



Title	Investigation on Dynamics of Hydrogen Spillover and Catalytic Applications
Author(s)	俊, 和希
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/101651">https://hdl.handle.net/11094/101651</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名 ( 俊和希 )	
論文題名	Investigation on Dynamics of Hydrogen Spillover and Catalytic Applications (水素スピルオーバーのダイナミクス追究と触媒応用)
論文内容の要旨	
<p>水素スピルオーバーは固体材料におけるプロトン(<math>H^+</math>)と電子(<math>e^-</math>)の共拡散現象とされている。近年、触媒反応や還元反応の促進、水素貯蔵能の向上における水素スピルオーバーの関与が多数報告されており、その機能は触媒科学領域のみならず様々な学術領域で注目を集めている。一方で、本現象は動的挙動に関する知見が根本的に欠落しており、その制御が困難である。即ち、水素スピルオーバーの包括的挙動の解明により、水素エネルギーを基盤とした分野において数多の新規応用技術の開発が見込める。本論文では、種々の固体材料における水素スピルオーバーのダイナミクスを系統的に追究し、さらにその発現が駆動する特異還元反応場を革新的触媒の設計へと応用した。</p> <p>第1章では、水素エネルギーの現状および水素スピルオーバーの基本的な発現原理について概説した。加えて触媒作用、水素貯蔵材料、その他の機能性材料の性能に対する、水素スピルオーバーの寄与について最新の研究動向を交え紹介した。さらに非平衡合金ナノ粒子の諸特性と水素スピルオーバーを利用した簡易合成法について、その触媒作用とともに詳述した。また、水素スピルオーバーの動的挙動を追究した過去の研究事例を概論し、本現象を基盤とした応用技術の確立に向けた現状の課題を提起した。最後に、本論文の目的および各章の概要を記した。</p> <p>第2章では、優れた水素スピルオーバー特性を示す3種の還元性酸化物 (<math>TiO_2</math>, <math>CeO_2</math>, <math>WO_3</math>) の水素スピルオーバー経路を追究した。<math>H_2</math>-TPRおよび<math>in situ</math> XAFS測定から、水素スピルオーバーが誘発する特異還元場により <math>Ru^{3+}</math> と <math>Ni^{2+}</math> の同時還元が <math>TiO_2</math> と <math>CeO_2</math> 上で特異的に発現し、高活性な非平衡 <math>RuNi</math> 合金ナノ粒子が形成していることが分かった。DFT計算より、<math>TiO_2</math> と <math>CeO_2</math> の表面では低い活性化障壁で原子状水素が拡散可能であるのに対し、<math>WO_3</math> 表面では水素が拡散しにくいことが明らかとなった。同位体を用いた系統的なキャラクタリゼーションにより、スピルオーバー水素は <math>TiO_2</math> と <math>CeO_2</math> の酸化物表面へ、<math>WO_3</math> を担体として用いた場合は酸化物のバルク領域へと優先的に拡散することが示された。</p> <p>第3章では、空気焼成を施した酸化グラフェン (air-GO) に特異的な水素スピルオーバー経路が生成することを見出した。air-GOの基底面内にはエーテル基を含む炭素欠陥が豊富に形成した。このair-GO上では酸化グラフェン (GO) や Ar熱処理を施した酸化グラフェン (Ar-GO) と比較して、最も低温かつ高密度で水素スピルオーバーの発現を可能にした。DFT計算より、air-GOに存在するエーテル基間でのみ原子状水素が低活性化障壁で移動可能であることが示された。これら三種の酸化グラフェン上に共担持された <math>Ru^{3+}</math> および <math>Ni^{2+}</math> の水素還元挙動を <math>H_2</math>-TPRにて観察したところ、air-GO上でのみ水素スピルオーバーによる <math>Ru^{3+}</math> と <math>Ni^{2+}</math> の同時還元が発現していることを確認した。この <math>RuNi/air-GO</math> 上では非平衡 <math>RuNi</math> 合金ナノ粒子が形成しており、アンモニアボランからの水素生成反応において既存の Ru触媒より高活性を示した。</p> <p>第4章では、Alをドープした非還元性酸化物の <math>MgO</math> (Al-MgO) が特異的に <math>H^+</math> と <math>e^-</math> の共拡散を可能にすることを見出した。構造に関するキャラクタリゼーションより、Al-MgOはカチオン空孔と不飽和酸素の二つの特異サイトを有していることが明らかとなった。<math>H_2</math>-D<sub>2</sub>雰囲気下における熱重量測定より、Al-MgOは <math>MgO</math> や他の還元性金属酸化物と比較して3倍以上優れた <math>H^+</math> 貯蔵量を示した。速度論解析より、Al-MgO中のカチオン空孔と不飽和酸素が結晶内部への特異スピルオーバー経路を形成していることが明らかとなった。<math>In situ</math> UV-visおよびDFT計算より Al-MgOは非還元性酸化物であるにも関わらず <math>e^-</math> が <math>H^+</math> と共に拡散し、特異的に水素スピルオーバーが発現していることが分かった。さらに、Al-MgO上をスピルオーバーする水素は <math>CO_2</math> 水素化反応における Ni の触媒性能を 4.6 倍向上させた。</p> <p>第5章では、4種類の金属酸化物 (<math>MgO</math>, <math>TiO_2</math>, <math>CeO_2</math>, <math>WO_3</math>) における水素スピルオーバーの動的および還元挙動を追究した。<math>TiO_2</math> および <math>WO_3</math> 上に担持された <math>Zn^{2+}</math> は Pt 共存下で特異的に低温還元された。<math>In situ</math> XAFS-DRIFT測定で <math>H^+</math> と <math>e^-</math> の拡散挙動と <math>Zn^{2+}</math> の還元挙動を同時観察したところ、<math>MgO</math> では <math>H^+</math> 拡散が開始する温度域と <math>Zn^{2+}</math> 還元が開始する温度域に相関は見られなかった。一方、<math>TiO_2</math> および <math>CeO_2</math> 上では水素スピルオーバー由来の <math>e^-</math> 拡散が開始する温度域と <math>Zn^{2+}</math> が還元し始める温度域が一致した。さらに、<math>CeO_2</math> では粒子同士の焼結が発現する温度域で <math>Zn^{2+}</math> の還元が進行した。以上より、水素スピルオーバーの還元駆動力を担う重要因子は担体の <math>e^-</math> 拡散特性であることが示された。</p> <p>第6章では論文の総括を行った。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 ( 俊和希 )	
	(職) 氏名
	主査 教授 山下 弘巳
論文審査担当者	副査 教授 吉矢 真人
	副査 教授 土谷 博昭
	副査 准教授 森 浩亮

