

無機導電体/導電性高分子複合膜電極による  
CO<sub>2</sub>の接触電気化学還元に関する研究

平成11年1月

遠藤 宣隆

第1章 序論	1
第2章 無機導電体/導電性高分子積層膜電極によるCO <sub>2</sub> 還元	
2.1 緒言	5
2.2 実験	
2.2.1 試薬および試料ガス	9
2.2.2 電極修飾方法	9
2.2.3 電極の表面解析	12
2.2.4 電気化学的測定	12
2.2.5 定電位電解法によるCO <sub>2</sub> 還元	12
2.3 結果と考察	
2.3.1 修飾電極の表面解析	16
2.3.2 サイクリックボルタンメトリーによる特性解析	19
2.3.3 電解還元における修飾膜の効果	21
2.3.4 電解液による還元への影響	25
2.3.5 長時間電解還元	32
2.3.6 修飾膜と還元反応	37
2.4 結言	40
参考文献	41
第3章 WO <sub>3</sub> /PAn/PVS積層膜電極によるCO <sub>2</sub> 還元	
3.1 緒言	42
3.2 実験	
3.2.1 試薬および試料ガス	43
3.2.2 電極修飾方法	43
3.2.3 電位走査法による測定	44
3.2.4 "その場"フーリエ変換赤外分光分析 (in situ FTIR)	46
3.2.5 定電位電解法によるCO <sub>2</sub> 還元	49
3.3 結果と考察	
3.3.1 in situ FTIRによる電極表面の解析	51

3.3.2	電位走査法による電極反応の解析	57
3.3.3	定電位電解法によるCO <sub>2</sub> 還元	64
3.3.4	修飾膜と還元反応	64
3.4	結言	69
	参考文献	70
第4章 機能性ガス拡散電極におけるCO <sub>2</sub> 還元		
4.1	緒言	71
4.2	実験	
4.2.1	機能性ガス拡散電極と電解セル	73
4.2.2	試薬および試料ガス	73
4.2.3	電極修飾方法	76
4.2.4	電解還元および生成物の分析	76
4.3	結果と考察	
4.3.1	質量分析による生成物の同定	79
4.3.2	板電極との比較	84
4.3.3	CO <sub>2</sub> 供給速度による影響	86
4.3.4	pHによる影響	88
4.3.5	長時間電解還元	88
4.3.6	断続的に分極することによる電解還元への影響	91
4.3.7	電解電位に対する生成物分布の依存性	95
4.3.8	電解液組成による影響	99
4.4	結言	107
	参考文献	108
第5章 複合膜電極によるCO <sub>2</sub> 接触電気化学還元の反応機構解析		
5.1	緒言	109
5.2	実験	
5.2.1	試薬および試料ガス	110

5.2.2	電極修飾方法	110
5.2.3	電解還元および生成物の分析	111
5.2.4	電気化学的測定	111
5.2.5	in situ FT-IR分析	112
5.3	結果と考察	
5.3.1	同位体を用いる液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS)測定	113
5.3.2	電位走査法による電極反応の解析	113
5.3.3	in situ FT-IR分析	117
5.3.4	反応機構の解析	126
5.4	結言	131
	参考文献	132
第6章	総括	133
	謝辞	

## 第1章 序論

地球環境問題は現在世界中で注目され、解決が急がれている重要な課題が含まれている。なかでも地球温暖化は世界規模で対策を行わねばならない重要な問題と位置づけられている。地球の気温は太陽からの入射エネルギーと大気・地表からの放射エネルギーのバランスによって決定されており、赤外線を吸収する温暖化ガス（CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、フロンガスなど）が大気中に増加すると、放射エネルギーが減少するため気温は上昇する。これが温室効果と呼ばれる現象である。<sup>1)</sup>地球の気候は微妙なバランスのもとに成り立っており、地球温暖化は気候を全地球規模で激変させる可能性が高い。

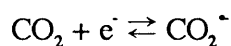
この問題は地球全体の問題であるため、国際的な取り組みが進められているが、その進行は遅々としたものである。これは温暖化ガスの中でも主要因であるCO<sub>2</sub>が、化石燃料の燃焼によって生じるため、エネルギー問題に大きく関わり、削減するのが非常に困難なためである。そのため、CO<sub>2</sub>の質的変換を伴う回収・固定化の技術の開発が必要となる。

しかしCO<sub>2</sub>は炭素の最も高酸化状態の化合物であり、結合解離エネルギーは127kcal/molと大きく、安定な化合物である。そのためCO<sub>2</sub>を有用な炭素源として固定化し、付加価値物質へと転換するのは容易ではない。この方法として高温不均一系触媒、光化学的手法、電気化学的手法など、様々な方法が研究されているが、<sup>2)~6)</sup>中でも水系における電気化学的手法は以下のような利点から、非常に有望であるといえる。

1. 反応場が常温・常圧である
2. 反応制御が容易に行える
3. 還元剤である水素が無尽蔵に得られる

Y.Horiらは様々な金属電極を用いてCO<sub>2</sub>の電解還元を行っている。<sup>7),8)</sup>しかし金属電極を用いた場合、-1.0V以下の非常に卑な電位を必要とする。これはCO<sub>2</sub>のア

ニオンラジカル生成に必要な電位が低いためと考えられる。



このような卑な電位では水素発生が競争反応として生じるため、電解効率も非常に低いものとなる。したがって過電圧の低減化は電流効率・エネルギー負荷双方の観点から重要である。

これらの問題点を改善するために様々な方法が模索されてきている。大環状ポリアミン、ポルフィリン、ポリピリジン配位子、クラスター錯体からなる金属錯体を均一系触媒として、または触媒として電極に固定した不均一系触媒として用いた研究が多数報告されている。<sup>9)~12)</sup>しかしこれらの方法によっても、得られた生成物はCH<sub>4</sub>、HCOOH、COなどであり、低次な生成物がほとんどとなっている。

このほかに近年では電極面積が大きく、電極表面にCO<sub>2</sub>を直接供給できるガス拡散電極を作成して、電解還元を行った報告がある。<sup>13)14)</sup>この方法では非常に大きな表面積を確保できるために高い電流密度を達成できるが、炭素粉末をもとに焼成して作成するために、炭素電極がベースとなることから過電圧がほとんど低減されておらず、また電極に固定化できる触媒が非常に限定されるために生成物も低次な化合物が中心となっている。

また、実用化を考えるとコストを考慮しなくてはならず、必要なエネルギーを減少させる過電圧の低減化や電流効率の向上に加えて、高付加価値を持つ高次な生成物を得る必要がある。本研究室ではその解決策の一つとして、異なる酸化還元特性を持つ無機導電体/導電性高分子積層膜電極を作製し、電極メディエーターとしてCO<sub>2</sub>還元を行ってきた。<sup>15)</sup>

第2章では無機導電体として様々な反応性を示す混合原子価錯体であるプルシアンブルー(PB)を、導電性高分子としてポリアニリン(PAn)を用いた。さらにPAnは電位やpHの変化に伴いアニオン性イオンのドーブ/脱ドーブが起こるので、均

一系触媒として用いられる遷移金属錯体を固定化することで触媒能のさらなる向上を図った。

第3章では無機導電体としてその酸化還元過程において水素イオンの出入りを伴うタングステンブルー( $\text{WO}_3$ )を、導電性高分子としてPAnを用いた。さらに疎水的環境を付与するポリビニル硫酸(PVS)を固定化することで高次の生成物の生成を目指した。

