

Rational Design of Cu-based Catalysts and Synthetic Systems for Carbon Dioxide Electroreduction

孫, 明旭

<https://hdl.handle.net/2324/7157291>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (理学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名	Mingxu Sun			
論 文 名	Rational Design of Cu-based Catalysts and Synthetic Systems for Carbon Dioxide Electroreduction (電気化学的二氧化碳還元のための銅触媒と合成システムの合理的な設計)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	山内美穂
	副 査	九州大学	教授	酒井 健
	副 査	九州大学	教授	徳永 信

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

地球規模の気候変動の脅威が深刻化する中、CO₂排出量の削減と持続可能な資源利用の実現が緊急の優先事項となっている。そのため、Sun 氏が博士研究の課題とした電気化学的 CO₂ 還元反応 (CO₂RR) を促進する電極と反応システムについての研究は、環境問題の改善に必要な技術を構築するための基礎研究であると考えられる。

Sun 氏は、はじめに、Cu 電極表上での CO₂RR における OH 基の機能解明を行った。これまで、銅水酸化物を原料として作製された銅電極(OH/Cu)は、CO₂RR において優れた性能を示すことが報告されている。しかしながら、Cu 表面での水酸化物(OH)の役割については依然として議論の余地があり、OH/Cu 上で現れる選択性向上の機構は完全には理解されていない。そこで、Sun 氏は、異なる量の OH 基で被覆された 3 つの電極 (Cu 箔 (少量)、M-OH/Cu (中程度)、L-OH/Cu (大量)) を準備した。また、Cu 表面の OH 量を電気化学的手法によって評価する方法を確立し、L-OH/Cu 上の OH 量は M-OH/Cu 上よりも多いことを定量的に示した。さらに、作製した電極の CO₂RR 特性調べると、Cu 箔は、平均 67% のファラデー効率 (FE) を示し、高い CH₄ 選択性をもつことが明らかとなった。一方、M-OH/Cu は炭素数 2 以上 (C₂₊) の化合物を高い選択性 (FE=71%) で生成し、L-OH/Cu は、M-OH/Cu よりも低い C₂₊ FE=54% を示すが、C₂₊ と CH₄ の生成物量の比は 355 よりも高くなり、表面 OH に依存して Cu 電極上の生成物選択性が変化することを初めて実験的に明らかにした。Sun 氏は、I²CNER の Staykov 教授との共同研究を行い、量子化学計算の結果からも、OH 被覆率が Cu 表面の仕事関数と反応中間体の形成の反応エネルギーを変化させることがその起源であることを示した。

次に、Sun 氏は CO₂RR の活性向上のために、新規のガス拡散層 (GDL) をデザインした。これまでの CO₂RR に関するほとんどの実験はアルカリ性条件下で実施されてきたが、電極寿命と CO₂RR 収率を改善するためには、酸性条件で反応を行うことが望ましいと考えられる。そこで、Sun 氏は、極薄でマクロ細孔を有し、さらには超撥水性を備えた新しい Cu 性の GDL (Cu-GDL) を新たに作製した。走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、接触角 (CA) 測定などの特性評価技術により、Cu-GDL は多孔構造を有し、超疎水性特性を示すことを明らかにした。さらに、Cu-GDL を使って CO₂RR 特性を調べると、酸性 (pH=1) であっても、高効率で C₂₊ 化合物が生成されることを明らかにした (部分電流密度-1.6 A cm⁻²、C₂₊ FE=87%)。このように、Sun 氏は CO₂RR に高い活性を示す新規の GDL の作製に成功した。

さらに、上記の研究成果によって達成された電極技術を Cu 表面で起こる CO₂RR 中間体の観測

に応用した。従来のその場分光では、**CO₂RR** 中間体として **CO** あるいはその誘導体のみが観測されるのみであったため、炭素数2 (**C₂**) の化合物は2つの **CO** の結合を経由して生成すると考えられてきた。他方、**Sun** 氏が、高活性 **Cu-GDL** をその場ラマン測定に応用すると、電流密度に依存するさまざまな中間体が観測された。さらに、**Sun** 氏は広島大学の石元教授らとの共同研究を実施し、観測結果と量子化学計算結果を比較することで、**CH₂** と **CO** の非対称な結合により **C₂** の化合物が生成することを明らかにした。この成果は、**C₂** 化合物の生成過程を実験的に観測し、さらに反応機構を明らかにした世界で初めての成功例と言える。

以上のように、**Sun** 氏は、**Cu** 電極表面における **CO₂RR** の生成物選択の制御因子の解明を行うとともに、**CO₂RR** 活性を大幅に向上させる新たな電極構造体の構築にも成功した。さらに、これまでに誰も成し得なかった **CO₂RR** における **C₂+**化合物の生成機構の解明にも成功している。これらの成果は、触媒化学、表面化学および電気化学における重要な基礎的研究成果であるため、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認められる。