



Title	Design of Carbon-Based Yolk-Shell Catalysts for CO <sub>2</sub> Hydrogenation to Formate
Author(s)	Yang, Guoxiang
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/85381">https://hdl.handle.net/11094/85381</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">大阪大学の博士論文について</a>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

## Abstract of Thesis

Name (YANG GUOXIANG)

Title

Design of Carbon-Based Yolk-Shell Catalysts  
for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Formate(CO<sub>2</sub> 水素化によるギ酸合成を目的とした中空カーボン触媒の開発)

## Abstract of Thesis

To realize a low-carbon society, it is necessary to build a system that enables sustainable energy supply while controlling carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions. To realize this, a method of synthesizing formic acid/formate by catalytically reacting CO<sub>2</sub> with hydrogen (H<sub>2</sub>) and storing, transporting, and utilizing H<sub>2</sub> energy as a medium is promising. Hollow carbon structures are attracting attention due to their ease of control and electronic properties, and those containing a metal catalyst are being actively studied for application in catalysis as nanoreactors. Such a yolk-shell structured catalyst exhibits reactant concentration effect, confinement effect, and metal stabilizing effect, therefore exhibits excellent catalytic performance. In this thesis, various yolk-shell structures which show excellent catalytic properties for CO<sub>2</sub> hydrogenation to formate were synthesized by utilizing characteristics of hollow carbon.

In Chapter I, the advantages of a yolk-shell structured catalyst based on hollow carbon and its applications were introduced. After mentioning the chemical reaction and thermodynamics of formic acid/formate synthesis from CO<sub>2</sub>, the development examples of catalysts and their problems so far were described. In addition, the purpose of this thesis and the outline of each chapter were described.

In Chapter II, a yolk-shell catalyst encapsulating polymer having an amino group (polyethyleneimine) and PdAg alloy nanoparticles (NPs) having an average diameter of 2.8 nm in a mesoporous hollow carbon sphere (MHCS) was synthesized. It was found that the catalyst exhibits high catalytic activity and stability for CO<sub>2</sub> hydrogenation to formate. The excellent performance was due to the effect of suppressing the aggregation of alloy NPs during the reaction due to the restricted space of MHCS and the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of aminopolymer.

In Chapter III, a yolk-shell catalyst containing PdCu alloy NPs in MHCS was synthesized and applied to formate synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. As a result of density functional theory (DFT) calculation, the step of nucleophilic attack on HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> adsorbed on Cu atom by the H atom dissociated on the Pd atom on PdCu<sub>2</sub> (111) surface was promoted compared to those on the Pd (111) surface. It was considered that this is due to the electron transfer from Cu to Pd in the PdCu alloy.

In Chapter IV, a ternary hybrid heterogeneous catalyst, involving mononuclear Ru complex, N, P-containing porous organic polymers (POPs), and MHCS (Ru<sup>3+</sup>-POPs@MHCS) was synthesized for CO<sub>2</sub> hydrogenation to formate. Based on comprehensive structural analyses, it was demonstrated that Ru<sup>3+</sup>-POPs were successfully immobilized within MHCS. Excellent catalytic performance was due to the 1) dispersibility of Ru active species due to high surface area and pore volume of MHCS and 2) the high CO<sub>2</sub> adsorption capacity of POPs. Such a high catalytic activity was not achieved for catalysts without POPs or catalysts without hollow carbon structures.

In Chapter V, to improve CO<sub>2</sub> adsorption capacity, a nitrogen-doped microporous hollow carbon sphere (NMHCS) containing PdAg NPs was developed. Ethylenediamine was added as a nitrogen source during the synthesis of hollow carbon, and pyrolysis was performed at 500 °C to synthesize a hollow carbon material having a high nitrogen content and a porous structure. It was revealed that different thermal decomposition temperatures changed the nitrogen content, surface area, the dispersity of the encapsulated PdAg NPs, and the Pd-N coordination environment. From kinetic considerations, it was revealed that NMHCS not only improves the amount of CO<sub>2</sub> absorbed by doped nitrogen, but also promotes the CO<sub>2</sub> adsorption/insertion step and the H<sub>2</sub> dissociation step, and reduces the activation barrier, resulting in a remarkable CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction.