第4章では積層膜電極を $\text{CO}_2$ を直接的に供給することが可能な機能性ガス拡散電極系に組み込むことで、反応速度および電流効率のさらなる向上を目指した。

第5章では電気化学的手法に加えて、電極表面のin situ FTIR分析によって電極表面の直接的観察を行い、 $\text{CO}_2$ の電解還元における積層膜電極の役割や $\text{CO}_2$ 還元生成物の生成経路の確立を含む、還元メカニズムに関する考察を行った。

## 参考文献

1. 公害資源研究所 地球環境特別研究室編、地球温暖化の対策技術、オーム社 (1990)
2. Mitchel R. M. Bruce, Thomas J. Mayer, *Inorg. Chem.*, **31**, 4864 (1992)
3. N. Komeda, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3625 (1992)
4. Daniel L. Dubois, Alex Miedaner, Curtis Haltwanger, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8753 (1989)
5. Ned D. Silavwe, Alan S. Goldman, David R. Tyler, *Inorg. Chem.*, **28**, 1231 (1989)
6. Shashidhara G. M., Ravindram M., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **46**[2], 365 (1992)
7. Y. Hori. *DENKI KAGAKU*, **58**, 996 (1990)
8. Y. Hori, K. Kikuchi, and S. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1695 (1985)
9. G. B. Balazs and F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **361**, 149 (1993)
10. M. Hammouche, D. Lexa, M. Momenteau, and J- M. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8455 (1991)
11. K- Y. Wong, W- H. Chung, and C- P. Lau, *J. Electroanal. Chem.*, **453**, 161 (1998)
12. Y. Kushi, H. Nagao, T. Nishioka, K. Isobe, and K. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1223 (1995)
13. K. Hara and T. Sakata, *J. Electrochem. Soc.*, **144**[2], 539 (1997)
14. N. Furuya and K. Matsui, *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 181 (1989)
15. K. Ogura, H. Sugihara, J. Yano, and M. Higasa, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 419 (1997)





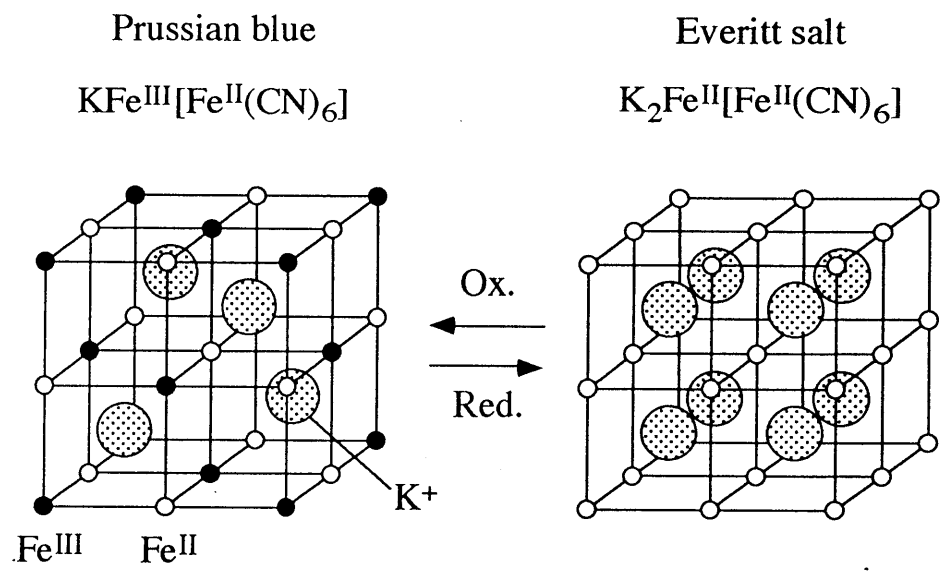


Fig.2-1 Redox reaction mechanism for PB.

さらにPAnを用いる利点として溶液のpHや電位の変化によってアニオン性イオンのドーピング/脱ドーピングが起こるといふ点があげられる。これは調製後のPAnを化学的に脱ドーピングした後、アニオン溶液中に浸漬し、ドーピングの起こる電位に保持するだけで容易にアニオンをPAn膜に担持できることを示している。この原理はFig.2-2に示した。

われわれはこの方法を用いて遷移金属錯体（錯アニオン）を固定した。金属錯体はCO<sub>2</sub>還元においてしばしば均一系触媒として用いられてきた。この金属錯体を電極表面に固定することで、電子授与の行われる活性点に触媒が存在することによる高効率化や、反応活性点の高密度化、触媒の使用量の節減などの効果が期待できる。実際に電極への固定化を行うことで高機能化が得られたとの報告もある。

以上のような電極触媒効果の複合化によってCO<sub>2</sub>還元の高効率化を目指し、ブルシアンプルー/ポリアニリン-遷移金属錯体からなる修飾電極を作製し、水系においてCO<sub>2</sub>還元を行った。

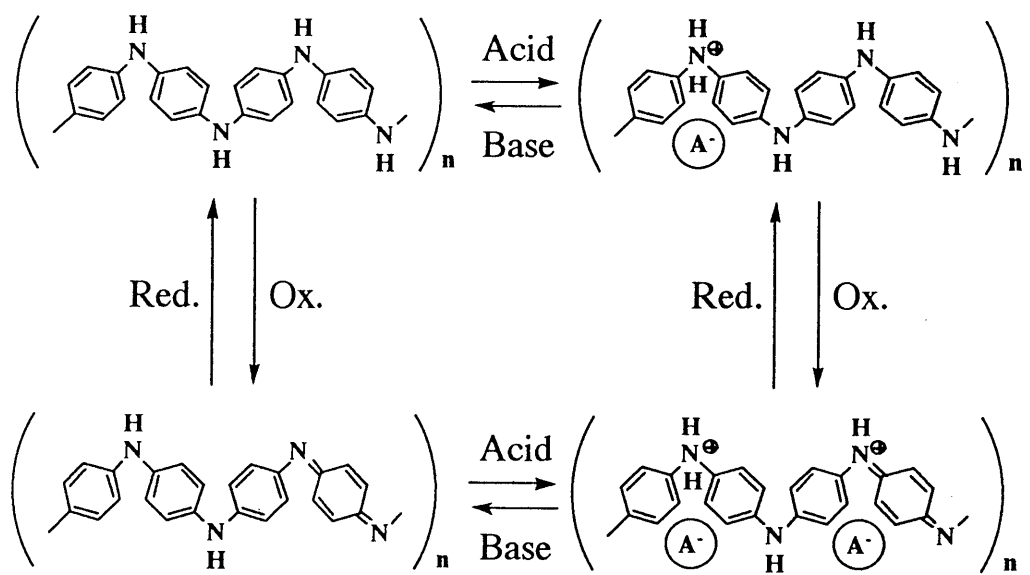


Fig.2-2 Redox reaction mechanism for PAN.

