

論文の内容の要旨

論文題目 Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in Micropores

(和訳 微小細孔内での二酸化炭素の電気化学的還元)

氏名 山本俊生

緒言

二酸化炭素の電気化学的還元は、学術的な側面のみならず地球環境盛んに研究されてきた。この方法では、反応のエネルギーに電気を使い、二酸化炭素が電極から電子を受け取って還元される。反応は室温付近の穏和な条件で進行し、用いる電極材料や電極電位により生成物が異なるという特徴を持つ。水溶液系で二酸化炭素の電気化学的還元を行うに当たっては、競争反応として水の還元による水素の生成が不可避であるため、二酸化炭素還元に関する選択性を向上させる必要がある。そこで、ナノスペース効果を適用することを検討した。

活性炭やゼオライトなどの多孔体は表面に数多くの細孔を持っている。その中でも細孔径が nm のオーダーのものは、細孔内に気体を非常に強く吸着する。そのため、細孔内に気体が濃縮され、常圧でも細孔内で気相高圧反応が進行する。これをナノスペース効果と呼んでいる。水溶液系での金属電極による高圧二酸化炭素下の電気化学的還元において、ニッケル、鉄等の VIII 属金属を電極金属として用いた場合には、圧力と生成物分布に相関があることが知られている。そこで、この微小細孔による高圧効果を二酸化炭素還元に適応することにより、常圧とは異なる還元活性を示す事を期待した。

微小細孔を持つ材料としては細孔径 2 nm 程度のスリット状の細孔を数多くもつ活性炭素繊維をとりあげた。気体に接した状態で電気化学反応を行うために、活性炭素繊維を分散させたガス拡散電極を作成し反応を行った。ガス拡散電極とは、燃料電池などに用いられる多孔質の炭素電極である。反応が気/液/電極の界面、三相界面で起こるため、反応場に充分反応ガスおよびプロトン源である水を供給することができる。この系において炭酸ガスの電気化学的還元を試みた。

実験

活性炭素繊維への触媒金属の担持は、硝酸塩水溶液からの含浸法により調製し、洗浄、乾燥の後に水素還元を行った。また、比較のため、炭素繊維（活性化処理を行っていないもの）に、同様な手法で触媒金属を担持した。電極は、導電性担体であるカーボンブラック（以下 CB）をベースに、PTFE ディスパーションおよび触媒を、ガス層は CB : PTFE = 3 : 1、反応層は CB : PTFE : 触媒 = 9 : 3 : 1 の割合で混合して、分散、蒸発させて、粉末とした。その後 2 層をあわせてプレスし、350℃で焼き固め、電極を作成した。電解実験は

三室構造の密閉式ガラスセルを用い、液抵抗を補正して定電位電解を行った。参照極に飽和カンコウ電極（SCE）、対極に白金線、電解質に KHCO_3 (0.5M) を用いた。生成物は 30C 通電後にガスクロマトグラフィー並びに高速液体クロマトグラフィーを用いて評価した。

結果と考察

ナノスペース効果の検証

活性炭素繊維の細孔の効果を確認するために、金属無担持の活性炭素繊維、活性炭素繊維および活性化していない炭素繊維のそれぞれにニッケル、鉄、銅およびパラジウムを担持したものを触媒として用いた。各々加えたガス拡散電極を作成し、定電位電解を行ったところ、電流効率は Table 1 に示す様になった。無担持の活性炭素繊維を触媒として用いた場合には炭酸ガス還元活性は低く、主に水の還元反応（水素発生）が進行した。また、活性化処理を行っていない炭素繊維にニッケル、鉄、パラジウムを担持した場合でも、炭酸ガス還元活性は低い。それに対し、活性炭素繊維上にニッケル、鉄、およびパラジウムを担持したものは、高い炭酸ガス還元効率を示した。炭素繊維および活性炭素繊維上に担持された銅触媒においては、CO と著しい量のメタンが生成した。メタン生成および CO

Table 1 Current efficiencies for various GDEs fabricated from ACF and CF; potential, -1.8V vs. SCE.

