

審査の結果の要旨

氏名 鍾 恒 (しょう はん)

本論文は“Study of the active species and effect of CO₂ bubbling in the electrochemical reduction of CO₂ in aqueous solutions (水溶液中の二酸化炭素の電気化学還元における二酸化炭素通気の影響と化学的活性種に関する研究)”と題するものである。太陽光エネルギーの貯蔵の観点からも、地球環境保全の意味からも今後重要になる技術であるが、いまだ確立されていない二酸化炭素のリサイクルを行う際の重要な手法の一つである、水溶液中の二酸化炭素還元に対する溶液の状態が与える影響を研究したものである。すなわち、水溶液中に溶存している二酸化炭素の銅電極を用いた電気化学的な還元反応における還元原料としての溶存二酸化炭素の化学的形態の推定と、二酸化炭素還元反応に対する二酸化炭素のバブリング有無の影響、及び、電解液の種類・濃度・温度が電気化学反応に与える影響を研究した結果について英文でまとめたもので、7章より構成されている。

第1章は序論であって、太陽光エネルギー変換、貯蔵について、さらに、過去の検討事例について述べられている。その後、この研究の動機と対象、そして、本論文の構成について述べられている。

第2章は行った実験についての章であって、実験に用いたセルの構成や使用方法、電気化学的な実験手法やガス分析や全有機炭素量 (TOC) 分析の分析手法が述べられている。

第3章は、“I-V study of the electrochemical reduction of KHCO₃ and/or NaHCO₃ at elevated temperatures without CO₂ bubbling”と題し、KHCO₃及びNaHCO₃の水溶液を電解液とし、二酸化炭素バブリング無しで銅電極を還元極として場合を、電流-電圧特性を用いて解析しており、電解液の温度を20°Cから60°Cに高くすることによって、電流が増加していることを示している。

第4章は、“Study of the active species in the electrochemical reduction of KHCO₃ without CO₂ bubbling”と題し、二酸化炭素バブリング無しでKHCO₃水溶液を電解液として用いた場合に、電解液の温度や濃度変化によるガス生成物を評価・考察している。結果として、第3章で述べた温度上昇に伴う電流上昇の原因が二酸化炭素還元ではなく、水分解水素生成の増加であることを示している。また、高濃度のKHCO₃水溶液では、20°Cでは見られなかったCO, CH₄, C₂H₄の生成が40°C, 60°Cでは検出されており、かつ、低濃度のKHCO₃水溶液

を 60C にしてもこの現象は低濃度溶液では見られていないことから、 KHCO_3 の分解ガス生成反応の評価も加えて、電気化学的な二酸化炭素還元における水溶液中の原料は HCO_3^- ; CO_3^{2-} でなく、 CO_2 、すなわち、溶存二酸化炭素であることを見出している。

第 5 章は “Electrochemical reduction of CO_2 in KHCO_3 , KCl and KOH electrolytes under CO_2 bubbling” と題し、二酸化炭素バブリングを行った状態での種々の溶液における異なったバイアス下での二酸化炭素還元を評価・解析している。結果として、溶液中の水素濃度、陽イオン濃度、印加バイアス等が影響しており、pH としては中性、溶液濃度としても 0.1 mol/L 程度が望ましく、具体的には 0.1 mol/L KHCO_3 溶液を -2.1 V vs Ag/AgCl のバイアスで評価した時が最も二酸化炭素還元を行えることを見出している。

第 6 章は “Effect of CO_2 bubbling into typical aqueous solutions used for electrochemical CO_2 reduction” と題し、第 5 章で得られた結果を説明するため、水溶液中の全有機炭素量の測定を用いて評価・解析し、全有機炭素量に対する溶存二酸化炭素 (CO_2) 量の比が高いほど二酸化炭素還元の割合が水分解水素生成に比べて多くなることを示している。

第 7 章は結論であって、得られた成果を総括するとともに今後の展望が述べられている。

以上のように、本論文は水溶液中の銅電極を用いた電気化学的二酸化炭素還元を行う際の、二酸化炭素バブリングの有無や電解液の種類・濃度・温度が二酸化炭素還元にあつた影響を評価・考察し、今まで不明瞭であつた水溶液中の二酸化炭素還元の原料が溶存二酸化炭素であることを示すとともに、液中の全有機炭素濃度に対する溶存二酸化炭素濃度が二酸化炭素の還元割合を決定していることを示したもので、自然エネルギー利用、特に、二酸化炭素を電気化学的に還元して二酸化炭素リサイクルを実現させるエネルギー変換分野への貢献が少なくない。よつて、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。