## 2.2 実験

### 2.2.1 試料および試料ガス

本実験で使用した試薬は以下に示した試薬を除いて、すべて特級試薬（和光純薬）を特別な精製を行わずに使用した。フェリシアン化カリウム( $K_3[Fe(CN)_6]$ )は特級試薬（ナカライテスク）を使用した。

$N_2$ ガス（純度99.999%、北九州日酸）を電解液中の溶存ガスの除去のために使用した。 $CO_2$ ガス（純度99.99%、岩谷瓦斯）は液体窒素温度でトラップに捕集し、分留精製してから使用した。

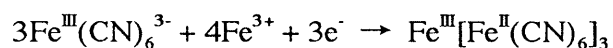
### 2.2.2 電極修飾方法

電気化学的測定および修飾電極の作製には以下の装置を使用した：HA-303 potentiogalvanostat、HB-104 関数発生装置、HF-201 Coulomb meter（北斗電工）、WX1000 X-Y recorder（GRAPHTEC）。

定電位電解実験には白金平板電極（表面積 $25.8\text{cm}^2$ ）を、表面解析には白金平板電極（表面積 $3.55\text{cm}^2$ ）を使用した。

前処理として $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中、 $+2.5\text{V}$  (vs SCE)で十分に陽分極した。この操作は同溶液中で $-0.2\sim+1.25\text{V}$ の電位範囲のサイクリックボルタモグラム(CV)曲線がずれなく、可逆的に安定して得られるまで行った。また、表面積はこの時の吸着水素の脱離電気量から算出した。

PBの修飾はItayaらの方法に基づいて行った。<sup>2)</sup>前処理後の白金電極を $1\text{M HCl}$ 水溶液中で1分間超音波洗浄し、その後 $-0.1\text{mA/cm}^2$ で15分間陰分極処理を行った。次に $N_2$ ガスで十分にパージした $0.02\text{M K}_3\text{Fe(CN)}_6$ 水溶液と $0.02\text{M FeCl}_3$ 水溶液の等モル混合溶液中に浸漬、 $-0.08\text{mA/cm}^2$ で5分間陰分極することでPBを被覆した。この反応は以下の式で示される。



その後PB膜内に残存するフェリシアンイオンを除去するため0.01M  $\text{FeCl}_2$ +0.01M HCl 混合溶液中に30分間、続いて蒸留水中に15分以上浸漬した。

PAnの修飾は電位走査法によって行った。0.1M アニリン+0.05M KCl混合溶液 (pH1)に電極を浸漬し、電位走査することでアニリンの酸化重合を行い、被覆した。この時の電位走査範囲は-0.2~+0.9V、走査速度は0.1V/sとした。修飾時のサイクリックボルタモグラム(CV)曲線をFig.2-3に示した。+0.75Vよりも貴な電位で観察される酸化ピークは、電極上でアニリンモノマーが1電子酸化され、ラジカルカチオンに変化したことを示す。また、全走査範囲における酸化還元電流の増加は電極上に形成されたPAn膜のものであり、電位走査を繰り返すことで増加していることから着実にPAnが電極上に電析されていることがわかる。この時、+0.35Vに見られるPBの酸化還元ピークに重なるように電流が増加しており、PBの酸化還元活性を保ったままPAnが積層化されていることを示している。この操作は電位走査時の酸化還元電気量が560mCになるまで行った。この電気量はCVの還元側の最終時の波形の積分面積から1周目の積分面積を差し引き、電気量に換算することで求めた。

金属錯体の固定化はPAn膜中への電気化学的ドーピング法によって行った。

まずPAnを被覆した電極を中性リン酸塩緩衝溶液(0.025M  $\text{N}_2\text{HPO}_4$  + 0.025M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )中に30分間浸漬し、PAn膜形成時に膜内の電気的中性を保つために取り込まれた塩化物イオン(Cl)を化学的に脱ドーブした。続いてこの電極を蒸留水で洗浄した後、金属錯体を含む溶液中に浸漬し、+0.6Vで50分間陽分極することによって金属錯体を導入した。金属錯体溶液は金属塩化物5mM+ 配位子10mMの混合溶液を十分に攪拌し錯形成したものを使用した。

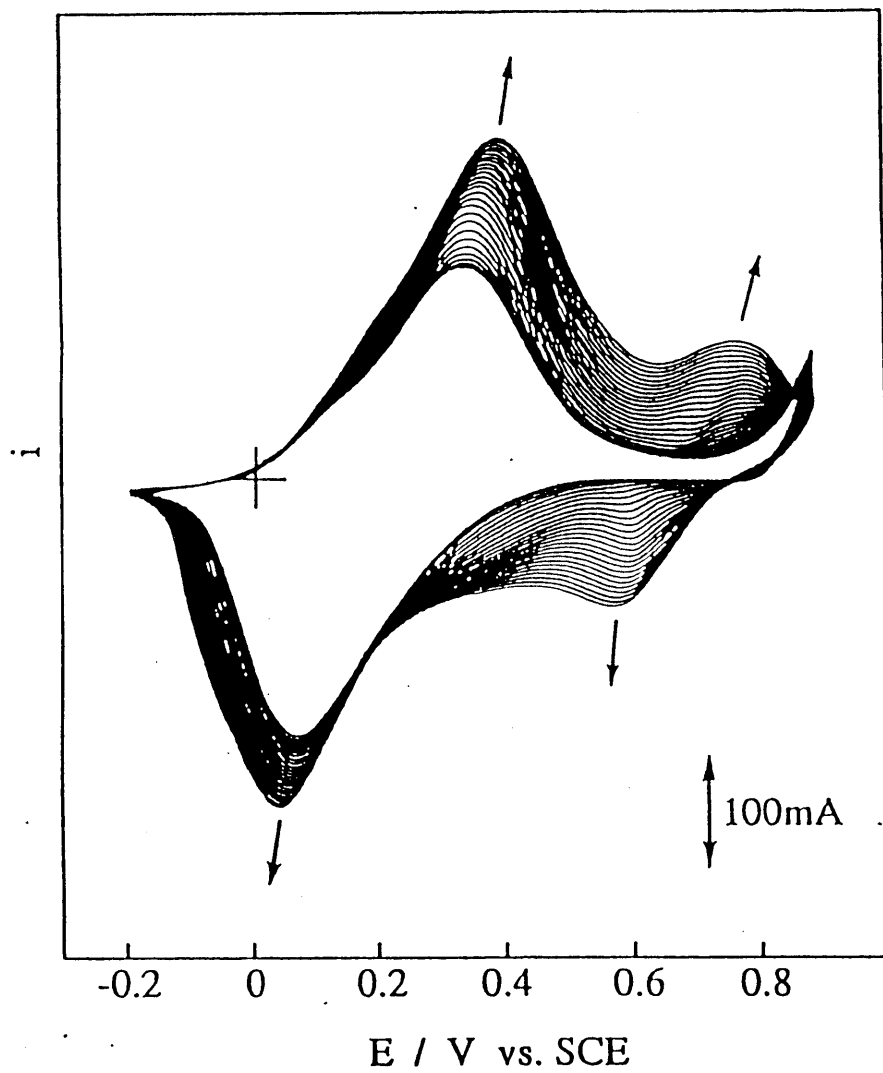


Fig.2-3 Sequential cyclic voltammograms of the PB electrode in 0.1M aniline+0.05M KCl (pH1) solution at the scan rate of  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

### 2.3.3 電極の表面解析

#### 1) STM分析

走査型トンネル電子顕微鏡(STM)はNanoscope II (Digital Instruments Cor.) を使用した。作製した修飾電極は電気伝導性を持たせ、明確な画像を得るために、あらかじめpHを3に調製した0.5MKCl中で15分間、-0.6Vで陰分極した。この電位はPANの導電領域であることから決定した。探針にはPt-Ir針を使用した。

