

本論文は八章から構成されており、活性炭素繊維を含む電極を作製することにより実現する細孔内での二酸化炭素の電気化学的還元について述べられている。第一章では本研究の背景および方向づけについて、第二章では本研究で使用した実験系について、続く四章では具体的に検討を行った系および研究成果について記述されている。それを受けて第七章では現実系へ適用した場合の試算を行っている。第八章は全体の総括および将来の展望が語られている。

第一章は序論であり、二酸化炭素の電気化学的還元における理論的な計算、これまでの研究のまとめなどが述べられている。二酸化炭素の固定化において電気化学的手法は温和な条件で進行すること、還元剤としての水素を必要としないことなどの利点がある。現在、二酸化炭素の電気化学的還元において問題となっているのは、主として(1)二酸化炭素の溶解度の制限により、二酸化炭素還元の部分電流密度が制限される(2)水溶媒系で電解還元を行うことにより、水の還元による水素生成が競争反応になるという点である。まず、二酸化炭素の供給の問題について、ガス拡散電極を用いることを提案している。また、二酸化炭素還元の効率向上の手段として、活性炭素繊維を用いた擬似高圧系の利用を提案している。

第二章では活性炭素繊維への金属の担持法、二酸化炭素の電解セル、生成物の分析法等について述べられている。

第三章では活性炭素繊維に金属を担持したものを触媒として含むガス拡散電極を作製し、その電極を用いた場合の二酸化炭素還元の活性について述べている。活性炭素繊維細孔の非常に小さい細孔径は気体を非常に強く吸着することから細孔内は高圧下類似の状態となる。その擬似高圧下を二酸化炭素還元へ応用するため、金属電極を用いた二酸化炭素高圧下での電気化学反応との比較を行っている。また、二酸化炭素還元の部分電流密度の電位依存性を確認することにより、活性炭素細孔内での二酸化炭素還元の反応機構を推察し、通常の水溶媒系とは異なり有機溶媒系での反応に類似していることが示唆された。

第四章では、第三章で検討した触媒中でもっとも二酸化炭素還元活性の高いニッケル担持二酸化炭素について活性の向上について検討を行っている。活性炭素繊維上のニッケル量は二酸化炭素還元活性に影響を及ぼしていることが示された。昇温脱離法から活性炭素繊維表面のカルボキシル基がニッケル担持の活性点となっている可能性が示され、より多くのニッケル担持への指標が示された。電極内の活性炭素繊維量についても検討を行い、二酸化炭素還元の部分電流密度を増加させている。

第五章では、二酸化炭素還元活性の高いことおよび分子径の大きいことが知られている大環状化合物触媒を活性炭素繊維上に担持し電解還元を行っている。大環状化合物触媒としてはコバルトを中心金属としたポルフィリン誘導体、コバルトおよび銅を中心金属としたフタロシアニンおよびフタロシアニン誘導体を用いている。ポルフィリンおよびフタロ

シアニン誘導体は分子径は厚みおよびサイズがほぼ等しいが、活性炭素繊維に担持したときの二酸化炭素還元活性は大きく異なる。吸着等温線の調査からポルフィリンは単層吸着をするがフタロシアニンは単層吸着を行わないことが示され、このことが活性の差違を生んでいると説明されている。また、担体として活性炭素繊維および粒状活性炭を用いたときの比較より、大環状化合物触媒は高圧類似効果を顕著に示さないことが明らかになった。

第六章では、二酸化炭素電解系としての溶液抵抗の低減ならびに電流の向上を目指した電極面積が大きく、電極間距離の小さい平面のセルを作製し、そのセルを用いた二酸化炭素の電解還元について述べられている。陽極および陰極の電位の電流依存性からこの系での溶液抵抗が見積もられている。また、本系における二酸化炭素の電気化学的還元をエンタルピー変化に基づくエネルギー効率計算を行い、48%であることを示した。

第七章では、二酸化炭素の電解還元を実際に行った場合のエネルギー効率を、触媒反応等の二酸化炭素還元反応と比較することにより経済的な観点からの電気化学反応の有為性について述べられている。

第八章は本研究で得られた結果の総括および将来への展望が述べられている。この中で活性炭素繊維細孔内での電気化学反応を応用することにより、他の高圧下での電気化学反応への応用の可能性が示唆されている。

本論文における結果は、活性炭素繊維細孔内での高圧下類似反応をはじめて電気化学反応に適用したものであり、二酸化炭素問題の解決法のみならず一般に高圧下での電気化学反応を常圧条件で行うことができる可能性を示した点で評価できるものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。