Finally, the overall conclusions of the present thesis were described in Chapter VI.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 ( YANG GUOXIANG )		
	(職)	氏名
論文審査担当者	主査	教授 山下 弘巳
	副査	教授 宇都宮 裕
	副査	教授 吉矢 真人
	副査	准教授 森 浩亮
	副査	准教授 萩原 泰隆

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、中空カーボンの特性を利用することで種々のYolk-shell構造体を合成し、CO<sub>2</sub>水素化によるギ酸／ギ酸塩合成反応に優れた触媒特性を示す触媒群を創製している。本論文は以下のように要約される。

- (1) メソポーラス球状中空カーボン(MHCS)にアミノ基を有するポリマー(ポリエチレンイミン)と平均直径2.8 nmのPdAg合金ナノ粒子を内包した触媒を合成している。開発した触媒は、CO<sub>2</sub>水素化によるギ酸塩合成反応において高い触媒活性と安定性を示し、比較的温和な反応温度(100 °C)で既存触媒を凌駕する触媒性能を示すことを見出し、その優れた触媒性能は、MHCSの制限空間による反応中の合金ナノ粒子の凝集抑制効果と、アミノポリマーのCO<sub>2</sub>吸着能にあると推察している。
- (2) メソポーラス球状中空カーボン(MHCS)内にPdCu合金ナノ粒子を内包した触媒を合成し、CO<sub>2</sub>水素化によるギ酸塩合成反応へと応用している。Pd/Cuモル比率の最適化の結果、Pd/Cuモル比が2:14の場合に最も高い触媒活性が発現することを見出している。走査型透過電子顕微鏡およびX線吸収微細構造分析により、Pd原子がCu粒子上に孤立して存在することを明らかにしている。また、密度汎関数理論(DFT)計算を用いて、PdCu<sub>2</sub>(111)表面とPd(111)表面における反応素過程の違いについて考察し、PdCu合金ナノ粒子ではCuからPdへの電子移動に起因するシナジー効果によりCO<sub>2</sub>水素化反応が著しく促進されることを見出している。
- (3) メソポーラス球状中空カーボン(MHCS)内にN, P含有有機ポリマー(POPs)および、これに配位した単核Ru種を内包した三元ハイブリッド触媒を合成し、CO<sub>2</sub>水素化によるギ酸塩合成反応に応用している。組成比を最適化した触媒は、120 °C, 4.0 MPaという反応条件で、24時間での触媒回転数が1200を超える触媒活性を示す。POPsポリマーを含まない触媒や中空カーボンに内包されていない触媒ではこのような高い活性は発現せず、優れた触媒性能は、MHCSの高い表面積と細孔容積によるRu活性種の分散性と安定性の向上、POPsポリマーの高いCO<sub>2</sub>吸着能によるものと推察している。
- (4) 窒素をドープしたマイクロポーラス球状中空カーボン(NMHCS)を合成し、これにPdAgナノ粒子を内包した触媒を開発している。中空カーボン合成中に窒素源としてエチレンジアミンを添加し、500 °Cで熱分解することにより、高い窒素含有量と多孔質構造を兼ね備えた中空カーボン材料が合成できることを見出している。開発した触媒は、100 °C, 2.0 MPaという反応条件で、24時間での触媒回転数が2750を超える優れた触媒活性を示す。熱分解温度により、窒素含有量や表面積、PdAgナノ粒子の分散度、およびPd-N配位環境が変化することを明らかにしている。また、速度論的考察より、中空カーボンへの窒素ドープはCO<sub>2</sub>吸着量を向上させるだけでなく、CO<sub>2</sub>吸着・挿入ステップとH<sub>2</sub>解離ステップを促進し、反応の活性化障壁を低減することによりCO<sub>2</sub>水素化反応が著しく促進するものと推察している。

以上のように、本論文では中空カーボンの有する閉じ込め効果、反応物吸着・濃縮効果、および内包物安定化効果などを利用し、CO<sub>2</sub>水素化によるギ酸／ギ酸塩合成に有効な一連の触媒群を創製することに成功している。触媒性能評価や様々な分光分析技術を駆使することで、中空空間内部で起こる反応のメカニズムと中空空間のもたらす効果を明らかにしており、学術的意義は大きい。また、CO<sub>2</sub>水素化によるギ酸／ギ酸塩合成反応はCO<sub>2</sub>の有効利用および水素をエネルギー源とする持続可能な社会の構築にも貢献し得るものであり、本論文は触媒分野、材料工学分野、エネルギー分野の基礎、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。