#### 2) FT-IR分析

FT-IR反射スペクトル測定には高感度反射測定装置 RAS-8000 を装備したFTIR-8100M (島津製作所) を使用した。試料電極はあらかじめ真空乾燥を一晩行った後に測定した。

### 2.2.4 電気化学的測定

電気化学測定には一室気密セルを使用した。作用極として前述した方法で作成した修飾電極を、対極は白金ネット電極を用いた。参照極にはSCEを使用し、塩橋を用いて接続した。電解液は特に指示がない限り、pHを3に調整した0.5MKCl水溶液を用いた。電解液は溶存酸素を除去するためにN<sub>2</sub>で十分にバブリングした後、CO<sub>2</sub>でバブリング、飽和させた。気相部分は測定前にN<sub>2</sub>またはCO<sub>2</sub>で十分に置換し、通気させた状態で測定を行った。

### 2.2.5 定電位電解によるCO<sub>2</sub>還元

定電位電解はFig. 2-4に示した反応セルおよび真空ラインを使用した。電解液は特に指示のない限りpHを3に調整した0.5MKCl水溶液を用いた。カソード室とアノード室を隔てる隔膜には陽イオン交換樹脂のセレミオン (旭硝子 (株) 製) を用い、膜内の不純物・酸素などを除くため、40℃に保った電解液中に30分浸漬し、N<sub>2</sub>ガスでバブリング、放冷したのち、蒸留水で十分洗浄してからセルに組み込んだ。



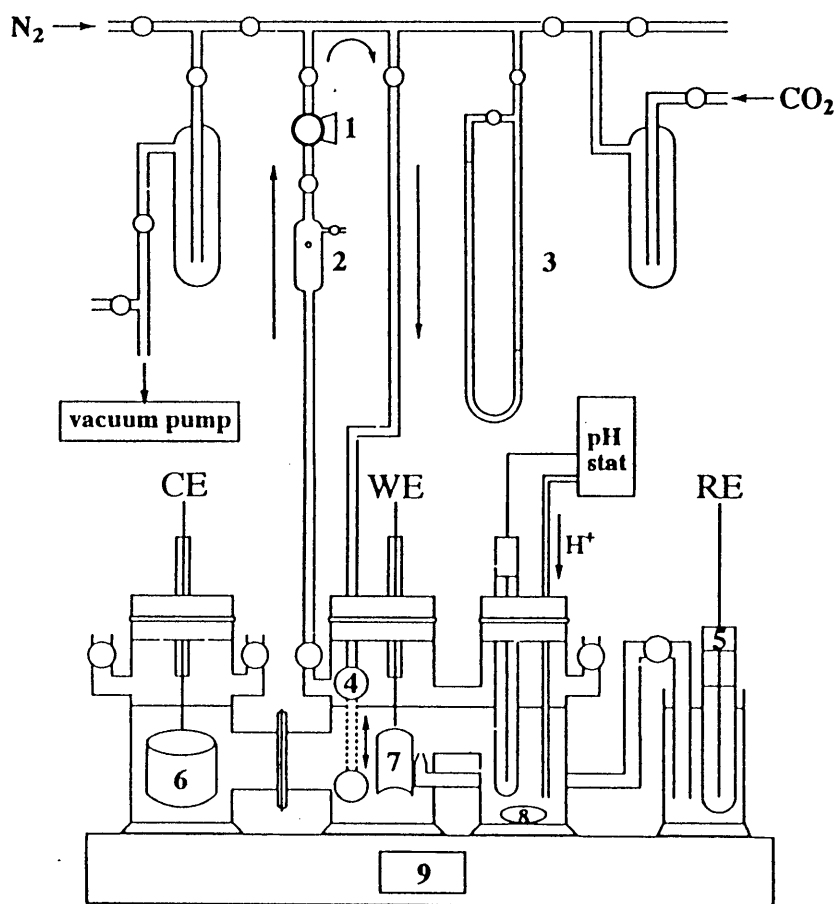


Fig.2-4 Schematic illustration of the apparatus.

1, circulating pump; 2, sampling; 3, manometer; 4, bubbler;  
 5, reference electrode(SCE); 6, counter electrode(Pt gauze);  
 7, working electrode; 8, stirrer tip; 9, magnetic stirrer

電解液はあらかじめN<sub>2</sub>で十分脱気してからセルに入れた。その後CO<sub>2</sub>を系内に導入、分留精製を行った後にセル内に導入、バブリングすることでCO<sub>2</sub>を飽和させた。

電解は基本的に-0.8Vで24時間行った。電解中、気相部はポンプで循環させ、電解液のpHはpHスタットNPH-660ND（日伸理化）で一定に保った。電解終了後、カソード溶液は蒸留することで濃縮・脱塩した後にスチームクロマトグラム、有機酸分析システムで分析した。スチームクロマトグラフではメタノール、アセトアルデヒド、エタノール、アセトン、1-プロパノール、2-プロパノールの、有機酸分析システムではギ酸、酢酸、乳酸の同定、定量を行った。電極に吸着した生成物は電極を蒸留水に浸漬し、そのまま蒸留を行うことで取り出し、濃縮した試料を同様に分析した。循環系内のCO<sub>2</sub>中の生成物はガスクロマトグラフにて分析した。それぞれの分析装置の分析条件は以下に示した。

#### 1.ガスクロマトグラフによる分析

GC-8A IFガスクロマトグラフィー（島津製作所）

使用カラム : モレキュラーシーブ 5Å(2m、ガラスカラムに充填)  
キャリアガス : N<sub>2</sub>  
注入口温度 : 150℃  
カラム温度 : 100℃  
検出器温度 : 150℃  
検出器 : FID (H<sub>2</sub>:純度99.99%、岩谷瓦斯)

GC-8A ITガスクロマトグラフィー（島津製作所）

使用カラム : モレキュラーシーブ 5Å(2m、ガラスカラムに充填)  
キャリアガス : He (純度99.99%、岩谷瓦斯)  
注入口温度 : 90℃

カラム温度 : 50℃  
検出器温度 : 90℃  
検出器 : TCD

## 2. スチームクロマトグラフによる分析

GC-103FP SSC-1スチームクロマトグラフィー (大倉理研)

使用カラム : Porapak R-O (3m、ガラスカラムに充填)  
キャリアガス : H<sub>2</sub>O  
注入口温度 : 180℃  
カラム温度 : 130℃  
検出器温度 : 180℃  
検出器 : FID (H<sub>2</sub>:純度99.99%、岩谷瓦斯)

## 3. 有機酸分析システムによる分析

CDD-6A 有機酸分析システム (島津製作所)

使用カラム : Shim-pack SCR-102HG (6.0mm I.D. × 50mL)  
移動相 : 5mM p-トルエンスルホン酸水溶液  
緩衝液 : 5mM p-トルエンスルホン酸 }  
          100 μM EDTA } 混合水溶液  
          20mM Bis-Tris }  
カラム温度 : 40℃

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 修飾電極の表面解析

各修飾段階における ex situ FTIR 反射スペクトル測定を行った。その結果を Fig.2-5に示した。Pt電極を測定した場合、吸収は特に観察されなかったが、PBの修飾を施すことで $2100\text{cm}^{-1}$ に鋭い吸収が観察された。これは $\text{C}\equiv\text{N}$ 三重結合の伸縮振動に帰属され<sup>7)</sup>、PBのCNイオンによる吸収を示している。他に、 $670, 2350\text{cm}^{-1}$ にはそれぞれ $\text{CO}_2$ の変角、伸縮振動に帰属される吸収が観察された。<sup>8)</sup>

