

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		賈 思遠	
		氏 名		職 名		氏 名	職 名
論文審査 審査員	主査	山中 一郎		教授	審査員	平山 雅章	教授
	審査員	荒井 創		教授			
		伊原 学		教授			
		多湖 輝興		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題し、5章よりなっている。

第1章「序論」では、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、これまで報告されているCO₂還元反応およびCO₂の合成的利用の研究開発例を整理し、その長所と短所を客観的に評価している。世界のCO₂電気化学的還元反応の研究開発の動向、および所属研究室のこれまでの取り組みを整理し、将来における研究開発すべき課題を明らかにし、本研究の目的と意義を述べている。

第2章「Co-N-Cカソード触媒による炭素担体効果」では、各種炭素担体とCo(NO₃)₂、poly-4-vinylpyridine (P4VPy)を用いて不活性ガス中で高温熱分解して調製したCo-N-C触媒のCO₂電解還元活性を評価している。炭素担体の種類によりCo-N-C触媒のCO₂電解還元活性は大きく異なり、特にKetjenblack (KB)を炭素担体に用いて不活性ガス気流下673 Kで調製したCo-P4VPy/KB(673 K)触媒は高活性であることを述べている。炭素担体が異なるCo-N-C触媒に含まれるCo種についてXRD、XPS、XAFS解析等を行い、CoN₄C_x、CoOとCo⁰から構成されていることを明らかにし、CoN₄C_x種の割合とCO₂還元活性に相関があり、炭素担体の性質がCo種の割合に影響することを述べている。

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」では、Co-P4VPy/KB(673 K)触媒をコーティングする電極基板のGDLに対して、CO₂電解還元の電流効率低下の主原因であるH₂生成活性を評価している。各種GDLについて酸・塩基処理や酸化・還元処理を実施し、GDL単独のH₂生成活性を評価した結果、NaOH水溶液でGDL表面を洗浄するとH₂生成活性を著しく抑制できることを見出し、その詳細を述べている。GDL表面をXPSとSEM-EDSで解析し、GDL表面のテフロン成分が一部除去され、炭素成分が露出するとともに空隙が広がっていることから、H₂発生点が除去されるモデルを述べている。このNaOH処理GDL上にCo-P4VPy/KB(673 K)触媒をコーティングすることでCO生成反応の選択性が増加するモデルを述べている。

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電解還元活性点のCoN₄C_xの割合を増加させることを目的に各種処理を行い、ボールミルを用いて粉碎処理したKB炭素担体(KB(bm))を用いて調製したCo-N-C触媒のCO₂電解還元活性が大幅に増加することを見出し、この詳細を述べている。KBボールミル処理の回転数、ボール数、処理時間等について網羅的に検討し、各種KB(bm)炭素担体を用いたCo-N-C触媒のCO₂還元活性と、この触媒のXPSとXAFS解析から得られたCoN₄C_x、CoOとCo⁰の割合との間に相関があることを述べている。ボールミルの回転数が高いほどCoN₄C_x種の割合が高くなり、CO₂電解還元活性が増加すること、またXPS解析からKB表面のグラファイト結晶性(C(sp²))が低くなり、相反してアモルファス性(C(sp³))が高くなり、KB表面の炭素欠陥濃度が増加することを述べている。Co-P4VPy/KB(bm, 673 K)触媒調製の際に、KB(bm)の表面欠陥にCo-P4VPyが強く吸着し、熱分解活性化される際にCoの凝集を抑制し、選択的にCoN₄C構造が形成することを述べている。Co-P4VPy/KB(bm, 673 K)触媒上でのCO₂電解還元機構を明らかにするために、CO₂雰囲気における電子の授受について電気化学的解析を行い、CO₂還元が-0.25Vの高電位から進行し、またCO₂の吸着に起因した電気二重層の顕著な増加が起きることを述べている。またCO₂-TPD-MSの測定から、KB(bm)を用いた触媒はCO₂脱離量が多く、電気化学的解析結果と整合性があることを述べている。以上の実験事実に基づき、CO₂がCo-P4VPy/KB(bm, 673 K)触媒上に吸着し、H⁺とe⁻が協奏的に作用してCO₂をCOに還元する反応機構を提案している。

第5章「総括」では、本研究の成果をまとめるとともにその工学的および学術的重要性と意義を明らかにし、今後探求すべき課題を整理している。

これを要するに本論文は、CO₂電解還元によるCOの選択的還元反応に高活性を示すCo-P4VPy/KB(bm, 673 K)カソード触媒を開発し、その電極触媒作用および反応機構を明らかにしたものであり、工学上および学術上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポータル(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。