



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Plasmonic Cu-based Catalysts Towards Solar-driven Production of Hydrogen and Value-added Products from Alcohol [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	ルオ, シュンチン
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14693号
Issue Date	2021-09-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/83131
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	LUO_SHUNQIN_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 ルオ シュンチン

審査担当者	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	長谷川 靖哉
	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

Plasmonic Cu-based Catalysts Towards Solar-driven Production of Hydrogen and Value-added Products from Alcohol
(Cu 基プラズモニック金属触媒による光誘起アルコールの脱水素反応に関する研究)

近年、再生可能な水素源から高効率的に水素を生成する触媒技術に関する研究が関心を集めている。アルコールは水素含有量の高さおよび入手のしやすさから有望な水素キャリアとして知られているが、従来の熱触媒による脱水素化は高いエネルギー消費を必要としているため、温和な条件下での効率的な脱水素化反応を可能にする新規触媒技術の開発が求められている。本論文では、Cu 基プラズモニック金属触媒の粒子サイズおよび組成の設計・制御を通じ、太陽光エネルギーのみを利用した高効率なアルコール脱水素反応の実現を目指している。また、プラズモン共鳴を介した反応物の活性化のメカニズム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、太陽光利用水素生成に関する一般的な背景と、プラズモニック金属触媒を利用した様々な触媒反応による水素生成の現状、特にアルコールの脱水素反応による水素生成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、Cu 金属触媒の粒径を調整した創製を行い、メタノール自己カップリング反応における触媒活性に及ぼす粒径の影響について詳しく調べている。その結果、Cu ナノ粒子のサイズが 7.8nm から 54.7nm に大きくなるに連れて比表面積が小さくなるため、180 °Cでの熱触媒反応においては水素生成活性が徐々に低下することが明らかとなっている。一方、反応温度を 180 °Cに維持しながら可視光（波長：420-800nm）を照射したところ、いずれの粒径においても水素生成活性が格段に向上し、また、水素の生成量が照射光の強度に比例して向上することが明らかとなっている。特に粒子サイズが 34nm に制御された Cu 触媒では表面プラズモン共鳴により励起されたホットキャリアが反応の活性化エネルギーを 42 %も減少させたことが判明し、その結果、3.6 %に上る太陽光エネルギー変換効率を実現している。

第 3 章では、Cu 触媒の表面に Ni を合金化させることによって、光駆動エタノール脱水素反応の高効率化について詳しく研究している。Cu 触媒に比較し、4 %および 18 %の Ni を合金化させた触媒材料では、疑似太陽光照射による表面温度の増加に大差がないものの、脱水素反応においては倍近い活性向上が得られている。特に 4 %の Ni を合金化させた触媒材料では、反応の活性化エネルギーが 45 %も低下し、3.8 %に上る太陽光エネルギーから燃料への変換効率を実現した。種々実験計測および理論計算から、Cu ナノ粒子で生成されたホットエレクトロンが Ni 原子に速やかに移動し、それによって、電荷分離および吸着分子の活性化が促進されたため、合金化した触媒において高活性が得られたと結論している。

第 4 章では、Cu 触媒に水分子の活性化に有効とされる Zn を担持し、太陽光のみを利用したメタノール水蒸気改質反応による高効率水素生成の実現を目的に研究している。Cu 触媒に比較し、0.8 %、1.3 %および 1.8 %の Zn を表面に担持した触媒材料では、疑似太陽光照射による表面温度の増加に大差がないものの、メタノール水蒸気改質反応による水素生成においては数倍の活性向上が得られている。特に 1.3 %の Zn を担持した触媒では従来報告を大きく凌ぐメタノール水蒸気改質反応による水素生成を達成している。種々実験計測および理論計算から、Cu 触媒の優れた光熱変換能力に加

え、Cu と Zn 原子がそれぞれメタノールおよび水分子の活性サイトを担い、その協奏作用が高活性の実現において重要な役割を果たしていることを見出している。

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、Cu 基プラズモニック金属触媒による光誘起アルコールの脱水素反応に関する研究を系統的に行い、粒径や組成の設計・制御を通じ、太陽光エネルギーのみの利用で従来の熱触媒反応による脱水素反応を遥かに凌ぐ触媒活性を実現した。また、各種分光計測および理論計算とあわせて、プラズモン共鳴を介した反応物の活性化のメカニズムについても重要な知見を多く得ることができた。これらの成果は、アルコールの脱水素反応に限らず、様々な太陽光駆動触媒反応の高効率化に重要なプラズモニック金属触媒の設計、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。