



Title	Solar Energy-Driven Photothermal Catalytic CO ₂ Hydrogenation over Nanometals/Oxides Catalysts [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Deng, Bowen
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15400号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89831
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	DENG_Bowen_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 デン ボウエン

	主査	教授	村越 敬
	副査	准教授	坪内 直人
審査担当者	副査	客員教授	野口 秀典
	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

Solar Energy-Driven Photothermal Catalytic CO₂ Hydrogenation over Nanometals/Oxides Catalysts

（ナノ金属/酸化物触媒を用いた光誘起熱触媒反応による二酸化炭素の水素化に関する研究）

近年、二酸化炭素を有用な化学物質に変換する材料技術の研究開発が関心を集めている。Cu などのナノ金属触媒は、その特有なプラズモン共鳴効果により有望な光誘起熱触媒材料として二酸化炭素を水素化できるが、水素化反応の効率、安定性、生成物の選択性の向上および詳細な反応メカニズムの解明がなお課題となっている。本論文中で申請者は、Cu や Ru をベースとしたナノ金属/酸化物複合触媒材料の設計・制御を通じ、太陽光エネルギーのみを利用した低温・常圧での効率的かつ安定した二酸化炭素の水素化反応の実現を目指している。また、ナノ金属における光誘起熱効果とホットキャリアを介した反応物の光誘起活性化、金属/サポート間相互作用が反応活性・選択性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5章で構成されている。

第1章では、光誘起熱触媒反応による二酸化炭素変換に関する一般的な背景と原理、二酸化炭素からのメタン化、メタノール合成など様々な水素化反応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 プラズモニックナノ金属触媒に基づく高効率な光誘起 Reverse Water Gas Shift 反応 (RWGS) の実現を目的に研究している。高温反応での触媒粒子の凝集による失活を抑えるため、Ga および Cu 含有 Ce 基金属有機構造体を直接熱分解することにより高分散な Ga-Cu/CeO₂ 触媒の合成を試みている。一連の組成を制御した Ga-Cu/CeO₂ 触媒を用いて擬似太陽光の照射下における RWGS 反応を実施したところ、Cu と Ga の比率が約 2:1 の触媒において従来報告を大きく凌ぐ活性および 100 % の CO 選択性を得ることに成功している。In situ DRIFTS 分光法等を駆使した詳細なメカニズム研究から、Cu の優れた太陽光吸収およびホットキャリアの小分子に対する活性化作用に加え、Ga の添加が Cu と CeO₂ 間相互作用の促進、触媒表面での CO₂ の吸着、ギ酸中間体の形成・分解を経て CO の生成において協奏的な作用を果たしていることを明らかにしている。

第3章では、光誘起 RWGS 反応において優れた安定性を有する触媒材料の開発を目的に研究している。LDH 前駆体からまず Cu/MgO-Al₂O₃ 触媒を合成し、さらに還元強い金属酸化物 ZrO₂ を添加することにより、高温反応における安定性の高い触媒の構築を試みている。得られた触媒を用い、光誘起 RWGS 反応を実施したところ、12 時間の反応を経過しても、CO の収率が 93 %以上に留まっていることが明らかとなっている。詳細なメカニズム研究から、金属酸化物 ZrO₂ の添加が Cu ナノ粒子の構造を安定させ、活性な Cu の凝集を防いだ結果、反応プロセス中に触媒の活性部位が維持され、触媒の安定性が大幅に向上したと結論している。

第4章では、CO よりも付加価値の高いメタノールの合成に高活性な触媒の開発に挑戦している。従来知られている In₂O₃ 触媒に Ru ナノ粒子を担持し、その表面・界面構造を制御することによって、太陽光のみを利用した常圧での効率的なメタノール合成を試みている。興味深いことに、In₂O₃ のみを用いた場合に比べ、Ru を担持した触媒ではメタノールの生成活性が 50 倍にも向上し、これまでの文献報告を大きく凌ぐ 280.4 μmol g⁻¹ h⁻¹ という高い活性が得られている。種々実験計測および理論計算から、Ru の優れた光熱変換効果とホットキャリアによる反応物質の活性化に加え、Ru/In₂O₃ 間の相互作用による酸素欠損の形成がメタノール合成に重要な中間体の生成および水素化を促進し、これらの協奏作用によって高活性が実現したと結論している。

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、ナノ金属/酸化物触媒の構築と表面・界面構造制御を通じ、常圧での光誘起熱触媒反応による二酸化炭素の水素化に関する研究を系統的に行い、太陽光エネルギーのみを利用した RWGS 反応による CO 生成およびメタノールの合成に成功した。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、金属/サポート間相互作用が反応プロセスに及ぼす影響など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、二酸化炭素の水素化反応に限らず、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。