



Title	Construction and Modification of Cobalt Active Sites for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	レン, シャオファイ
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第14694号
Issue Date	2021-09-24
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/83129">http://hdl.handle.net/2115/83129</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	REN_XIAOHUI_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

# 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 レン シャオファイ

審査担当者	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	忠永 清治
	副査	准教授	小林 厚志
	副査	客員教授	葉 金花
	副査	客員教授	白幡 直人

## 学位論文題名

### Construction and Modification of Cobalt Active Sites for Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation

(コバルト活性部位の構築と修飾による効率的な光触媒水素生成に関する研究)

光触媒反応を用いた水分解による水素生成がクリーンエネルギー水素の製造法として期待されている。光照射下における半導体上に励起したキャリアの分離および水素発生反応を促進するため、白金 (Pt) 等助触媒の担持が必要不可欠であるが、資源上の制約から、低コストかつ高効率な非貴金属助触媒の開発が求められている。本論文中で申請者は、Pt 等の貴金属を代替しうる安価な助触媒として遷移金属 Co に着眼し、種々合成手法を駆使した Co 助触媒の組成・サイズおよび配位環境の設計・制御を通じ、効率的な光触媒反応による水素生成を目的としている。また、Co 活性部位の結合状態や表・界面構造がキャリアの寿命、電荷移動および分離特性、水素発生助触媒特性との関連についても明らかにしようとしている。

本論文は全 5 章で構成されている。

第 1 章では、光触媒反応による水素発生に関する原理や、助触媒に関する研究動向、特に遷移金属 Co 助触媒に関する研究開発の現状、課題について総括している。

第 2 章では、助触媒のサイズ効果の最大化を目的に、Co 単原子触媒の創成について詳しく研究している。Co の凝集を防ぐため、黒リン (BP) ナノシートをサポートとして用い、 $\text{CoCl}_2$  と共に  $300^\circ\text{C}$  で 3 時間の熱処理を施している。得られた材料について、X 線吸収微細構造解析を行ったところ、Co は 1.5 個のリン原子および 4 つの酸素原子と配位し、また Co-Co 間に金属結合が形成されていないことを見出している。つまり、Co は Co-P 結合を通じ、黒リンナノシートの表面に単原子状態として安定的に固定されていることが明らかとなっている。また、光電子分光や電気化学インピーダンス測定から、この Co-P 結合は新たな電子移動パスを担い、光励起電子の表面への移動抵抗の軽減につながることを判明している。その結果、光触媒反応による水素生成においては、黒リンのみを助触媒として担持した材料より 6.5 倍、また助触媒を全く担持していない材料より 18 倍も高い水素発生が得られている。

第 3 章では、数ナノサイズの CoP 微粒子助触媒の合成及び CdS 半導体への担持による高効率な水素発生について詳しく調べている。有機リン化合物トリフェニルホスフィン (PPh<sub>3</sub>) をリン源として利用することにより、ワンステップで CoP ナノ粒子の合成および CdS への担持を試みている。興味深いことに、原料に 0.5at % の  $\text{CaCl}_2$  を添加したところ、 $\text{Ca}^{2+}$  が、CdS 中の  $\text{Cd}^{2+}$  イオンの一部を置換し、表面トラップサイトとして機能すると共に、CoP 助触媒との密接な界面構造の形成に寄与したことが明らかとなっている。このように得られた光触媒材料は光励起電荷の移動および分離に有利であり、その結果、水素発生反応においては、420 nm の可視光照射下で量子収率が 35.4 % に上り、また、ターンオーバーも 703.2/h に達している。

第 4 章では、光触媒反応の更なる高活性化を目指し、光励起電子と正孔をそれぞれトラップする助触媒の創成および活性点の空間的分離について詳細に検討している。そのための出発原料として、金属イオンが空間的に離れた構造を有する Co 基 MOF ナノシートを利用している。CdS と共に  $500^\circ\text{C}$  前後で熱処理を施したところ、CdS の表面に数ナノサイズの金属 Co 微粒子と  $\text{CoO}_x$  が共存している構造が得られている。種々実験計測および理論計算から、金属 Co 微粒子と  $\text{CoO}_x$  がそれぞれ還元および酸化反応の活性部位を担っていることを明らかにしている。また、MOF ナノシートの熱処理に

よって、これらの活性点が炭素マトリックスに包まれる構造となっているため、光励起されたキャリアが伝導性の高い炭素を伝って高速移動が可能と考えられる。これらの要素が協奏作用した結果、可視光照射下の水分解水素発生反応において 1.997mmol/h の水素発生レートが得られ、また量子効率 は 43.7 % に上り、貴金属 Pt に迫る触媒活性を達成している。

第 5 章では本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上、著者は、光触媒水素発生反応において Pt を代替する助触媒として遷移金属 Co に着目し、独自の合成手法を駆使した助触媒の組成・サイズおよび配位環境の制御を通じ、効率的な光触媒反応による水素生成に成功した。また、種々実験計測および理論計算を用いた系統的な研究により、Co 活性部位の配位状況と界面電荷の分離・移動挙動との関連、さらに、水素生成反応への影響について重要な知見を多く得ることができた。これらの研究は水素発生助触媒材料の設計・合成および反応性に関して重要な知見を提供し、光触媒材料に関わる科学技術の発展のみならず、材料科学の発展に対して貢献するところは大きなものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。