その電極にPAnを積層化した電極で同様の測定を行うと、 $1600, 1500, 1300\text{cm}^{-1}$ に新たな吸収が観察された。これはベンゼン環とキノンジイミン伸縮振動、ベンゼン環伸縮振動、C-N伸縮振動にそれぞれ帰属され、PAnによる吸収ピークであることを示している。加えて、 $840\text{cm}^{-1}$ にパラ置換ベンゼンのC-H面外変角振動に帰属される吸収が、そして $1130\text{cm}^{-1}$ にはドーピング状態に基づく吸収が観察されている。<sup>9)</sup>このとき、先ほど観察されたPBの吸収は強度が低くなっているが、依然として観察されており、PBがPAn修飾によって被覆、積層化されていることを示している。

さらに脱ドーピング処理後、鉄-クロモトロープ酸(FeC)錯体を固定化した電極を測定したところ、ドーピング状態に基づく $1130\text{cm}^{-1}$ の吸収が大きく減少し、 $600, 1100, 1140, 1340\text{cm}^{-1}$ においてスルホン酸、 $-\text{SO}_3$ に帰属される吸収が新たに観察された。中でも $1140\text{cm}^{-1}$ の吸収は芳香族スルホン酸の対称伸縮振動に帰属され、この吸収から電極にFeC錯体が固定化されていることがわかった。またFeC固定前の電極と同様にPB, PAnによる吸収が観察されており、積層膜電極に金属錯体を固定した電極が形成されたことが示された。

同様に各修飾段階における電極のSTM電子顕微鏡によって観察した結果を Fig.2-6に示した。Pt電極では非常に平滑な表面が観察されたが、PB被膜の電析およびPAn被膜の積層化によって微少な起伏と大きな起伏が観察された。これは膜

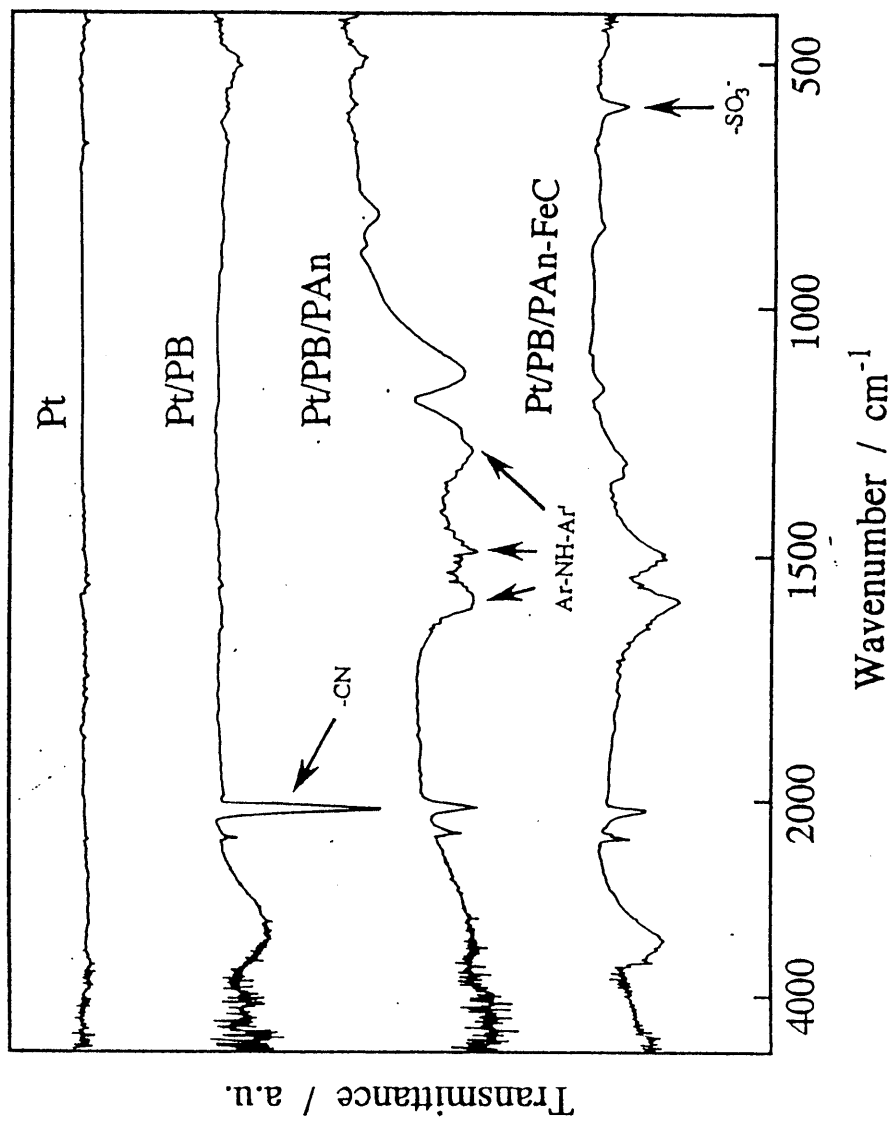


Fig.2-5 FT-IR reflection spectra of the various modified electrode.