Catalyst	Current Efficiency / %					
	H ₂	CO	CH ₄	HCOOH	CO ₂ tot.	Total
ACF only	84.69	2.30	0.22	0.00	2.52	87.21
Fe/CF	69.40	0.11	0.05	0.00	0.16	69.56
Fe/ACF	64.10	0.16	0.28	9.05	9.49	73.58
Ni/CF	80.48	3.38	0.08	0.00	3.46	83.94
Ni/ACF	35.35	30.20	0.12	15.00	45.32	80.67
Cu/CF	79.67	3.07	6.60	0.00	9.67	89.72
Cu/ACF	46.88	4.27	1.38	0.00	5.65	52.96
Pd/CF	89.97	0.47	0.21	0.00	0.68	90.70
Pd/ACF	81.37	6.17	0.80	0.00	6.97	88.30

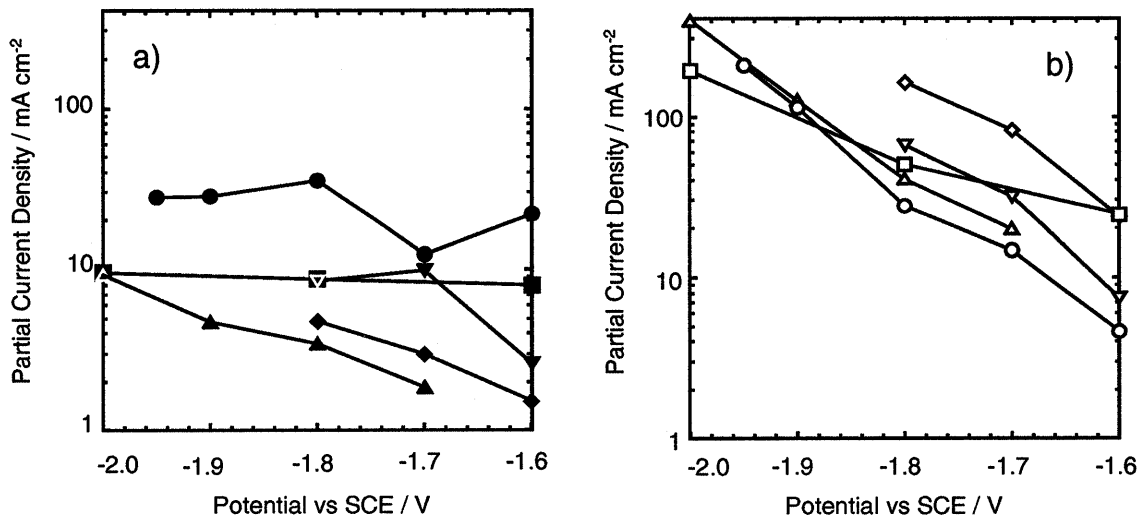


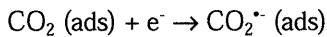
Figure 1. Tafel plot for a) CO₂ reduction and b) H₂ evolution obtained in 0.5 M KHCO₃ for GDEs fabricated from unmodified ACF (◆,◇) and ACF loaded with various metals: Fe(■,□), Ni (●,○), Cu (▲,△) and Pd (▼,▽).

生成に対する電流効率は、Cu/CF において 6.6%および 3.1%となった。メタン生成の電流効率は、活

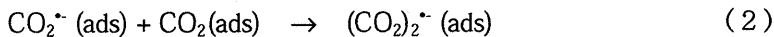
性炭素繊維上に担持された銅触媒では低くなったが、部分電流密度は、ほぼ同等の値を示した。

担持金属の効果

二酸化炭素還元 (Figure 1a) および水素生成 (Figure 1b) についてのターフェルプロットの検討を行った。水素生成に関しては、どの触媒を用いた場合もほぼ同様の挙動を示した。ターフェルスロープの値は、平板電極上のものと比較して、ほぼ2倍の値となる。これは、多孔質電極の特性として説明できる。一方、二酸化炭素還元に関して、電流値は電位にほぼ依存しない。また、どの触媒を用いた場合も主生成物は CO となる。その点を考慮して、二酸化炭素還元の反応機構を考察すると、



(1)



と推定した。このときの律速段階は (2) であると考えられる。したがって、金属表面上の吸着状態が、反応活性に影響すると考えられる。ニッケルの場合は金属表面の格子定数と二酸化炭素二量体ラジカルの長がよく適合するが、パラジウムの場合はあまり適合しない。そのため、ニッケルの活性が高くなっていると考えられる。銅は常圧での炭酸ガス還元活性を持つため、炭素繊維上に担持した銅電極は上記の反応機構とは異なる通常の水溶液系での反応が起こっていると考えられる。

活性炭素繊維上のニッケル触媒の最適化

異なるロットの活性炭素繊維についてニッケル担持量を測定したところ、古いものでは 2.2 mg 程度のニッケル担持量が得られるのに対し新しいものでは 1 mg 程度となった。これは前処理としてエタノール洗浄を行うことによって 1.6mg 程度までは改善した。この違いを検討するため、熱天秤による表面官能器量とニッケル担持量を比較すると Figure 2 の通りとなる。水および一酸化炭素とニッケル担持量の相関はあまりないが、二酸化炭素量が増すにつれニッケル担持量が多くなっている。したがって、活性炭素表面上のカルボキシル基がニッケル担持量に影響を及ぼしていると考えられる。

