The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Design and Applications of Molybdenum-based Plasmonic Catalysts
Author(s)	尹, 海波
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/73562
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　尹　海波 /Haibo Yin　）	
論文題名	Design and Applications of Molybdenum-based Plasmonic Catalysts (モリブデンを主成分としたプラズモン触媒の設計と応用)

論文内容の要旨

Localized surface plasmon resonances (LSPR) is the phenomenon described as the collective oscillation of valence electrons for establishing a resonance between the photons and surface electrons of nanoparticles, driven by the electromagnetic field of incident light. Since the discovery of LSPR, a new regime has been opened in plasmonic field.

Chapter I summarized general introduction and some recent works in designing of plasmonic photocatalysts and their applications, focusing attention on three interrelated examples of (1) hydrogen molybdenum bronzes (H_xMoO_{3-y}), (2) hydrogen tungsten bronzes (H_xWO_{3-y}), and (3) oxygen vacancy doped molybdenum tungsten oxide ($Mo_xW_{1-x}O_{3-y}$). The purpose of this thesis and the outline of this thesis were included in this chapter.

In chapter II, a well-crystallized, high-surface-area plasmonic MoO_{3-x} was synthesized by combining evaporation induced self-assembly (EISA) process and the following hydrogen reduction in certain temperature. We demonstrated that such plasmonic nanocrystal with a large surface area could be used as a highly efficient catalyst that dramatically enhanced the dehydrogenation activity from ammonia borane (NH_3BH_3; AB) under visible light irradiation compared to the traditional MoO_{3-x}.

In chapter III, a well-crystallized plasmonic $Mo_xW_{1-x}O_{3-y}$ hybrid was obtained by a non-aqueous method. The LSPR absorption intensity of $Mo_xW_{1-x}O_{3-y}$ was significantly higher than that of monometallic MoO_{3-x}, WO_{3-x} due to the presence of crystal vacancies. It was also demonstrated that such plasmonic $Mo_xW_{1-x}O_{3-y}$ could be used as a highly efficient catalyst that dramatically enhanced the dehydrogenation activity from AB under visible light irradiation.

In chapter IV, a plasmonic Pd/$Mo_xW_{1-x}O_{3-y}$ hybrid, Pd nanoparticles (NPs) anchored on a plasmonic $Mo_xW_{1-x}O_{3-y}$ support, was developed by a solution-processed impregnation-reduction method. Such a Pd/$Mo_xW_{1-x}O_{3-y}$ hybrid displayed dramatic plasmon-enhanced photocatalytic performance in the dehydrogenation of ammonia borane (NH_3BH_3) solution under visible light irradiation.

In chapter V, Ru NPs supported on hydrogen molybdenum bronzes (Ru/H_xMoO_{3-y}), which was prepared via a facial H-spillover route, was developed for the reduction of toxic *p*-nitrophenol (PNP) into useful *p*-aminophenol (PAP). Under visible light irradiation, Ru/H_xMoO_{3-y} hybrid displayed superior catalytic activity in the photocatalytic reduction of PNP relative to dark condition due to LSPR effect of H_xMoO_{3-y}.

In chapter VI, bimetallic RuPd NPs anchored on hydrogen molybdenum bronzes (RuPd/H_xMoO_{3-y}) was developed by a simple impregnation method, followed by H_2 reduction method. Photocatalytic activity of Ru/H_xMoO_{3-y} hybrid for the reduction of PNP to PAP under visible light irradiation could be dramatically improved by alloying with Pd atoms owing to the synergetic effect between H_xMoO_{3-y} and RuPd alloy NPs.

In chapter VII, bimetallic PdCu/H_xMoO_{3-y} catalyst was developed for efficient CO_2 reduction to CO in water under solar light. Plasmonic PdCu/H_xMoO_{3-y} achieved high selectively of 100% for CO from CO_2 photoreduction.

Chapter VIII is the general conclusion of this thesis. A short perspective on the challenges and new directions in the development of highly active Mo-based plasmonic catalysts is also proposed.

This thesis shed light on the design and development of highly active Mo-based plasmonic materials for achieving high catalytic activity in various chemical reactions under visible light irradiation.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　尹　海波 / Haibo Yin　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	山下　弘巳
	副 査	教授	藤本　愼司
	副 査	教授	関野　徹

論文審査の結果の要旨

本論文ではモリブデン（Mo）を主成分とした酸化物が発現する表面プラズモン共鳴(SPR)を活かした新しい光触媒の設計、合成を行うとともに、触媒の詳細なキャラクタリゼーションと種々の有用な触媒反応への応用を行っている。

本論文は以下のように要約される。

（１）ソルボサーマル合成法や貴金属(Pd, Ru)粒子上での水素スピルオーバーを利用することにより、酸素欠損型モリブデン酸化物(MoO_{3-x})を合成する手法を開発している。このような酸素欠損型モリブデン酸化物は表面プラズモン共鳴(SPR)を発現し、可視から近赤外領域の光に対し強い光吸収を示すことを明らかにしている。

（２）有機テンプレートを利用した蒸発誘起自己組織化プロセスにより、高表面積を有する酸素欠損型モリブデン酸化物を合成する手法を開発している。高表面積を有する酸素欠損型モリブデン酸化物(MoO_{3-x})は、可視光照射下でのアンモニアボラン(NH_3BH_3)からの水素生成反応において従来の MoO_{3-x} と比較して優れた触媒活性を示すことを見出している。

（３）酸素欠損型モリブデン酸化物にタングステン(W)をドープすることにより重度に酸素欠陥が導入された複合酸化物($Mo_xW_{1-x}O_{3-y}$)を合成する手法を開発している。このような複合酸化物($Mo_xW_{1-x}O_{3-y}$)も SPR 効果を発現し、可視から近赤外領域の光に対し単一組成の MoO_{3-x} や WO_{3-x} に比べ強い光吸収を示すことを明らかにしている。また、触媒としてアンモニアボランからの水素生成反応に用いた場合、MoO_{3-x} や WO_{3-x} と比較して可視光照射下で優れた触媒活性を示すことを見出している。

（４）酸素欠損型モリブデン酸化物(H_xMoO_{3-y})に担持した Ru ナノ粒子および RuPd ナノ粒子触媒が、水中に含まれる *p*-ニトロフェノールの還元反応に可視光照射下で高い活性を示すことを見出している。化学汚染物質の一つである *p*-ニトロフェノールの無害化は環境化学分野において重要であり、H_xMoO_{3-y} の SPR 効果を利用してこの反応を促進する光触媒材料の設計を行っている。

（５）酸素欠損型モリブデン酸化物(H_xMoO_{3-y})に担持した PdCu ナノ粒子触媒が、CO_2 の還元反応に可視光照射下で高い活性を示すことを見出している。地球温暖化の原因物質とされる CO_2 の還元反応はグリーンケミストリーの観点から重要であり、H_xMoO_{3-y} の SPR 効果を利用してこの反応を駆動可能な光触媒材料の設計を行っている。

以上のように、本論文は Mo を主成分とした酸化物が発現する表面プラズモン共鳴(SPR)を活かした新しい触媒設計と触媒反応への応用を行っており、材料科学・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。