

氏名（本籍）	大久保 敬祐（岡山県）
専攻分野の名称	博士（理工学）
学位記番号	理博甲 第2号
学位授与の日付	令和2年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項 該当
研究科・専攻	理工学研究科 総合理工学専攻
学位論文題目 (英文)	酸性水溶液中での CO ₂ 電解還元を用いる白金系電極触媒に関する研究 (Study on catalysts containing platinum for electrochemical reduction of carbon dioxide in an acidic solution)
論文審査委員	(主査) 教授 田口 正美 (副査) 教授 原 基 (副査) 教授 齋藤 嘉一 (副査) 教授 菅原 勝康

論文内容の要旨

近年の CO₂ 濃度の上昇に伴う「地球温暖化」は、洪水や干ばつ、酷暑や台風など過酷な気象現象として顕在化し、世界各地で甚大な被害を及ぼしている。そのため、CO₂ 排出量の削減は地球規模での喫緊の課題であり、有効な CO₂ の削減方法の開発が強く求められている。本論文では、酸性水溶液中での CO₂ 電解還元の電極触媒として、Pt、Pt 酸化物および Pt-Cu 合金を用いた研究結果について報告した。また、これらの電極触媒を用いた CO₂ 電解還元反応を表面増強赤外分光法（Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy : SEIRAS）によってその場解析し、電極触媒の活性度と表面吸着種の関連を明確にした。本論文は全6章より構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章では、近年の CO₂ 濃度の上昇に伴う「地球温暖化」と地球規模で顕在化する異常気象などの問題点を指摘した。また、CO₂ の大規模な削減方法として提案されている CCS の課題と、それに代わる水溶液中で CO₂ 電解還元法の可能性を説明した。さらに、水溶液中で CO₂ 電解還元の反応速度を大幅に促進できる電極触媒に関する国内外の研究を概説した。それらを踏まえて、Pt 使用量を低減すると同時に、耐 CO 被毒性を有する新たな Pt 系電極触媒の開発の必要性について言及した。第2章では、Pt 薄膜電極と Pt 酸化物薄膜をスパッタ法で作製し、CO₂ 電解還元活性の評価を行った。水溶液中で両薄膜電極の CO₂ 電解還元活性を評価すると、Pt 酸化物は Pt に比べて4倍程度高い CO₂ 電解還元活性を有することが明らかとなった。この高い CO₂ 電解還元活性について活性化エネルギーの観点から考察

し、Pt 酸化物では Pt と CO₂ 電解還元反応の経路が異なることを解明した。第 3 章では、FT-IR の中でも反応過程を高感度に追跡できる表面増強赤外分光法 SEIRAS を用いて、CO₂ 電解還元反応における表面吸着種のその場測定を行った。そして、Pt black を電極触媒に用いた場合には、表面吸着種として Linear-CO と CH₃OH が存在することを明確にするるとともに、SEIRAS によって反応中間体および反応経路を考察できることを実証した。第 4 章では、Pt 酸化物が Pt に比べ高い CO₂ 還元活性を有する要因を表面吸着種のその場解析より考察し、Pt および Pt 酸化物での反応中間体はそれぞれ Linear-CO と HCOO⁻ と異なることが明らかにした。さらに、分極測定や XPS データと総合して、Pt 酸化物の表面には CO₂ の O 部分が吸着し、反応が進行すること考察できた。一方、Pt では CO₂ の C 部分が吸着し、後続反応を阻害すると結論付けた。第 5 章では、Pt に Cu を合金化させることで触媒活性向上を図った。スパッタを用いて作製した Pt-Cu 合金触媒は純 Pt 触媒に比較すると最大で 1.5 倍程度高い CO₂ 電解還元活性を発現することが明らかとなった。また、液相法によって調製した Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末においても、CO₂ 電解還元活性には 1.5 倍程度の差異が生じることを明らかにした。そのため、Pt と Cu の合金化は CO₂ 電解還元活性の向上と Pt 使用量の削減に有効であり、その要因について CO 被覆率等のデータから考察した。第 6 章では、2 章から 5 章までの総括を行い、結論としてまとめるとともに今後の展望を記した。

以上のように、本論文では、酸性水溶液中での CO₂ 電解還元に関する多くの知見を含んでおり、有効な CO₂ の削減方法の開発に大いに貢献できると考えられる。よって、本論文は博士（理工学）の学位論文として十分に価値があると認められる。

論文審査結果の要旨

論文公聴会において、申請者が本論文を約 50 分程度で口頭発表した後、約 40 分の口頭試問を実施して、最終試験とした。口頭試問は、以下のように要約される。

(1) Pt-Cu 合金触媒の電子状態と Linear-CO の吸着力の関係について説明が求められた。また、Pt と Pt-Cu 合金の結合エネルギーが Linear-CO の吸着力に及ぼす影響に関して議論がなされた。

(2) Pt 酸化物の光電子スペクトルについて、化学結合状態の説明が求められた。また、CV 測定におけるカソード電流の中身について質問があった。さらに、H 吸着反応と CO₂ 電解反応の割合について説明が求められた。

(3) スパッタ法による Pt-Cu 合金薄膜と液相法で調製した Pt-Cu/C 微粉末の最適組成に関する質問があった。そして、Pt-Cu 合金薄膜のデータに基づいて最適組成の Pt-Cu/C 微粉末を調製することが提案された。

(4) Pt 酸化物触媒が最も CO₂ 還元活性に優れるが、実用面を考慮して Pt-Cu/C 微粉末の調製を進めている。この点に関連して、今後の研究の展望が質問された。

(5) Pt 酸化物が高活性を示す要因としてギ酸を経由する反応過程をあげているが、ギ酸の脱離速度に関する説明が求められた。また、化学結合状態のみならず、電極触媒の結晶構造の影響を考慮する必要性が指摘された。

以上の試問に対する回答は、それぞれ慎重かつ的確であった。そのため、総合的に判断して、最終試験結果を合格とした。