

Title	Development of Defective Molybdenum Oxide Catalysts for Photothermal CO ₂ Hydrogenation
Author(s)	Ge, Hao
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/89614
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (葛 浩)

Title

Development of Defective Molybdenum Oxide Catalysts for Photothermal CO₂ Hydrogenation
(光熱CO₂水素化反応に向けた欠損型モリブデン酸化物触媒の開発)

In order to achieve a carbon-neutral society, there is an urgent requirement to develop energy-efficient catalytic technologies to convert carbon dioxide (CO₂) into useful compounds. The exploitation of unused industrial waste heat and inexhaustible solar energy is important for the construction of energy-efficient catalytic reactions that help to achieve carbon neutrality. Defective molybdenum oxides (H_xMoO_{3-y}) have oxygen vacancies as sites for CO₂ reduction and surface plasmon resonance in the visible light region. Based on these two synergistic effects, H_xMoO_{3-y} has the potential to achieve CO₂ reduction under mild reaction conditions with visible light irradiation. In this paper, H_xMoO_{3-y} with a high concentration of surface oxygen vacancies and strong plasmonic absorption in the visible light region were synthesized through particle shape control and heterovalent ion doping strategies and applied to CO₂ hydrogenation under mild reaction conditions. The CO₂ hydrogenation reaction was promoted by visible light irradiation of the catalyst, and the reaction enhancement mechanism through surface plasmon resonance was elucidated.

In Chapter I, the basic principles and conventional research methods for the conversion of CO₂ into high-value-added chemicals by three photocatalytic materials: photocatalysts, photothermal catalysts, and plasmonic catalysts are presented. In particular, defective molybdenum oxides with unique chemical properties, such as oxygen vacancies and surface plasmon resonance, are investigated, as well as applications for CO₂ reduction reactions based on their chemical properties, their challenges and ways to enhance their functionality. The objectives of the thesis and an overview of the chapters are also proposed.

In Chapter II, Pt/H_xMoO_{3-y} catalysts were synthesized by using four different morphologies (bulk, belt, sheet, and rod) of MoO₃, immobilizing Pt on them and subjecting them to hydrogen reduction. Among the catalysts examined, Pt/H_xMoO_{3-y} (sheet) with a thickness of a few tens of nanometres had the highest number of surface oxygen vacancies, strong LSPR absorption, and the best CO production rate under dark and visible light irradiation conditions at 140 °C. Furthermore, the catalytic activity and LSPR absorption was stably maintained due to the reversible redox reaction and regeneration of oxygen vacancies in the H_xMoO_{3-y}, which has been confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

In Chapter III, Ru/H_xMoO_{3-y} catalysts were synthesized by immobilizing Ru on nanosheet α-MoO₃ and the following H₂ reduction process. Ru/H_xMoO_{3-y} showed excellent methane production rate and high selectivity in CO₂ hydrogenation under Vis-NIR light illumination, as well as a considerable light enhancement effect compared to dark conditions. Comprehensive analysis showed that the prepared Ru/H_xMoO_{3-y} has a significant number of oxygen vacancies on its surface that facilitate the chemisorption and deoxygenation of CO₂. Furthermore, the charge transfer of hot electrons generated by visible light irradiation and the increase in catalyst surface temperature effectively promoted the CO₂ hydrogenation reaction.

In Chapter IV, Pt nanoparticles were immobilized on Mo-doped WO₃ and subjected to a hydrogen spillover process to develop Pt/H_xMoWO_y catalysts with abundant oxygen vacancies and strong LSPR absorption in a wide near-infrared region. The Pt/H_xMoWO_y catalyst displayed excellent photo-induced electron transfer and photothermal conversion efficiencies under Vis-NIR light irradiation and excellent CO production rates in CO₂ hydrogenation even under mild reaction conditions of 140 °C. Based on the combined analysis it was deduced that oxygen vacancies in the bridging positions formed in the Mo-O-W bond activate CO₂, while Pt nanoparticles activate H₂. Based on this, it was demonstrated that the CO₂ hydrogenation reaction occurs through their cooperation (the so-called reverse Mars-van Krevelen mechanism through oxygen vacancies in the lattice).