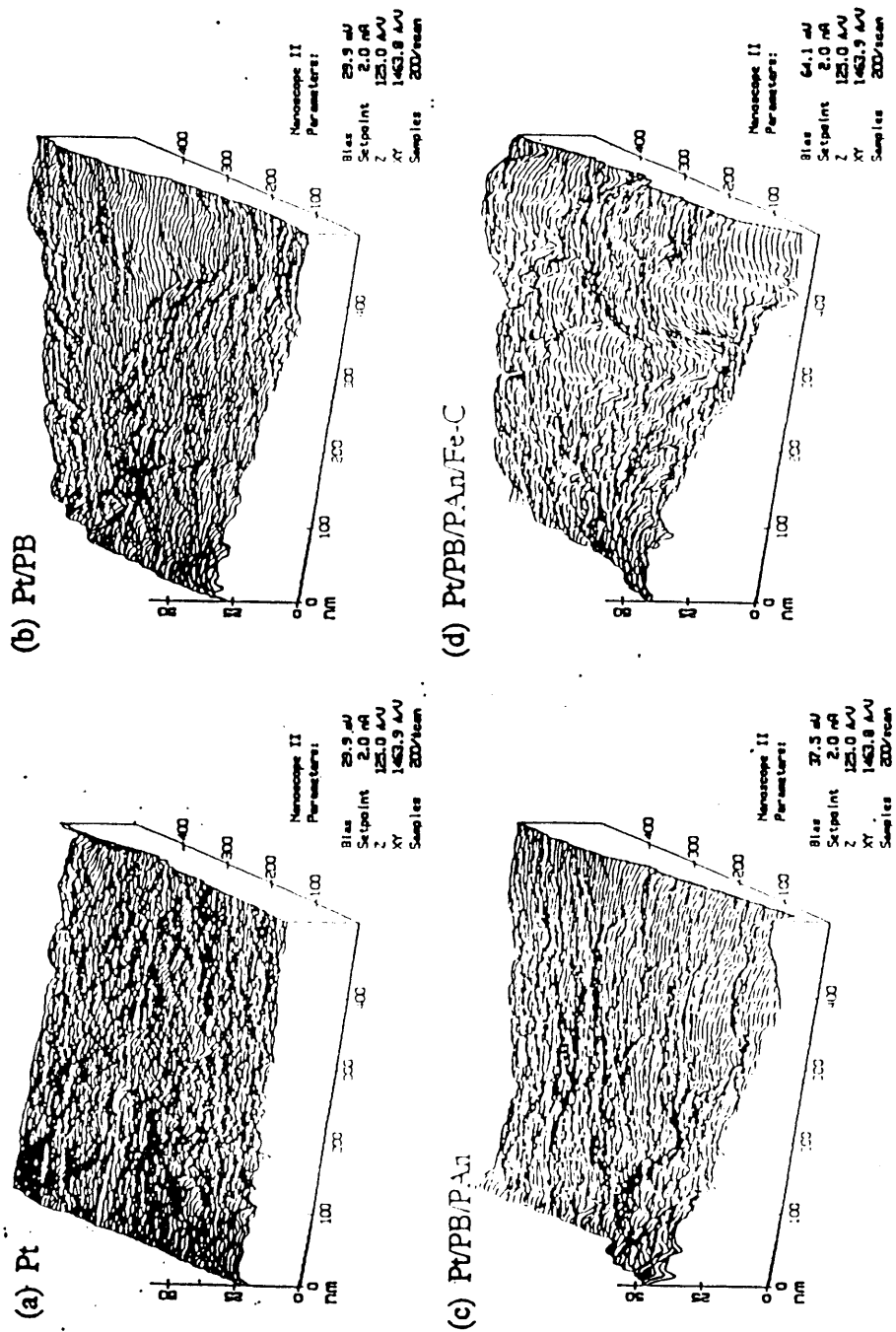


Fig.2-6 STM images of the surfaces of modified electrode.

修飾によって電極表面の有効表面積が増大していることを示しており、反応場面積の増大による触媒能の向上が期待できる。また、FeC錯体を固定すると大きな塊状の起伏が観察された。これはFeC錯体の固定化の際に電極の表面状態が大きく変化していることを示しており、FeCの固定化が起こっていることを示している。この結果、修飾膜の積層化および錯体の固定化によって電極表面の表面は大小さまざまな起伏が生じており、これは反応場面積の増大による触媒能の向上が期待できる。

### 2.3.2 サイクリックボルタンメトリーによる特性解析

各修飾段階における修飾電極を用いて、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。その結果をFig.2-7に示した。PBのみを修飾した場合（1. 点線）、PB自身の酸化還元と水素の吸脱着による可逆な酸化還元ピークがそれぞれ+0.2, -0.4Vに観察された。<sup>10)</sup>特に水素の吸脱着のピーク電流は非常に大きく現れた。

PAnを積層化すると（3. 破線）水素の吸脱着ピークは大きく減少しており、PAnの積層化によって水素吸着が大きく抑制されたことを示している。PAnは吸着水素が生成する電位において絶縁体であり、電気化学反応は起こらないと見る事ができるため、この吸着水素生成の抑制はPAn膜によってプロトンを還元する被覆されたことを意味していると考えられる。また、PAnの酸化還元は+0.30, +0.55Vに現れた。<sup>11)</sup>このうち+0.30VのピークはPAnのみを修飾した電極の測定結果（2. 一点破線）と比較してピーク電流が大きく、これはPBの酸化還元ピークが重なっていることを示している。これはPBの上層にPAn被膜が修飾され、抵抗となっているため酸化波は酸化方向に、還元波は還元方向に移動し、PAnのピークと重なっていることを示している。これはPBの酸化還元にはK<sup>+</sup>イオンの移動を必要とするため、この移動がPAn膜によって阻害されるためと推察される。

さらにFeC錯体を固定化すると（4. 実線）、そのピーク電流は全体的に抑制された。これはドーパントが移動しやすいCl<sup>-</sup>から固定されたFeCに置換されたため

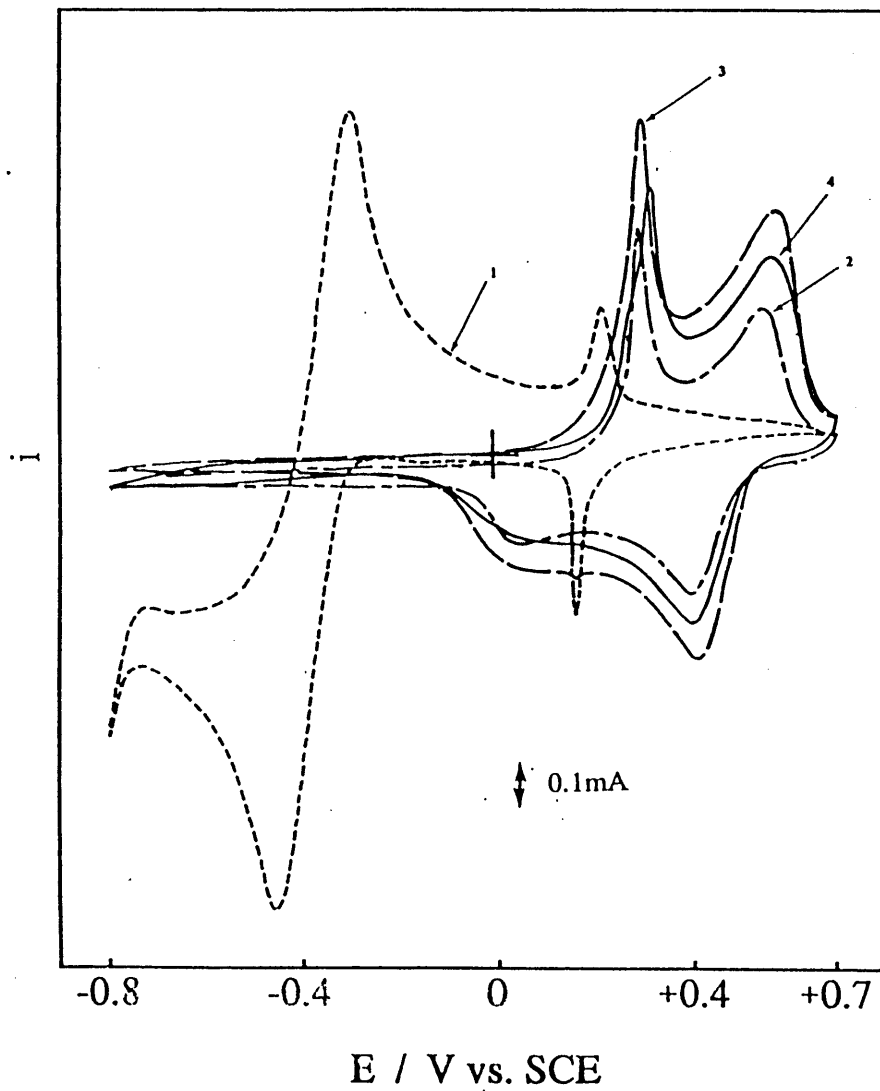


Fig.2-7 Cyclic voltammograms for various electrodes in 0.05M KCl solution of pH3.  
 Electrodes: 1, Pt/PB; 2, Pt/PAN; 3, Pt/PB/PAN;  
 4, Pt/PB/PAN-FeC. Sweep rate,  $10\text{mV s}^{-1}$



と考えられる。このときサイクル数に対してピーク電流の大きな変動は観察されていない。このことはドーピングによって固定されたFeC錯体がこの電位範囲のサイクルによっては脱ドーピングされないことを示している。