この違いを検討するため、熱天秤による表面官能器量とニッケル担持量を比較すると Figure 2 の通りとなる。水および一酸化炭素とニッケル担持量の相関はあまりないが、二酸化炭素量が増すにつれニッケル担持量が多くなっている。したがって、活性炭素表面上のカルボキシル基がニッケル担持量に影響を及ぼしていると考えられる。

大環状化合物触媒

分子径の大きい遷移金属-フタロシアニン錯体および遷移金属-ポルフィリン錯体を用いて実験を行った。また、ナノスペース効果の寄与を確認するため、同様の触媒を細孔径分布の広い従来の活性炭に担持したものについても同様の実験を行った。触媒として用いた大環状化合物錯体は、5,10,15,20-テトラキス(4-メトキシフェニル)ポルフィリナトコバルト (CoTMPP), フタロシアニン銅 (PcCu)

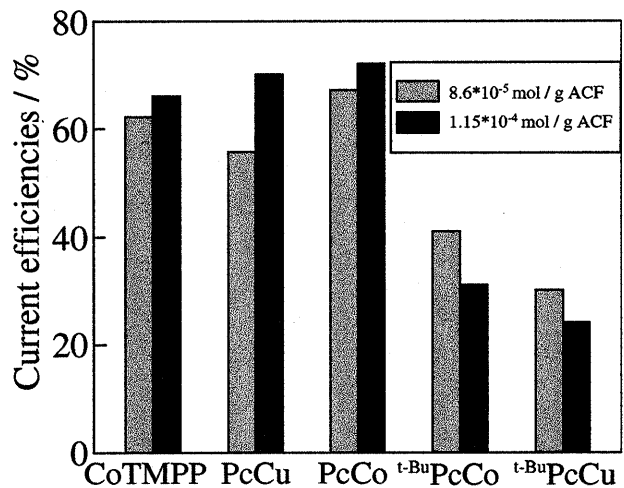
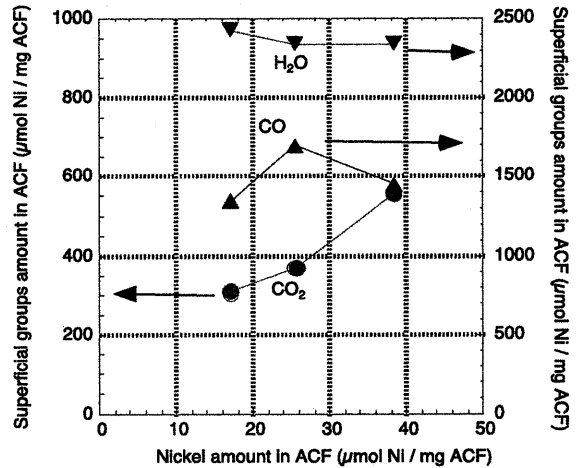


Figure 3. Maximal current efficiencies for CO production with various catalyst

およびコバルト (PcCo) , 2,9,16,23-テトラ *t*-ブチルフタロシアニン銅 (^tBuPcCu) およびコバルト (^tBuPcCo) である。それぞれを活性炭素繊維上に担持した触媒を用いて電解を行ったところ、Figure 3 に示すように高い炭酸ガス還元の高活性を示し、最高で 70% 程度の電流効率で一酸化炭素を生成した。フタロシアニン誘導体では、分子径が大きいため吸着量が少なかった。炭酸ガス還元活性も担持量が多くなるほど低くなった。

COTMPP 触媒について、細孔径 2 nm の活性炭素繊維と、細孔径分布の広い活性炭に担持したものの比較すると、活性炭素繊維担体と活性炭素担体で炭酸ガス還元の高活性はほぼ同程度である。一方、^tBuPcCu を用いた場合には、活性炭素繊維に担持したものと比べ、活性炭に担持したものがずっと高い高活性が得られた。したがって、触媒の分子径が増すことでナノスペース効果の寄与が減少することがわかった。

結言

活性炭素繊維細孔内への触媒の担持により、微小細孔内の疑似高圧効果を電気化学反応に適用することができた。またこのときの細孔内における二酸化炭素還元の高反応機構を検討し、常圧下での反応と異なることが推察された。二酸化炭素還元高活性が、活性炭素繊維上の触媒量に依存すること、および触媒量の変化方法がわかったため、今後、より高い高活性の触媒を実現できる可能性が示唆された。