

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	CO2の選択還元にも有効なCoN4Cx電極触媒の高活性化と作用機構
Title(English)	
著者(和文)	賈思遠
Author(English)	Shien Ka
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11799号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:山中 一郎,荒井 創,伊原 学,多湖 輝興,平山 雅章
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11799号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文題目

CO₂の選択還元の有効な CoN₄C_x 電極触媒の高活性化と作用機構

論文概要

温室効果ガスである CO₂ の排出量削減のために、化石エネルギーに替わって太陽光・風力などの再生可能エネルギーの利用が求められている。しかし、再生可能エネルギーは変動が大きく、貯蔵もできない。そこで、再生可能エネルギー由来の電力を用いて CO₂ を電気化学的に CO や炭化水素、アルコールに還元し、貯蔵・利用する方法が提案されている。既に同研究室の荻島、仙波が、硝酸コバルト、ポリ-4-ビニルピリジン(poly-4-vinylpyridine)とケッチェンブラックから調製した触媒前駆体を熱活性化した Co-N-C 触媒が、Nafion-H 酸性の反応場において CO₂ の気相電解還元により CO が高活性で生成することを見出している。しかし、実用化へはまだ不十分な触媒活性である。そこで、本論文では、CoN₄C_x 触媒の高活性化と活性点構造の解明を目的に研究を行った。本論文は以下の 5 章で構成される。

第 1 章「序論」

CO₂ 排出の現状および CO₂ 排出量の削減の必要性について述べた。また、CO₂ 電解還元に対する世界での技術開発の動向と山中研究室の技術開発の進展について述べ、課題を明らかにして本研究の目的を明示した。

第 2 章「Co-N-C カソード触媒による炭素担体効果」

炭素担体によって、Co-N-C 触媒が CO₂ 電解還元活性は大きく変化し、顕著な担体効果が発現することを見出した。KB に担持した 2wt% Co-P4VPy 触媒は高活性であった。Co-P4VPy/C (673 K) 触媒中で存在する Co 種は、Co 周りに N が 4 配位した CoN₄C_x 種、CoO 種と Co metal 種であることがわかった。触媒中に含まれる CoN₄C_x 種の割合が多いほど、CO₂ 還元活性が高いことが観察され、CoN₄C_x 種が CO₂ 還元活性点であると結論した。炭素担体によって P4VPy に含まれるピリジンの脱離が進行している途中であれば、CoN₄C_x 種が多く形成され、CO 生成ファラデー効率が高くなったことを明らかにした。

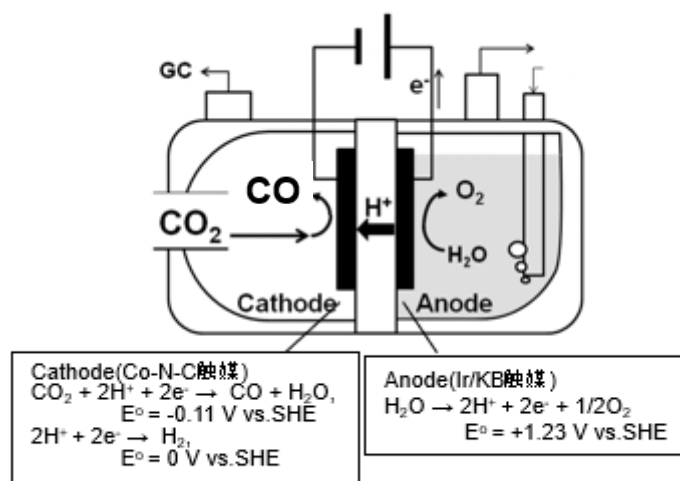


Fig.1. Diagram of electrolysis cell for CO₂ reduction.

第 3 章「CO₂ 電解還元活性に対するガス拡散層 (Gas-Diffusion-Layer) の影響」

電極触媒の支持母体となっている GDL 自体の電極触媒活性について検討した。GDL の NaOH 処理による CO₂ 電解還元活性に強い影響を与え、CO の生成速度、CO のファラデー効率は大きく変化した。GDL のキャラクタリゼーションにより、NaOH 処理により GDL 表面の PTFE コーディングの一部が除去し、GDL 表面の炭素基板が露出し、GDL 表面の溝の幅が増加した。CO₂ ガスが触媒表面

の活性部位に到達しやすくなり、CO₂還元活性が向上することが可能性があった。

第4章「KB ボールミル処理による Co-N-C カソード触媒の CO₂還元活性の最適化、触媒活性点の解明と反応機構の提案」では、KB 炭素担体の表面を改質することにより、CO₂電解還元活性を検討した。KB 炭素担体をボールミルを用いて粉碎処理(KB(bm))により、Co-N-C 触媒の CO₂電解還元活性は大幅に増加した。キャラクタリゼーションにおいて、XPS と XAFS 測定により、触媒中に含まれる Co 種のうち CoN₄C_x種の割合が多いほど、CO₂還元活性が高いことが観察され、これを根拠として CoN₄C_x種が CO₂還元活性点であると結論した。ボールミル処理条件によって、CoN₄C_x種、CoO 種と Co metal 種の割合が変化したことがわかった。回転数が高いほど、CoN₄C_x種の割合が高くなることから、CoN₄C_x種は選択的に CO₂還元の活性点を形成する可能性があることを示唆していた。硝酸洗浄により触媒に含まれる CoO 種が除去され、CoN₄C_x種の割合が増加した。Co metal 種は硝酸洗浄により除去が不可能であった。KB 自体について、XPS 測定により、KB をボールミル処理することで、KB 表面のグラファイト結晶性(C(sp²))が低くなり、アモルファス性(C(sp³))が高くなることが明らかとなり、表面の炭素欠陥性が高くなっていることがわかった。He-TPD-MS の測定から、酸素官能基であるラクトン基、カルボン酸無水物基が増加したことが明らかとなった。Co-N-C 触媒調製の際に、KB あるいは KB(bm)と担持された Co-P4VPy が熱分解しながら Co 種を形成するが、CoN₄C_x構造が生成する際に KB の欠陥や酸素官能基が関与している可能性があった。-0.2 V ~ 0.6 V の範囲での CV の測定において、KB(bm)を用いた触媒では、KB の欠陥や酸素官能基が導入され、電気二重層の静電容量の増大であり、より多くの CO₂ガスが吸着され、触媒上の CO₂吸着点(P4VPy-N、Pyridinic-N と Co-N 種)の CO₂吸着能力が向上したことが示唆された。この静電容量の付与のほかに KB 表面状態の変化により CO₂還元反応特性に影響する可能性があることを示唆していた。CO₂-TPD-MS の測定から、KB(bm)を用いた触媒の方は CO₂脱離量が最も多くなったことが確認された。また、CO₂還元反応機構において、CO₂から CO への還元は、CoN₄C_x構造上に H⁺と CO₂を吸着し、1 電子を直接的に H⁺と CO₂を反応し、CO 生成反応が進行し、この CO₂還元反応機構を提案した。

第5章「総括」

第2章から第4章まで得られた結果をまとめ、本論文を総括した。