



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Solar Energy Mediated Methane Conversion over Nanometals/Semiconductors Catalysts [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	宋, 辉
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13806号
Issue Date	2019-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75915
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Hui_Song_review.pdf, 審査の要旨



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 宋 輝

	主 査	教 授	村越 敬
	副 査	客員教授	葉 金花
審査担当者	副 査	教 授	武次 徹也
	副 査	准教授	小林 厚志
	副 査	准教授	坪内 直人

学 位 論 文 題 名

Solar Energy Mediated Methane Conversion over Nanometals/Semiconductor Catalysts

(太陽光エネルギーを利用したナノ金属/半導体触媒によるメタン転換反応に関する研究)

近年、メタンから付加価値の高い化学物質への変換に関する研究が関心を集めている。従来の熱触媒技術は高いエネルギー消費を必要としているため、温和な条件下で高効率なメタン転換を可能にする新規触媒技術の開発が強く求められている。本論文では、ナノ金属/半導体光触媒の設計・制御を通じ、太陽光エネルギーを取り入れた低温、ひいては室温でのメタン変換の実現を目的としている。著者はまず種々プラズモニック金属ナノ触媒を調製することにより、従来の熱触媒反応よりも低い温度でのメタン転換反応の実現を目指している。また、酸化物光触媒を用いた常温でのメタン部分酸化によるメタノール等液体燃料への直接変換に向けて、材料の電子構造や表面助触媒が触媒反応の経路および生成物の選択性等に及ぼす影響についても明らかにしようとしている。

本論文は全7章で構成されている。

第1章では、メタン変換に関する研究の概要、特にメタンの活性化に関する原理や転換反応の現状、問題点について総括している。

第2章では、従来の熱触媒反応による水蒸気メタン改質における光照射の影響について詳しく調べている。触媒材料としてRh/TiO₂を用いた。その結果、Rhのインターバンド遷移によるプラズモン吸収領域である可視光を照射することで、従来の熱触媒反応と比較し、活性化エネルギーが約50%も減少した。フェムト秒時間分解赤外分光測定および密度汎関数理論計算から、Rh/TiO₂の界面でホットキャリアが250フェムト秒の超高速で分離し、その結果、電子欠乏状態のRh^{δ+}が形成され、それによって、C-H結合の解離およびメタンの活性化が促されたことが明らかとなった。

第3章では、メタンドライリフォーミングをプローブ反応として、PtとAuからなるバイメタルプラズモニック触媒による活性への影響について研究している。Auのプラズモン吸収領域である可視光を照射したところ、熱触媒反応に比べ、メタン変換の活性化エネルギーが約30%低くなり、反応速度も2.3倍向上した。表面局在電磁場のシミュレーション

ンから、Pt と Au のバイメタル系では粒子カップリングによりプラズモン効果が強化され、その結果、励起されたホットキャリアが目的反応物質および中間体を活性化し、最終的に触媒反応を加速させたと考えられる。

第 4 章では、極性を有する窒化タンタル (TaN) をサポーターに用い、材料の極性が光誘起熱駆動メタンドライリフォーミング反応に及ぼす影響について詳しく調べている。その結果、TaN 担持 VIII 族金属系触媒の活性は可視光照射で 2.3-2.7 倍増強され、高価な Au プラズモニック触媒を用いた場合の 1.6 倍よりも高かった。実験研究および理論計算から、TaN の極性が光励起電子-正孔の分離に有利であり、結果的に光誘起触媒反応の活性向上に寄与したと考えられる。

第 5 章では、酸化物光触媒材料を用いた室温でのメタン部分酸化によるメタノールやホルムアルデヒドへの直接変換を試みている。TiO₂ および ZnO に Pt、Pd、Au および Ag 助触媒を担持し系統的に調べたところ、0.1wt%Au/ZnO において最も高い触媒活性および液体生成物への選択性 (95%) を実現した。同位体実験から、メタン変換で得られたメタノールの酸素源は水ではなく、分子状酸素であることが明らかとなった。また、種々実験研究および理論計算から、光励起ホールがメタンの活性化および律速段階であるメチルラジカルの生成に支配的であることと、助触媒を調整することでヒドロキシルラジカルの発生を制御し、メタンの完全酸化を抑制できることを見出した。

第 6 章では、メタンの光触媒酸化におけるメタノールの選択性に及ぼす助触媒の影響について詳しく検討している。TiO₂ に担持した助触媒 Pt、Pd、Au および Ag ナノ粒子の量を増やすに連れ、メタノールの収率および選択性が徐々に増加したことが明らかとなった。さらに、メタノールのホルムアルデヒドおよび二酸化炭素への過剰酸化を抑制するため、反応溶液中のヒドロキシルラジカルの濃度を減少させることが重要であること、また、TiO₂ の表面に電子不足状態の Au^{δ+} を制御することで達成しうることを見出した。

第 7 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、太陽光エネルギーを利用したナノ金属/半導体触媒によるメタン転換反応に関する研究を系統的に行い、従来の熱触媒反応におけるメタンの低温活性化について新たな手法を提案したと共に、酸化物光触媒を用いた常温でのメタン部分酸化によるメタノール等液体燃料への直接変換にも成功した。また、各種分光計測および理論計算とあわせて、メタン活性化のプロセスや活性種の生成、メタノールへの選択性に及ぼす助触媒の動作機構を明らかにした。これらの成果は、C-H 結合の活性化ならびに高効率メタン転換の実現に重要な触媒材料の設計、創成、および反応メカニズムを明らかにする上で重要である。

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。