さらにPBの膜厚を変化させて電解を行った結果をFig.2-8に示した。4.8mC cm<sup>2</sup>の修飾量では、-0.4Vに見られる水素の吸脱着による酸化還元ピークは観察されなかったが、PBの膜厚を厚くしていくにしたがって、酸化還元ピークがはっきりと現れた。これはPBが水素の吸脱着を促進していることを示しており、修飾量が多いほどその効果が大きいことを示している。これは同時にPBの酸化還元に必要なプロトン、K<sup>+</sup>イオンが、PAn膜内を通して十分に供給されていることも示している。また同様の測定をN<sub>2</sub>飽和の電解液中でも測定した（破線）。比較するとN<sub>2</sub>飽和よりもCO<sub>2</sub>飽和の方が水素吸着による還元ピーク電流が大きく現れていたが、そのときの酸化ピーク電流には大きな変化が見られなかった。これはCO<sub>2</sub>飽和において吸着水素が多く生成していることと、酸化時にはその過剰分が消失していることを示している。このことからCO<sub>2</sub>飽和下では吸着水素の生成が促進されており、その吸着水素がCO<sub>2</sub>還元消費されていることがわかった。この結果から本電極がCO<sub>2</sub>還元に対して触媒活性を持っていることが明らかとなった。。

### 2.3.3 電解還元における修飾膜の効果

電極修飾を部分的に行った各種電極を用いて、実際に電解を行った結果をTable2-1に示した。表には各生成物の収量、電解中の総通電量(Q)、全電流効率( $\eta$ )の他に、各生成物の収量を炭素数倍して合計した値( $\Sigma C_i$ )を示した。算出式を以下に示した。

$$\begin{aligned} \Sigma C_i = & [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{HCOOH}] + 2([\text{CH}_3\text{CHO}] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] + [\text{CH}_3\text{COOH}]) \\ & + 3([\text{(CH}_3)_2\text{CO}] + [\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_3]) \end{aligned}$$

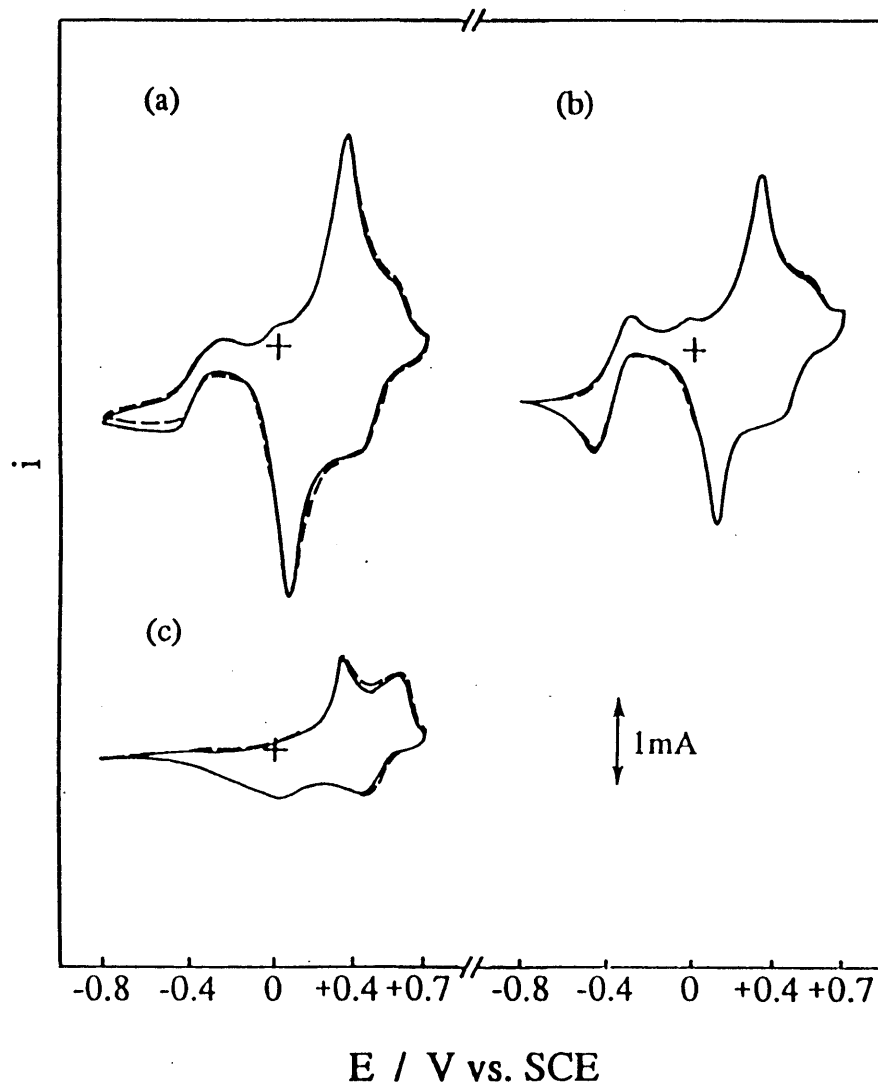


Fig.2-8 Cyclic voltammograms of Pt/PB/PAn-FeC electrodes with different amount of PB film in the 0.05M KCl saturated with CO<sub>2</sub>(—) and N<sub>2</sub>(-----).  
The deposited amounts of PB: a, 24; b, 14.4; c, 4.8 mC cm<sup>-2</sup>

Table2-1 Yields of the products obtained from the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on various electrodes in 0.5M KCl solution of pH 3.<sup>a)</sup>

Run	Electrodes <sup>b)</sup>	Products / $\mu\text{M}$							$\Sigma C_t^c$ ( $\mu\text{M}$ )	Q <sup>d)</sup> (C)	$\eta^e$ (%)
		Methanol	Acetaldehyde	Ethanol	Acetone	1-Propanol	Formic	Lactic			
1	Pt	0.8	0.2	0.7	0.6	0.0	8.3	0.0	12.6	4772.2	0.0
2	Pt/PB	1.5	0.2	1.2	0.2	0.7	7.0	1.6	18.8	123.6	0.6
3	Pt/PAn	3.7	0.2	4.0	1.5	1.3	0.0	17.1	72.1	32.9	8.1
4	Pt/PB/PAn	1.3	0.1	2.8	2.7	1.0	12.0	9.3	57.9	37.9	5.5
5	Pt/PAn-FeC	1.0	0.3	2.2	2.4	2.5	7.0	12.1	64.0	36.7	6.7
6	Pt/PB/PAn-FeC	8.7	0.3	6.3	5.9	3.2	15.1	23.4	134.5	51.0	10.1
7 <sup>f)</sup>	Pt/PB/PAn-FeC	0.4	0.0	0.7	0.7	0.4	0.0	0.5	6.7	45.1	0.0

a) Electrolysis potential, -0.8V vs SCE; electrolysis time, 24h.

b) PB, prussian blue; PAn, polyaniline; FeC, bis(1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonato)iron(II) complex.

c) Total concentration of the products on the basis of C content.

$\Sigma C_t = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{HCOOH}] + 2([\text{CH}_3\text{CHO}] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]) + 3([\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})])$

d) Amount of the electric charge passed in the electrolysis.

e) Total current efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

f) N<sub>2</sub> was saturated instead of CO<sub>2</sub>.

