

氏名	おう よう 王 陽
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	富理工博甲第 164 号
学位授与年月日	令和元年 9 月 27 日
専攻名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第 3 条第 3 項該当
学位論文題目	<b>Catalysts for Hydrogen Production by Water Splitting and Carbon Dioxide Hydrogenation Reaction to Aromatics</b> (水の分解による水素製造用触媒および二酸化炭素の水 素化から芳香族の合成反応用触媒)
論文審査委員 (委員長)	阿部 孝之 椿 範立 米山 嘉治

# 学位論文の要旨

学位論文題目

Catalysts for Hydrogen Production by Water Splitting and Carbon Dioxide Hydrogenation Reaction to Aromatics

(水の分解による水素製造用触媒および二酸化炭素の水素化から芳香族の合成反応用触媒)

ナノ新機能物質科学 専攻

氏名 王阳 (Yang Wang)

The excessive carbon emissions have brought a huge burden to the environment. CO<sub>2</sub>, as a greenhouse gas, is the major cause of some environmental concerns such as global warming, ocean acidification, climate change, etc. The effective transformation of CO<sub>2</sub> to target chemicals not only reduces the carbon emissions but also provides an alternative pathway for the synthesis of value-added chemicals, leading to a sustainable human society. Accordingly, various CO<sub>2</sub> conversion strategies, including electrochemical, photochemical, and thermochemical methods, have been proposed in the past decades. Among all of the methods, thermochemical CO<sub>2</sub> hydrogenation has attracted great attention because of its high efficiency, controllable selectivity, and tremendous potential for large-scale utilization. However, different from the syngas (CO + H<sub>2</sub>) produced by the gasification of coal and biomass, CO<sub>2</sub> emitted from the plant and vehicles has no H<sub>2</sub>. The supply of cheap H<sub>2</sub> has become a bottleneck hampering the further development of CO<sub>2</sub> hydrogenation technology. The exploration of an effective H<sub>2</sub> evolution method without carbon emissions during the process can well meet the

demand of CO<sub>2</sub> conversion by hydrogenation. Water electrolysis splitting is a clean and recyclable process for H<sub>2</sub> production. It would be a promising way of reducing carbon emissions, if H<sub>2</sub> used for CO<sub>2</sub> converting was supplied by electrocatalysis water splitting. Therefore, two kinds of advanced electrocatalysts for water splitting were developed in this thesis. Furthermore, the effective transformation of CO<sub>2</sub> to value-added aromatics was also realized over a bifunctional catalyst with precise regulation of acidity.

In chapter 1, a novel bimetallic metal carbide (Ni<sub>3</sub>ZnC<sub>0.7</sub>) was proposed for overall water splitting. As a result of the cation modulating effect and unique nanostructure, Ni<sub>3</sub>ZnC<sub>0.7</sub> exhibited excellent catalytic activities both in hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER). The bifunctional catalyst, Ni<sub>3</sub>ZnC<sub>0.7</sub>, can drive overall water splitting through a symmetric double electrode at a current density of 10 mA cm<sup>-2</sup> with only 1.65 mV, and also shows excellent stability without obvious degradation after 24 h of operation, which makes it a promising noble metal free electrocatalyst.

In chapter 2, highly dispersed molybdenum carbide (Mo<sub>2</sub>C) nanoparticles were anchored on the two-dimensional graphene substrate with nitrogen and phosphorous co-doping (Mo<sub>2</sub>C-N,P-rGO). This unique nanostructure can be attributed to the ingenious fabrication strategy, during which phytic acid was employed as cross-linker to bridge the polyethyleneimine (PEI) modified graphene oxide (PEI-GO) and Mo ions through electrostatic adsorption and coordination bonding. Benefiting from the high accessibility of the active sites and heteroatoms doping (N and P) derived fast charge transfer property, Mo<sub>2</sub>C-N,P-rGO exhibited excellent HER performance both in basic and acid mediums. Furthermore, the Mo<sub>2</sub>C nanoparticles were encapsulated by a few carbon layers, which is

beneficial for the prevention of corrosion of Mo<sub>2</sub>C nanoparticles during the catalytic process. Therefore, Mo<sub>2</sub>C-N,P-rGO possesses long-term stability without obvious activity degradation after 20 h of operation.

In Chapter 3, the direct conversion of CO<sub>2</sub> to value-added aromatics, especially *para*-xylene (PX), was realized over a bifunctional catalyst Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zn-ZSM-5@SiO<sub>2</sub>. The precise regulation of the acidity of zeolite by Zn doping or SiO<sub>2</sub> encapsulation play an important role for PX selectivity. SiO<sub>2</sub> encapsulation can erase the acid sites on the external surface of H-ZSM-5, where the undesirable alkylation and isomerization reactions usually occurred. Zn doping can increase the amount of Lewis acid sites at the expense of Brønsted acid sites, which is beneficial for the dehydrogenation and cyclization of intermediates, thereby increasing the driving force in the tandem process. An interesting CO<sub>2</sub>-assisted effect was also clarified by a series of control experiments.

