒による反応物生成速度が必ずしも触媒重量に比例しないことを示してこの評価方法の問題点を指摘し、より好ましい評価基準として見かけの量子効率を用いることを提案しており、この点も学術的に有意義である。さらに、酸化ガリウム上にパラジウム助触媒とビスマス助触媒が独立に存在し機能することを示し、反応機構を提案している点でも優れている。

第4章では、同様な非酸化的反応条件でエタンの転化反応について検討した結果を記述している。はじめに、酸化ガリウム光触媒は耐還元性をもちエタンを変換できるが、よく知られた光触媒である酸化チタンはこの反応条件では還元されてしまい機能しないことを示している。一方で、金を添加した酸化チタンは光触媒として機能し、エタンをブタンとエテンに変換できることを見出している。また、ブタンはエチルラジカルのカップリングにより生成することを提案している。世界で初めて光触媒による非酸化的エタンカップリング反応に成功した研究報告として、高く評価できる。

第5章では、本論文の総括として上述の成果をまとめて記述しており、本学位論文の価値を明確に示している。

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によるメタン転化反応のための新たな光触媒の開発に成功し、高活性光触媒の設計指針を示し、エタン転化反応にも展開した研究成果を示したものであり、自然と人間の共生を目指した科学を追究し、新たな機能をもつ物質を能動的に開発・創成する方法論に取り組む、相関環境学専攻 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4年1月12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 4 年 6 月 23 日以降