

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

# 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	賈思遠		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	山中 一郎 教授	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

## 要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「CO<sub>2</sub>の選択還元の有効な CoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub>電極触媒の高活性化と作用機構」と題し、5章よりなっている。

第1章「序論」では、CO<sub>2</sub>排出の現状およびCO<sub>2</sub>排出量の削減の必要性について述べ、CO<sub>2</sub>排出量を削減するため、各種のCO<sub>2</sub>資源化の開発例の利点とその開発詳細について示した。また、CO<sub>2</sub>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」では、種々の炭素担体を用いて調製したCo-N-C触媒のCO<sub>2</sub>電解還元活性を検討したところ、炭素担体によって、Co-N-C触媒がCO<sub>2</sub>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CoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub>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CoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub>種の割合が多いほど、CO<sub>2</sub>還元活性が高いことが観察され、これを根拠としてCoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub>種がCO<sub>2</sub>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、CoO種とCo metal種の生成を抑制し、CoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub>種が多く形成され、CO生成ファラデー効率が高くなり、CO<sub>2</sub>還元活性が優れたことを明らかにした。

第3章「CO<sub>2</sub>電解還元活性に対するガス拡散層(Gas-Diffusion-Layer)の影響」では、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CO<sub>2</sub>電解還元活性に強い影響を与え、水素発生反応活性を抑制し、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処理することで、GDL表面のPTFEコーテ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。CO<sub>2</sub>ガスが触媒表面の活性部位に到達しやすくなり、CO<sub>2</sub>還元活性が向上した作用機構を明らかにした。

第4章「KBボールミル処理によるCo-N-Cカソード触媒のCO<sub>2</sub>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、CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub>種の割合が多いほど、CO<sub>2</sub>還元活性が高いことが観察され、これを根拠としてCoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub>種がCO<sub>2</sub>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、CoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub>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、CoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub>種の割合が高くなることから、CoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub>種は選択的にCO<sub>2</sub>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、CoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub>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表面のグラフアイト結晶性(C(sp<sup>2</sup>))が低くなり、アモルファス性(C(sp<sup>3</sup>))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、CoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub>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CO<sub>2</sub>ガスが吸着され、触媒上のCO<sub>2</sub>吸着点(P4VPy-N、Pyridinic-NとCo-N種)のCO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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。CO<sub>2</sub>-TPD-MSの測定から、KB(bm)を用いた触媒の方はCO<sub>2</sub>脱離量が最も多くなったことが確認された。また、CO<sub>2</sub>還元反応機構において、CO<sub>2</sub>からCOへの還元は、CoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub>構造上にH<sup>+</sup>とCO<sub>2</sub>を吸着し、1電子を直接的にH<sup>+</sup>とCO<sub>2</sub>を反応し、CO生成反応が進行し、このCO<sub>2</sub>還元反応機構を提案した。

第5章「総括」では本研究の成果をまとめ、その工学的、学術的重要性と意義を明らかにしていた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。  
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	賈思遠		指導教員 (主)： 山中 一郎 教授 Academic Supervisor(main)
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This doctoral thesis consists of 5 chapters.

### Chapter 1: Introduction

Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> into useful chemicals by utilizing electricity derived from renewable energy sources is a potential method to suppress CO<sub>2</sub> emission. We have previously reported that Co-based catalyst exhibit excellent activity for the selective electroreduction of CO<sub>2</sub> to CO. Large current density, high formation rate of CO and small over potential were performed by using Solid-Polymer-Electrolyte electrolysis cell (SPE cell). In this study, the Co-N-C/KB catalyst was improved and demonstrated selective electroreduction of CO<sub>2</sub> to CO.

### Chapter 2: Effect of carbon support on CO<sub>2</sub> electroreduction by Co-N-C cathode catalyst

Electrocatalytic activities of various carbon-blacks-supported Co-N-C cathodes were evaluated. Strong-support effects were observed. A relation between desorption rate of pyridine contained in P4VPy on carbon support and the CO<sub>2</sub> electroreduction activities of Co-N-C cathodes were found. Catalysis of carbon supports was discussed.

### Chapter 3: Effect of Gas-Diffusion-Layer on CO<sub>2</sub> electroreduction activity

The electrode catalyst activity of GDL itself, which is the supporting body of the electrode catalyst, was investigated. The NaOH treatment of GDL was strongly affected the CO<sub>2</sub> electroreduction activity, and the formation rate of CO and the faradaic efficiency for CO production were significantly changed. The NaOH treatment removes part of the PTFE coding on the GDL surface, making it easier for CO<sub>2</sub> gas to reach the active site on the catalyst surface, which may improve CO<sub>2</sub> reduction activity.

### Chapter 4: Effect of KB Ball mill crushing on optimization of CO<sub>2</sub> electroreduction activity, elucidation of catalytic activity point and proposal of reaction mechanism of Co-N-C cathode

The surface modification of the carbon support KB, the reactivity with Co-P4VPy on the KB surface is enhanced, a large amount of CoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub> species are produced among the supported Co species, and a significant increase in the CO<sub>2</sub> electroreduction activity of the Co-N-C catalyst. By improving the catalyst preparation method, we found that the CO<sub>2</sub> electroreduction activity increased significantly and that there was a positive correlation between the percentage of CoN<sub>4</sub>C<sub>x</sub> structure and the formation rate of CO and the faradaic efficiency for CO. Graphite defects and oxygen functional groups in KB were introduced, suggesting that more CO<sub>2</sub> gas was adsorbed and the CO<sub>2</sub> adsorption capacity of the CO<sub>2</sub> adsorption sites (P4VPy-N, Pyridinic-N and Co-N species) on the catalyst was improved.

### Chapter 5: Summary

This doctoral thesis was summarized.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).