



Title	Study on Electrochemical Upgrading Reactions of Gaseous Substrates at High-Current Density
Author(s)	加藤, 慎太郎
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/96101">https://hdl.handle.net/11094/96101</a>
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、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>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 ( 加藤 慎太郎 )	
論文題名	Study on Electrochemical Upgrading Reactions of Gaseous Substrates at High-Current Density (ガス状基質の高電流密度での電気化学アップグレーディングに関する研究)
論文内容の要旨	

再生可能エネルギー由来の電力を用いた高付加価値物質の電気化学的合成は、酸化還元剤や可燃性溶媒を用いないクリーンなフィードストック製造法として大きな注目を集めている。反応基質を電解質に溶存させる従来型の電気化学反応系においては、基質の溶解度および物質拡散に大きな制約がかかるため、高い電流密度を達成することが困難になる。この問題を克服するアプローチとして、ガス拡散電極を用いて反応基質をガス状のまま反応界面に供給する方法が挙げられる。ガス状基質の直接電解は触媒(固)／電解質(液)／ガス状基質(気)の三相界面において進行する。つまり、電流密度および反応選択性を共に高めるためには、電極触媒反応と三相界面での物質移動の両方を精密に設計する必要がある。このような背景を元に、本研究では、触媒合成および反応界面構築の両観点からガス状基質の高電流密度電解に取り組んだ。

まず、難水溶性炭化水素の飽和蒸気を三相界面に供給し、それを直接電解することで高電流密度化を実現する新しい反応系の開発を目指した。Ru単原子触媒を担持したガス拡散電極にエチルベンゼンの飽和蒸気を供給したところ、その酸化生成物であるアセトフェノンが電解質中に生成していることが確認された。蒸気電解系でのアセトフェノンの生成速度は、従来の溶存基質を用いた二相界面での電解系と比較して40倍以上も高速化されることが明らかになった。この結果は、炭化水素蒸気の直接電解が反応の高電流密度化にとって有効な手段であることを示している。次に、高電流密度でガス状CO<sub>2</sub>を選択的に還元することを目的に、単一金属原子触媒(Metal-doped single-atom catalysts: M-SACs)を第一原理予測に基づき開発した。その結果、各金属種においてM-SACs上での反応中間体の吸着エネルギーとCO<sub>2</sub>電解活性はよく対応し、触媒の表面反応性が高電流密度でのガス状CO<sub>2</sub>電解においても重要であることが示された。

以上の結果を元に、ガス状基質の電気化学アップグレーディング系の設計指針を提示する。さらに、本研究を通して得られた知見を元に、ガス状基質の電気化学アップグレーディングの実用化へ向けた今後の重点課題と発展可能性について述べている。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 加藤 慎太郎 )	
	(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

電気化学反応による高付加価値物質の合成は、常温常圧で進行することから、オンサイトオンデマンド型の原料・燃料の製法として、その発展が期待されている。電解反応の高電流密度化を実現するアプローチとして、ガス拡散電極(GDE)を用いて基質をガス状のまま反応界面に供給する方法が挙げられる。しかし、ガス状基質の電解反応は触媒(固)／電解質(液)／ガス状基質(気)から成る複雑な三相界面で進行する。この複雑な反応界面で電解反応の効率を高めるためには、基質、触媒、電極、電解セルなどの複数の要素をそれぞれ設計・開発し、電極での表面反応性と物質移動の両方を同時に向上させる必要がある。

本研究ではガス状基質の直接電解反応をこれらの各種要素に分けて多角的に分析・設計することで、その高効率化に向けた指針を提供することを目的としている。学位論文においては、ガス状基質の電解反応に関する動向と展望について説明し、本論文研究の位置付けについて述べている。その上で、以下の研究成果について論述している。

第二章では、難水溶性有機化合物を揮発させ、それをGDEに供給することにより、炭化水素の部分酸化反応における電流密度が大幅に増加することが実証された。本研究は水溶液系電解質を使用してガス状炭化水素を直接電解した初めての報告である。この手法を活用することで、GDEを使用した電解反応で扱える基質の範囲が大幅に拡張すると期待される。

第三章では、単一原子触媒 (Metal-doped single-atom catalysts: M-SACs) を使用した高速かつ高電流密度でのガス状CO<sub>2</sub>の電解還元反応が検討された。第一原理計算により、反応中間体の吸着エネルギーが体系的に評価され、CO生成にはNi、HCOOH生成にはSnがそれぞれ最適であると予測された。実際にNiおよびSnを担持したSACを合成し、ガス状CO<sub>2</sub>の電解触媒として使用した結果、150 mA/cm<sup>2</sup>を超える高い電流密度でそれぞれの生成物が高選択的に生成することが確認された。本研究により、触媒表面の分子レベルの設計が反応系の全体性能に大きく影響を与えること、そしてM-SACがガス状基質の電解反応において基盤となる電極触媒材料であることが示された。

第四章では、固体高分子型電解セル (MEA) を使用したガス状CO<sub>2</sub>の電解反応の作動原理に関する検討が行われた。本章では特に、MEA型CO<sub>2</sub>電解系におけるアルカリカチオンの役割とその必要量に焦点を当て、CO<sub>2</sub>還元活性との関連性について系統的に評価された。その結果、触媒表面近くに存在するアルカリカチオンがC-C結合の生成を促進することが明らかにされた。さらに、カソード表面のアルカリカチオンの量を適切に制御することで、従来の電解系と比較して高電流密度を維持しつつ電解耐久性を向上させることができることが可能であることが実証された。本研究により、実用的なCO<sub>2</sub>電解系の最適な運転条件を設計する上の重要な指針が示された。

以上の結果から、本研究においては、ガス状基質の電解反応を各要素に分けて検討することで、高活性化に向けたそれぞれの設計指針が明確に示されている。これらはガス状基質の高電流密度電解の実用化に繋がる重要な基礎的および応用的知見であり、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。