



Title	Development of Hollow Carbon-Based Catalysts for Efficient Electrochemical CO ₂ Reduction
Author(s)	李, 开宁
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/98777
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

Abstract of Thesis

Name (LI KAINING)	
Title	Development of Hollow Carbon-Based Catalysts for Efficient Electrochemical CO ₂ Reduction (効率的な電気化学的CO ₂ 還元を目的とした中空炭素基盤触媒の開発)
<p>The dramatic increase in atmospheric CO₂ concentration due to the excessive consumption of fossil fuels has significantly contributed to global warming and abnormal climate change. Electrocatalytic CO₂ reduction (eCO₂RR) to produce value-added chemicals and fuels provides a promising solution for achieving carbon neutrality. However, this technology still suffers from the lack of efficient electrocatalysts. Hollow-structured carbon (HSC) is extremely attractive for being used as a platform to construct high-performance electrocatalysts, given the rich adjustability of space-confinement structure, abundant exposed active sites, and excellent conductivity. In this thesis, three HSC-based catalysts are elaborately constructed for highly efficient and selective eCO₂RR. Their performance enhancement mechanisms and the link between structure and activity are elucidated.</p> <p>In Chapter I, the fundamental aspects of electrochemical CO₂ conversion are first introduced, with a focus on the reaction procedure and crucial influence factors (e.g., electrolyzer and electrolyte). Then, typical synthetic methods of HSC, including the hard template method, soft template method, and self-template strategy, are provided, followed by a discussion on the state-of-the-art modification strategies for HSC, such as nonmetal doping, metal single atom anchoring, metal nanoparticle modification, etc. Finally, the recent advancements of intriguing HSC-based materials in the field of eCO₂RR are presented.</p> <p>In Chapter II, an aminopolymer functionalized hollow carbon sphere catalyst incorporating Ag NPs (Ag-P@HCS) is developed as an active catalyst for electrochemical syngas production from CO₂. The introduction of aminopolymer results in a finely improved dispersion of Ag NPs and alters the eCO₂RR performance of Ag-P@HCS. Benefiting from the increased CO₂ adsorption capacity, improved conductivity, and promoted stabilization of the reduction intermediate product (CO₂•⁻), Ag-P@HCS achieves a 4.6-fold increase in the Faradaic efficiency of CO compared to its aminopolymer-free analogue (Ag-HCS). Furthermore, controllable syngas CO/H₂ ratios (1.09 to 2.54) can be realized over a wide potential window, potentially meeting the specific requirements of industrial production.</p> <p>In Chapter III, a hollow carbon sphere electrocatalyst with highly dispersed Co-N_x sites (Co-NHCS-x) is presented for efficient and controllable syngas electrosynthesis from CO₂. The obtained Co-NHCS-400 sample demonstrates a high syngas production rate with a stable CO/H₂ ratio (≈1:2) across a wide operating potential range (-0.6 V to -1.1 V vs. RHE), exhibiting potential for being used in downstream industrial processes (e.g., methanol synthesis and Fischer-Tropsch reaction). Significantly, the findings reveal that the variation in synthesis temperature can finely tune the coordination microenvironment of Co-N_x in the Co-NHCS-x catalyst system, which further influences the adsorption behaviors of the CO molecule and hydrogen atom, enabling the precise control of CO and H₂ proportions in the product gas.</p> <p>In Chapter IV, a novel poly(ethyleneimine) (PEI)-assisted strategy is proposed to synthesize a hollow carbon nanocomposite with a single-site Ni-modified carbon shell and confined Ni nanoparticles (NPs) (Ni@NHCS). The branched PEI with rich amine groups serves as a mediator to manipulate the highly dispersed growth of Ni NPs within the carbon matrix and as a nitrogen source for constructing active Ni-N_x sites with high accessibility. The combination of these features endows Ni@NHCS with decent eCO₂RR performance. As a result, Ni@NHCS catalyzes the reduction of CO₂ to CO with high Faradaic efficiency and current density, outperforming its PEI-free analogue. Apart from the excellent activity and selectivity, long-term stability can also be achieved over Ni@NHCS due to the structural integrity associated with the shell confinement effect.</p> <p>In Chapter V, the thesis ends with comprehensive conclusions and perspectives that help the development of practical HSC-based catalysts for eCO₂RR.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (LI KAINING)		
	(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 土谷 博昭
	副 査	准教授 栗原 泰隆

論文審査の結果の要旨

本論文では、効率的かつ選択的な電気化学的CO₂還元を実現するために、アミノポリマー修飾、原子状金属修飾、マルチサイズ金属修飾などの高度な修飾手法を用いて3種類の中空炭素を基盤とした電極触媒を開発するとともに、これらの触媒の性能向上メカニズムや、構造と触媒活性との関係を包括的に調査している。論文の主な内容は以下の通りである。

- 1) CO₂から電気化学的に合成ガス(CO+H₂)を製造するための電極触媒として、銀ナノ粒子を組み込んだアミノポリマー修飾中空炭素(Ag-P@HCS)を作製している。アミノポリマーの導入により、銀ナノ粒子の分散性が向上するとともに、触媒のCO₂吸着能が向上、電荷移動抵抗が減少するなどの効果が得られ、その結果、Ag-P@HCSのCOに対するファラデー効率は、アミノポリマーを含まない触媒(Ag-HCS)と比較して4.6倍増加することを見出している。また、アミノポリマーの量を変化させることで、発生するガス中のCO/H₂比が制御可能であることを見出すとともに、その触媒性能の違いについて考察している。
- 2) 高分散な窒素配位原子状Co種(Co-N_x)を有する中空炭素電極触媒(Co-NHCS-x)を開発し、高電流密度でも100%に近いファラデー効率で合成ガスが得られることを見出している。-0.6 V から-1.1 V(vs. RHE)の広い電位範囲にわたって、発生するガス中のCO/H₂比は約1:2を維持し、フィッシャー・トロプシュ合成に適した合成ガスの製造など、産業応用の可能性も示している。また、一連の実験およびDFT計算から、触媒調製時の熱分解温度がCo-N_xの配位環境に大きく影響し、これがCOとH原子の吸着挙動に影響することで、合成ガス組成の精密制御が可能になることを明らかにしている。
- 3) ポリエチレンイミン(PEI)を利用する新規合成法により、原子状Ni種とNiナノ粒子(Ni@NHCS)を有する中空炭素電極触媒を開発している。PEIに含まれる豊富なアミン基の配位作用により、中空炭素内でのNi種の分散性の制御が可能であることを見出している。開発した電極触媒は、炭素構造中に原子状に分散した窒素配位Ni種(Ni-N_x)と中空炭素に内包されたNiナノ粒子を含有しており、これら異なるNi種の相乗効果により、高いファラデー効率と電流密度でCO₂からCOへの選択的還元が促進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、CO₂電解還元により高付加価値化学品を製造するための3種類の中空炭素を基盤とした電極触媒を開発している。アミノポリマー修飾、原子状金属修飾、マルチサイズ金属修飾を含む、中空炭素を基盤とした触媒設計指針とその合成法は、高性能なCO₂電極触媒の開発に貢献し得るものである。また、本論文で得られたCO₂電解用電極触媒の開発とその触媒メカニズムに関する知見は、CO₂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。