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、種々の固体材料上における水素スピルオーバーの動的及び還元挙動について系統的な評価を行い、本現象の未解明な機構について追究を行っている。加えて、水素スピルオーバーの発現が触媒特性に与える影響やそのメカニズムについても評価を行っている。

本論文は以下のように要約される。

- (1)  $\text{TiO}_2$  と  $\text{CeO}_2$  上に担持した  $\text{Ru}^{3+}$  と  $\text{Ni}^{2+}$  を水素昇温雰囲気下で還元することで、 $\text{Ru}$  と  $\text{Ni}$  からなる非平衡固溶体合金ナノ粒子の合成に成功している。また、水素スピルオーバーの発現温度やその経路を、同位体を用いた速度論解析によって評価する方法を報告している。さらに、本手法を駆使することで、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{CeO}_2$  では酸化物表面へと、 $\text{WO}_3$  では酸化物内部へと優先的に原子状水素がスピルオーバーすることを明らかにしている。
- (2) 酸化グラフェンにおける水素スピルオーバー経路を評価している。空気焼成により酸化グラフェン中の炭素欠陥周辺に形成するエーテル基が低温での水素スピルオーバー駆動を可能にすることを見出している。また、本材料上で発現する水素スピルオーバーを利用して  $\text{Ru}$  と  $\text{Ni}$  からなる非平衡固溶体合金ナノ粒子の合成に成功している。さらに、本合金ナノ粒子の形成過程やその局所構造、触媒特性を系統的に評価している。
- (3) 非還元性金属酸化物の  $\text{MgO}$  に適量の  $\text{Al}$  を添加した  $\text{Al}-\text{MgO}$  の水素スピルオーバー特性を評価している。本材料は既存の金属酸化物よりも 3 倍以上の  $\text{H}^+$  貯蔵量を有するだけでなく、 $\text{e}^-$  拡散の発現をも許容することを報告している。系統的な速度論解析と理論計算により、 $\text{H}^+$  と  $\text{e}^-$  の拡散経路を明らかにしている。さらに本材料で発現する水素スピルオーバーが  $\text{Ni}$  触媒に作用することで、 $\text{CO}_2$  水素化反応が著しく促進されることを見出している。
- (4)  $\text{H}_2\text{-TPR}$  と *in situ* XAFS-DRIFT 測定を組み合わせることで、4 種の金属酸化物粒子間で発現する水素スピルオーバーの動的および還元挙動を評価している。 $\text{MgO}$  で拡散する水素種は  $\text{H}^+$  であることを報告している。 $\text{TiO}_2$  と  $\text{WO}_3$  では酸化物粒子間における  $\text{H}^+$  と  $\text{e}^-$  の拡散が低温で発現することを見出している。 $\text{CeO}_2$  では酸化物粒子間における  $\text{H}^+$  と  $\text{e}^-$  の拡散が高温で発現することを報告している。さらに、これらの結果を解析することで水素スピルオーバーの還元駆動力が  $\text{H}^+$  ではなく  $\text{e}^-$  の拡散によって誘発されることを明らかにしている。

以上のように、本論文では様々な材料における水素スピルオーバーのダイナミクスを追究し、その拡散経路や還元駆動力の起源を明らかにしている。さらに、水素スピルオーバーを利用してすることで高活性な非平衡合金ナノ粒子触媒の合成だけでなく、既存  $\text{Ni}$  触媒の高活性化にも成功しており、学術的意義は大きい。これらの成果は、材料科学分野や触媒科学分野の基礎・応用面に大きく貢献する内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。