



Title	Multiscale Simulation of the Impact of Impurity Oxygen on Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide
Author(s)	名木田, 海都
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/101718
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

論文内容の要旨

氏名 (名木田海都)	
論文題名	Multiscale Simulation of the Impact of Impurity Oxygen on Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide (電気化学的な二酸化炭素還元に混入酸素が与える影響に関するマルチスケールシミュレーション)
論文内容の要旨	
<p>持続可能な社会のモデルとして注目される炭素循環型社会を構築するために、二酸化炭素(CO_2)の資源化技術が不可欠である。特に、再生可能エネルギー由来電力を利用したCO_2電解(CO_2RR)は、銅(Cu)系触媒を利用することで高付加価値生成物を高速かつ高選択的に得ることができるとして期待されている。この技術を社会実装する場合、大気中から収集したCO_2ガスを利用する必要がある。しかし、こうして得られたCO_2ガスには不純物が含まれる可能性が高い。特に、酸素(O_2)は大気中に多量に存在し、CO_2よりも反応性が高いため、CO_2RRに大きな影響を与える可能性が高い。これまでの実験的研究では、O_2がCO_2RRに対する選択性を向上させる場合と、低下させる場合の両方が報告されている。こうした背景を踏まえ、本研究では、計算化学的アプローチに基づき、Cu触媒表面における混入O_2のミクロな影響を取り入れたマクロな電解槽シミュレーションモデル(マルチスケールシミュレーションモデル)を構築し、CO_2RRに対するO_2の理論的な影響を評価した。</p> <p>まず、第一原理計算によりCu触媒表面におけるCO_2RRの進行に必要な活性化エネルギーが、O_2還元反応の中間体である酸素原子吸着体が存在する表面において低下することを示した。次に、有限要素法を用いて電解槽シミュレーションモデルを構築し、平面電極と多孔質電極の場合における電極近傍の物質分布および輸送解析を行った。これらの成果を元に、電解槽スケールの電極反応にCu触媒表面スケールにおけるO_2の効果を取り入れた、マルチスケールシミュレーションモデルを構築した。このモデルを用いてO_2存在下でのCO_2RRを解析し、混入O_2がCO_2RRの反応選択性や活性に与える影響を理論的に明らかにした。</p> <p>以上の結果を元に、CO_2RRを社会実装する際に求められる電解システムの構築指針を提示する。また、本研究で得られたシミュレーションモデルはO_2の影響に限らず、他の不純物による影響の解析や、CO_2RR以外の電解反応にも応用が可能な基盤技術であり、今後の実用化に向けた課題解決と技術的発展に貢献する。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (名木田海都)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主査 教授	中西 周次
	副査 教授	福井 賢一
	副査 教授	平井 隆之
	副査 教授	森川 良忠 (工学研究科)
	副査 准教授	神谷 和秀

論文審査の結果の要旨

炭素循環型社会の実現を目指す上で二酸化炭素 (CO_2) の還元的な資源化技術は不可欠である。特に、再生可能エネルギー由来の電力を利用した CO_2 の電解還元 (CO_2 電解) は常温・常圧で高エネルギー変換効率を達成可能であることから関心を集めてきた。しかし、従来の研究では、高純度 (>99.99%) の CO_2 が主に使用されており、実ガスへの混入成分、特に大気中に高濃度に含まれる酸素 (O_2) の影響はその重要性にも関わらず十分に理解されていない。電極触媒上での競合的な O_2 還元反応による活性変化や、電解液中の物質濃度分布等を実験的に解析することが困難であることがその要因となっている。このような背景を踏まえ、本学位論文では、 CO_2 電解に対する混入 O_2 の影響を定量的に検討するための理論計算の枠組みの構築についてまとめられている。取り組んでいた。を完成させた。

CO_2 電解の研究動向と展望について概説された第一章に続き、第二章では第一原理計算を用いて Cu 金属触媒表面に存在する O_2 還元中間体が CO_2 電解に与える効果が検証されている。特に、 CO_2 電解の律速段階として知られる一酸化炭素 (CO) 中間体の水素化反応に対する活性化エネルギーの変化を評価し、Cu(100) 表面上において酸素原子が存在する場合、CO の水素化反応による CH₀ 吸着種形成の活性化エネルギーが大きく変動することを明らかにしている。これは O_2 が混入した条件において CO_2 電解還元の選択性が変調されることを示している。

つづく第三章では、電流値の向上に必須である実効電極面の大きな多孔質電極の利用について調べられている。多孔質電極を利用した場合には、大電流条件での OH⁻ の高速生成、および多孔質内での物質拡散抑制によって、 CO_2 電解特性の決定因子の一つである局所 pH が大きく変調される。本章では、まず、 CO_2 電解の副反応である水素発生反応に着目し、多孔質電極内部および近傍での局所 pH を定量的に把握するためのマクロスケールモデルを構築している。本モデルの構築により、従来型の板状電極を利用した場合と多孔質電極の場合の本質的な違いについての議論が可能となった。特に、多孔質電極内部での局所 pH の空間分布が pH 7 をまたぐ前後で大きく変化することが見出された。これは水素発生反応に限らず、電気化学的な CO_2 還元反応系へも適用可能な知見である。

以上の結果を踏まえ、第四章では、 O_2 による触媒反応活性の変化が、マクロな電解リアクタレベルでの CO_2 電解特性に与える影響が調べられている。より具体的には、第二章で得られた触媒表面での活性評価の結果を、第三章で作成したマクロスケールモデルに組みこむことで、 CO_2 電解のマルチスケールシミュレーションモデルを構築した。このモデルを用い、供給ガス中の O_2 濃度を変えてシミュレーションを行うことで、混入 O_2 が CO_2 電解活性を変化させるメカニズムを示した。重要なことに、本研究で得られたマルチスケールモデルは、 O_2 に限らず他の混入不純物の影響評価にも適用可能である。

第五章では、以上の結果を元に、社会実装を見据えた際に課題となる混入ガス成分の CO_2 電解特性に対する影響を定量予測するマルチスケール統合モデルの将来性と今後の課題について述べられている。

このように、 CO_2 電解における混入 O_2 の影響をマルチスケールで評価するためのシミュレーションモデルの基本的枠組みが構築された。これは、高効率な CO_2 電解系の設計に向けた重要な基礎的・応用的知見であり、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。