In brief, a sustainable H<sub>2</sub> production strategy was developed by electrocatalysis water splitting. Two metal carbides Ni<sub>3</sub>ZnC<sub>0.7</sub> and Mo<sub>2</sub>C with unique nanostructures and precise tailored electronic properties can drive the HER reaction at low overpotential. This sustainable H<sub>2</sub> evolution way can accelerate the development of the CO<sub>2</sub> transformation by hydrogenation technology, especially for the oriented conversion of CO<sub>2</sub> into value-added chemicals.

## 【論文審査結果の要旨】(王 陽)

当学位審査委員会は本論文を詳細に審査し、かつ論文審査会を令和1年8月22日公開で開催し、その発表と質疑応答について審査した。その審査結果を下記のようにまとめる。

二酸化炭素削減のため、二酸化炭素を原料にして触媒を用いて有用な化学品へ転換するのは有望な解決方法である。特に二酸化炭素の水素化は多彩な化学品とエネルギー製品への転換は最も有力な合成ルートである。用いられる水素が水から製造されると、二酸化炭素の削減効果は最大である。本論文はこのシナリオを具現した触媒的な方法論に関するものである。

第一章は水の電気分解から水素を製造するニッケル系電極触媒の開発である。ニッケルと亜鉛を同時に含有するMOFs(Metal-Organic Frameworks)を触媒前駆体として熱分解し、得られたニッケルと亜鉛の炭化物である  $\text{Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}$  触媒は優れた電気化学性能を有し、水分解から水素と酸素の生産性能を大幅に向上した。 $10\text{mA}/\text{cm}^2$  と  $1.65\text{mV}$  という温和の反応条件でも水の完全分解を実現でき、24時間の連続反応をしても触媒の失活が無かった。各種分光解析の結果、亜鉛イオンの配置によって電極内部のニッケル原子  $\text{Ni}^0$  と二価のニッケルイオン  $\text{Ni}^{+2}$  がバランスよく維持されたことが安定した電極触媒の高活性の原因であることは判明した。

第二章は水の電気分解から水素を製造するモリブデン系電極触媒の開発である。窒素とリンを同時に含有する還元されたグラフィン酸化物(rGO)に有機アミンおよび有機酸をリンカーとして用い、モリブデンイオンを結合してから高温焼成によって  $\text{Mo}_2\text{C-N,P-rGO}$  電極触媒を調製した。得られたナノシート構造を有する触媒は優れた電気化学性能を有し、水分解から水素と酸素の生産性能を大幅に向上した。酸性あるいは塩基性溶液中において  $95\text{mV}$  もしくは  $71\text{mV}$  の過電圧でも  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  という温和の反応条件で水の完全分解を実現でき、20時間の連続反応をしても触媒の失活が無かった。各種分光解析の結果、ナノ炭素シートに固定された窒素とリンがモリブデン炭化物の電気化学性能を強化したことが安定した電極触媒の高活性の原因であることは判明した。

第三章において、水素と二酸化炭素から一段で付加価値の高いパラキシレンの合成を世界初めて成功した。高温型メタノール合成触媒である  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (クロム酸化物) 触媒を確立し、更に亜鉛イオンに交換された  $\text{Zn/ZSM-5}$  ゼオライト触媒コアに、メソ体シリカ膜で覆う  $\text{Zn/ZSM-5@SiO}_2$  カプセル触媒を調製した。この  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  触媒と  $\text{Zn/ZSM-5@SiO}_2$  触媒からなるハイブリッド触媒を用いて、水素と二酸化炭素から一段で付加価値の高いパラキシレンの合成を世界初めて成功した。各種分光手法を用いて、反応メカニズムを解明した。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  触媒において、高温でもメタノールが生成し、隣接する  $\text{Zn/ZSM-5@SiO}_2$  触媒トンネル内部へ拡散し、ベンゼンなどになった。トンネル内部の局限効果を受け、ベンゼンと二分子メタノールは更にパラキシレンになった。生成したパラキシレンはカプセル触媒へ脱出後、

**Zn/ZSM-5** ゼオライトの外表面にある酸点によって異性体であるメタキシレンおよびオルトキシレンへ変換するのは避けられない副反応であったが、ここでは外表面にある酸点が酸性のないシリカメソポア膜によって被覆され、メタキシレンおよびオルトキシレンへの副反応ルートが抑制され、極めて高いパラキシレン選択率を実現できた。

上記の内容は国際学術専門誌に原著論文3報として掲載された。

当審査委員会は以上を総合的に判断した結果、審査論文は、有機反応、無機化学合成、触媒調製、ナノ科学諸分野において、学術的価値のある知見を与えていると判断し、博士の学位論文として十分な価値を有し、博士の学位を授与するに値する論文であると判定した。