



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | Study of Photoelectrochemical CO <sub>2</sub> Reduction by Designing Novel Metal Cathodes and Semiconductor Photoanodes with Functional Nanostructure [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s)           | 李, 牧                                                                                                                                                                                                                     |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                                                                                                                    |
| Degree Name         | 博士(理学)                                                                                                                                                                                                                   |
| Dissertation Number | 甲第12377号                                                                                                                                                                                                                 |
| Issue Date          | 2016-06-30                                                                                                                                                                                                               |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/62453">https://hdl.handle.net/2115/62453</a>                                                                                                                                        |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/">https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/</a>                                                                                                |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                                                                                          |
| File Information    | Li_Mu_review.pdf, 審査の要旨                                                                                                                                                                                                  |



## 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏 名 李 牧

|       |     |         |       |
|-------|-----|---------|-------|
|       | 主 査 | 教 授     | 村越 敬  |
|       | 副 査 | 客 員 教 授 | 葉 金花  |
|       | 副 査 | 教 授     | 増田 隆夫 |
| 審査担当者 | 副 査 | 教 授     | 武田 定  |
|       | 副 査 | 教 授     | 加藤 昌子 |
|       | 副 査 | 客員准教授   | 野口 秀典 |

## 学 位 論 文 題 名

### Study of Photoelectrochemical CO<sub>2</sub> Reduction by Designing Novel Metal Cathodes and Semiconductor Photoanodes with Functional Nanostructure

（新規ナノ構造電極の構築および CO<sub>2</sub> の光電気化学還元に関する研究）

近年、地球温暖化問題への対策として、二酸化炭素を有用な物質に変換し、再利用できる技術の開発が強く求められている。光電気化学手法を用いた二酸化炭素の還元は最も有望なアプローチの一つとされているが、高いオーバーポテンシャルを要するため、これまでの研究の多くは有毒なヒ素化物などの p 型半導体電極を用いたカソード半反応に関するものであり、新規電極材料の設計・開発による効率および選択性の改善が重要な課題である。本論文では、新規金属カソード電極触媒材料および光触媒アノード材料の設計・創製を通じ、高効率で高選択性を有する二酸化炭素還元用光電気化学セルの構築を目的としている。また、電極材料の組成や表・界面構造が電子構造、還元中間物の表面吸着能および反応選択性等に及ぼす影響についても明らかにしようとしている。

本論文は全 6 章で構成されている。

第 1 章では、CO<sub>2</sub> の光還元、電気化学還元、および光電気化学還元に関する原理や材料開発の現状、問題点について総括している。

第 2 章では、比較研究として、NaTaO<sub>3</sub> 半導体微粒子と H<sub>2</sub>O を用いた CO<sub>2</sub> の気相還元反応における金属助触媒等の影響について検討を行っている。その場 FT-IR や <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>O 同位体を用いた研究から、光触媒の酸化反応により発生した過酸化水素酸中間体が表面へ蓄積し、それが酸化反応の進行を阻害し、CO<sub>2</sub> の還元反応を失活させる要因であることを明らかにしている。また、電子供与体として H<sub>2</sub> を導入することで過酸化水素酸中間体の蓄積が抑えられ、還元反応の安定性向上に繋がること及び金属助触媒の担持は電荷分離および水素の活性化に有効であり、特に Ru と Pt はそれぞれ CH<sub>4</sub> および CO への選択的変換において高い活性および安定性を示すことを明らかにしている。

第3章では、高活性・高選択性を有する新規カソード電極の開発を目的に行っている。元素戦略の観点から、触媒活性金属のPdに比較的安価なCuと組み合わせた合金を設計し、さらにミセルを利用してメソポーラス合金の作製を行っている。得られたメソポーラス合金をカソード電極として用い、CO<sub>2</sub>還元を行ったところ、Pd<sub>7</sub>Cu<sub>3</sub>合金で最も高い活性が得られ、CO<sub>2</sub>からCOへの変換において、80%を超えるファラデー効率（-0.8 V vs. RHE）を実現している。この高い活性および選択性はメソポーラス構造と合金組成のシナジー効果に帰属することができる。メソポーラス合金においては、表面が特異な細孔構造となっているため、より多くの活性点を提供することができる。一方、PdはCuと合金を形成することで、電子構造および幾何学的構造が変調し、反応中間物等分子に対する吸着能も大きく影響を受けていることがDFT理論計算により明らかとしている。その結果、メソポーラス合金を創製することで、高効率かつ高選択的なCO<sub>2</sub>からCOへの変換を達成することに成功している。

第4章では、水酸化半反応を効率的に行う新規アノード電極の開発を行っている。ここでは、まず、光吸収体として一方向に並んだZnOナノワイヤを作製し、その上に、カーボンナノチューブおよびCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を複合している。カーボンナノチューブは優れた伝導性を有するため、光励起電子の移動を促進することが期待され、一方、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は水酸化反応の助触媒として、ホール移動の促進やオーバーポテンシャルの低減に繋がることが期待できる。このような多階層ナノヘテロアセンブリ構造を有する光アノードにおいては、ZnOナノワイヤのみで構成されるアノードに比較して2.7倍高い光電流密度（0.6 V Ag / AgCl）、また、340nmにおいては5.1倍も高いIPCE（52.5%）が得られている。

第5章では、上記第3章で開発したメソ多孔性のPd-Cu合金カソードと第4章で開発したZnO系ナノワイヤアレー光アノードを用い、CO<sub>2</sub>還元用電気化学セルを構築し、CO<sub>2</sub>還元反応における総合的なパフォーマンスについて詳細な検討を行っている。その結果、CO<sub>2</sub>の光電気化学還元活性は、陰極と陽極側の両方の特性に強く依存し、集積化したパフォーマンスであることが明らかとなっている。また、カソードとアノードの構造および組成を最適化させることによって、CO<sub>2</sub>からCOへの変換におけるファラデー効率が最大で75%（バイアス：-1.2V）に達すると共に、340nmで16%のIPCEが観測され、これまでの文献報告を超えるパフォーマンスが得られている。

第6章では本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上を要するに、著者は、ナノ構造を有する新規合金カソード電極材料および光触媒ハイブリッドアノード電極材料の設計および組成、構造を制御した作製を行うことにより、二酸化炭素から一酸化炭素への変換において高い効率および選択性を実現した。また、電極材料の電子構造、表面構造が還元生成物の表面吸着能及び反応選択性、活性に大きく影響することを見出した。これらの成果は、二酸化炭素還元用光電気化学セルの設計・反応機構・特性に関して重要な知見を提供し、材料科学や光電気化学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。