In Chapter V, A summary of this thesis.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (葛 浩)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	山下 弘巳
	副 査	教授	関野 徹
	副 査	教授	吉矢 真人
	副 査	准教授	栗原 泰隆

論文審査の結果の要旨

本論文では、粒子形状制御や異種元素ドーピングなどの手法により、表面酸素欠陥濃度が高く、可視光領域に強い表面プラズモン共鳴 (SPR) 吸収を持つ欠損型モリブデン酸化物 (H_xMoO_{3-y}) を合成し、温和な反応条件での二酸化炭素 (CO_2) 水素化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) 粒子形状の異なる 4 つの MoO_3 (バルク状、ベルト状、シート状、ロッド状) を合成し、それらに Pt を固定化し水素還元することにより Pt/H_xMoO_{3-y} 触媒を合成している。数十 nm の厚みを持つシート状の Pt/H_xMoO_{3-y} は、検討した触媒の中で表面露出酸素欠陥数が最も多く、強い SPR 由来光吸収を有し、140 °C という温和な条件での CO_2 水素化反応 (逆水性ガスシフト反応) において暗所下および可視光照射下で最も高い CO 生成速度を示している。さらに、 H_xMoO_{3-y} 構造中の酸素欠陥が可逆的に消費・再生されることで、触媒活性と SPR 由来光吸収が持続されることを、X 線光電子分光法により確認している。
- 2) シート状 $\alpha-MoO_3$ に Ru を固定化し、水素スピルオーバープロセスを経ることにより Ru/H_xMoO_{3-y} 触媒を合成している。 Ru/H_xMoO_{3-y} は、可視～近赤外光照射下での CO_2 水素化反応において優れたメタン生成速度と高いメタン収率を示し、暗所下と比較して大きな光向上効果を示す。分光分析および吸着測定から、調製した Ru/H_xMoO_{3-y} は CO_2 の化学吸着・脱酸素反応を促進する酸素欠陥を表面に多く有していることを明らかにしている。さらに、可視光照射により生じるホットエレクトロンの電荷移動と触媒表面温度の上昇により、 CO_2 水素化反応が効果的に促進されることを明らかにしている。
- 3) Mo をドーピングした酸化タングステン (WO_3) に Pt ナノ粒子を固定し、水素スピルオーバープロセスを経ることにより、豊富な酸素欠陥と近赤外光域に強い SPR 由来光吸収を示す Pt/H_xMoWO_3 触媒を開発している。 Pt/H_xMoWO_3 触媒は 800 nm 付近の近赤外光に応答する SPR 吸収と優れた光誘起電子移動効率および光熱変換効率を示し、 CO_2 水素化反応 (逆水性ガスシフト反応) において 140 °C という温和な反応条件でも優れた CO 生成速度を示す。また、分光分析および吸着測定から、Mo-O-W 結合に形成される架橋位置の酸素欠陥が CO_2 を活性化、Pt ナノ粒子が H_2 を活性化し、これらの協働作用 (いわゆる格子酸素欠陥を介する逆 Mars-van Krevelen 機構) により CO_2 水素化反応が進行することを明らかにしている。

以上のように、本論文では、粒子形状制御や異種元素ドーピングなどの手法により、表面酸素欠陥濃度が高く、可視光領域に強い SPR 光吸収を持つ欠損型モリブデン酸化物を合成し、温和な反応条件での CO_2 水素化反応への応用を行っている。また、触媒への可視光照射により CO_2 水素化反応の促進を図るとともに、SPR を介する反応促進機構の解明を行っている。これらの成果は地球温暖化の原因物質とされる CO_2 を省エネルギーで変換するための触媒技術開発に大きく寄与する内容であり、学術的意義は大きい。これらは、材料工学、エネルギー変換分野や触媒分野の基礎、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。