OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Suppression of Competitive Hydrogen Evolution Reaction during Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide
Author(s)	Wu, Yuxin
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/85422
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name (WU YUXIN)	
Title	Studies on Suppression of Competitive Hydrogen Evolution Reaction during Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide (二酸化炭素の電気化学還元における競合的水素発生反応の抑制に関する研究)

Abstract of Thesis

[Purpose]

The electrochemical CO2 reduction reaction (CO_2RR) has been regarded as a promising method to solve the excessive emission, because a high rate of CO_2 conversion is expected even at ambient temperature and pressure. There are two major approaches to suppress the competitive HER; (1) appropriate design of CO_2 and/or H^+ transport pathways, and (2) synthesis of catalysts with selective activity toward CO_2RR. In this paper, we focused on the two methods carrying much effort to increase the CO_2 reduction efficiency under broader environment.

[Methods/Results]

We introduced the gas diffusion electrode on CO_2 reduction field with a broader application range, which is beneficial for considering secondary uses of the CO_2RR products and confirmed the activity of CO_2RR in acidic condition with a pH = 2 electrolyte using Ni-CTF as catalyst.

Next, we decorated Sn atoms with varied ratio, which is a kind of inert metal atom, in Cu nanoparticles via a simple wet-chemical method. Physical and theoretical characterization revealed that Sn atoms preferentially locate at the low-coordinated sites when Sn in low contents (below than 1.5%). Compared with the pristine Cu catalyst, the Sn-modified Cu exhibited suppression of the hydrogen evolution and acceleration of CO evolution. After Sn atomic modification, the catalysts showed lower activity both for the hydrogen evolution and CO_2 reduction via the first principle calculation target the adsorption strength of reaction intermediates. As a result, the activity of coordinatively-saturated Cu site, which show favorable CO_2 reduction activity, was emphasized.

We successfully deposited porous Cu and Zn layer directed on GDE surface via adding different surfactant in the electrolyte and applying pulse current. The electrodeposited samples showed much higher current density compared with the dip coating samples. We also optimized the concentration of added surfactant and the program of pulse current method to modulate specific crystal facet with favorable activity toward CO_2RR compared with HER. The direct electrodeposition method is benefit to regulation of structure and fabrication of large electrode, which show much potential in scale-up industrial application.

[Conclusion]

we focused on the suppression of hydrogen evolution during CO_2 electrolysis process, and found several effective strategies, including changing the CO_2 transfer media from liquid to gas phase by introducing gas diffusion electrode, controllably preparing specific catalysts with suppression of HER-active sites or increment of favorable CO_2 reduction active sites, which expand the vision of the CO_2 reduction in practical application.

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　WU YUXIN　）			
	（職）		氏　　名
論文審査担当者	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	准教授	神谷　和秀

論文審査の結果の要旨

近年、地球環境保全の観点から、人類が排出するCO_2を有価物質へと資源化する技術が大きな関心を集めている。種々のCO_2資源化技術の中でも、電気化学的なCO_2還元反応（CO_2RR）は、常温常圧で高い変換率が期待できることから注目されている。しかし、一般に、水素発生反応（HER）が常に副反応として並行して進行し、これがCO_2資源化効率の向上を妨げる一つの大きな要因となっている。競合するHERを抑制するためには，(1)CO_2やH^+の輸送経路を適切に設計すること，(2)CO_2RRに対して選択的な活性を持つ触媒を合成すること，の2つのアプローチが考えられる。本研究では、こうしたアプローチに基づきつつ、より広範な条件下でのCO_2還元効率を向上させることが目的として掲げられている。学位論文においては、電気化学的なCO_2RRの重要性について説明し、本論文研究の位置付けが述べられている。その上で、以下の研究成果について論述している。

本研究では、まず、Niを添加した共有結合型トリアジンフレームワーク（Ni-CTF）を触媒としたCO_2RRについて検討している。Ni-CTFは、中性電解質において90%以上のファラデー効率（FE）でCO_2から一酸化炭素（CO）への変換を実現する効率的な電極触媒として知られていたが、本研究では、ガス拡散電極（GDE）にNi-CTFを担持させることで、HERが競合的に進行しやすい酸性電解質においても、FEが60％に達することが明らかにされた。一方、通常の浸漬型プレート電極を用いた場合、同じpHの電解液中でFEはわずか1.2%であった。これらの結果は、高速でCO_2RRが進行している間のGDE周辺の局所的なpH上昇が、酸性電解液中においてCO_2RRのFEの増加をもたらす要因となったことを示している。一般に、酸性溶液の利用は電極や電解槽の材料選択の幅を大きく広げる。酸性溶液中のCO_2RRが実現可能であることを示した本研究は、今後の実用に向けての重要な知見である。

次に、触媒の表面修飾により競合HERを抑制する方策についての検討が成されている。対象として炭化水素生成能が高いことが知られている銅触媒を用い、HER不活性なSn原子で低配位の銅サイトに対する表面装飾が施された。その結果、Snの含有量が1.5%以下の場合，Sn原子は低配位サイトに優先的に配置され、HERの抑制とCO生成効率の向上が導かれることが確認された。反応中間体の吸着強度についての第一原理計算によって上記の仮説の合理性も示されている。さらにHER抑制能の高いGDEの開発を念頭に、電析法によるGDE上への直接的な触媒層の形成についても報告されている。

以上の結果から、本研究においては、電気化学的なCO_2RRにおける競合HERを抑制する新しい方策が明らかにされている。これは、低炭素社会実現の一つの重要技術である電気化学CO2RR技術の向上に繋がる重要な基礎的知見であり、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。