この値はCO<sub>2</sub>の総還元量を示す指標として設定し、トータルカーボンと称した。

修飾を行っていないPt電極では非常に大きな通電量を示し、得られた生成物も主に低次なギ酸で、収量もわずかな量にとどまった。これは水素発生が支配的に起こっていることを示しており、生成した吸着水素はほとんど水素へと転換されていることがわかる。PBを修飾すると通電量は少なくなっており、吸着水素の生成は大きく抑制されていることが示された。これはPBが水素イオンに対して効果的に電子を授与することで過剰な吸着水素発生を抑制していることを示している。この通電量の大幅な減少にも関わらずトータルカーボンは増加していることから、PBが電極メディエーターとしてCO<sub>2</sub>還元を促進していると考えられる。このときの主生成物はギ酸であった。PAnを被覆した場合、生成物の分布に大きな変化が見られた。還元生成物の収量は大きく増大しており、特に高次なC<sub>3</sub>生成物である乳酸、アセトンなどの生成が確認された。これらの高次生成物の生成にはC-C結合の形成が必要であり、吸着水素による還元に加えて中間体同士、もしくは中間体へのCO<sub>2</sub>の挿入反応が必要となる。PAnは疎水的雰囲気を持っており、中間体である有機種を安定な形で保持することができるため、CO<sub>2</sub>もしくは異なる中間体と反応することによる、高次な生成物への転換が起こりやすいものと考えられる。また、PAnの被覆によって通電量は減少している。これは前項で述べたように、PAnは過剰な吸着水素生成を抑えているため、水素発生が抑制され、電流効率が向上していると推察される。PB,PAnを積層化した電極では電流効率はPt/PAnと比べて低くなった。これはPB膜が吸着水素の生成に関与し、水素発生が起きていることを示している。生成物を個別に見てみるとギ酸が主に生成しているが、乳酸、アセトンなども生成していた。これは先ほど示したPt/PB, Pt/PAn電極で主に得られていたものであり、この点からPt/PB/PAn積層膜電極がPt/PB, Pt/PAn電極の双方の特性を保っていることを示している。さらにその電極にFeC錯体を固定した場合、収量は大きく増大した。通電量は大きくなっているものの、

電流効率は向上しており、FeC錯体修飾の効果の大きさを示している。FeCは2:1錯体を形成すると中心金属であるFe<sup>II</sup>が空のd<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道を持っており、CO<sub>2</sub>の酸素原子が負に分極し、Fe<sup>II</sup>の鉄原子に配位することでCO<sub>2</sub>が活性化されているものと推察される。これによってCO<sub>2</sub>は金属錯体に保持され、膜内にて生成している吸着水素およびCO<sub>2</sub>還元中間体との反応を容易にすると考えられる。対照実験としてCO<sub>2</sub>に代わりN<sub>2</sub>を電解液中に飽和させた電解液を用いた電解を行った。すると通電量はやや低くなっただけであったが、生成物はほとんど得られておらず、これら生成物がCO<sub>2</sub>還元によって生じていることが明らかとなった。

つづいて錯体の配位子としていくつかの化合物を用いて電解を行い、その結果をTable2-2に示した。配位子としてスルホサリチル酸、タイロン、クロモトローブ酸を用いた。いずれの錯体を用いた場合も主生成物として乳酸が得られており、そのほかにギ酸、メタノールなどのアルコールが検出された。得られた生成物には大きな変動はなく、これらの金属錯体の共通点である中心金属が錯体の触媒能に大きく関わっていることを示唆している。遷移金属錯体を電極に修飾して電解を行った場合、その金属板電極を用いて電解を行った場合と同様の触媒作用を示すという報告もあり<sup>12)</sup>、これは錯体の中心金属が生成物の選択性に大きく関与しているということを裏付けている。しかし選択性には多少の変動があり、タイロン、クロモトローブ酸を用いた場合にトータルカーボンは大きく、タイロンは乳酸への、クロモトローブ酸ではアセトン、エタノールへの選択性が高くなっていた。以降の電解ではタイロンおよびクロモトローブ酸を配位子として用い、電解を行った。

#### 2.3.4 電解液による還元への影響

前項の電解結果より、プロトンの電解還元によって生じる吸着水素の生成量がCO<sub>2</sub>還元に大きな影響を与えていることが示された。それをもっと詳しく調べるため、電解液のpHを変化させて電解還元を行った。Table2-3に鉄-タイロン錯体

Table2-2 Yields of the products obtained from the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on various electrodes in 0.5M KCl solution of pH 3.<sup>a)</sup>

Run	Electrodes <sup>b)</sup>	Products / $\mu\text{M}$						$\Sigma C_i^c)$ ( $\mu\text{M}$ )	Q <sup>d)</sup> (C)	$\eta^e)$ (%)	
		Methanol	Acetaldehyde	Ethanol	Acetone	1-Propanol	Formic				Lactic
1	Pt/PB/PAn-FeS	1.2	0.0	2.5	1.2	1.4	13.0	16.6	76.8	38.7	6.7
2	Pt/PB/PAn-FeT	2.2	0.0	3.4	2.0	0.6	8.8	27.4	105.8	43.6	8.3
3	Pt/PB/PAn-FeC	3.5	0.0	5.1	8.0	2.3	12.4	19.8	116.4	38.5	12.2

a) Electrolysis potential, -0.8V vs SCE; electrolysis time, 24h.

b) PB, prussian blue; PAn, polyaniline; FeS, bis(sulfosalicylato)iron(III) complex; FeT, bis(1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonato)iron(II) complex; FeC, bis(1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonato)iron(II) complex.

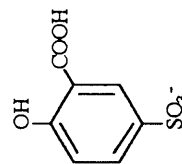
c) Total concentration of the products on the basis of C content.

$\Sigma C_i = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{HCOOH}] + 2([\text{CH}_3\text{CHO}] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]) + 3([\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})])$

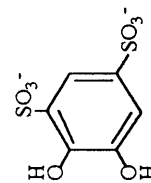
d) Amount of the electric charge passed in the electrolysis.

e) Total current efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

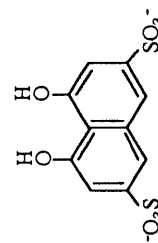
f) N<sub>2</sub> was saturated instead of CO<sub>2</sub>.



S : Sulfosalicylic acid



T : Tiron



C : Chromotropic acid

Table2-3 Yields of the products obtained from the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on the FeT fixed PB/PAN modified electrode in 0.5M KCl solutions of various pH.<sup>a)</sup>

Run	pH	Products / $\mu\text{M}$						$\Sigma \text{Ct}^{\text{b)}$ ( $\mu\text{M}$ )	Q <sup>c)</sup> (C)	$\eta^{\text{d)}$ (%)
		Methanol	Acetaldehyde	Ethanol	Acetone	1-Propanol	Formic			
1	2.0	4.9	0.2	2.9	5.0	0.0	0.0	41.7	108.6	4.9
2	3.0	5.2	0.3	8.7	5.3	0.0	0.0	72.2	73.4	12.7
3	4.0	7.5	1.0	2.1	6.9	0.0	0.0	5.7	40.8	5.4
4	5.0	6.6	0.3	10.1	3.9	0.0	0.0	1.2	34.0	6.0
5	6.0	6.3	0.2	7.6	3.7	0.0	0.0	0.0	20.6	8.1

a) Electrolysis potential, -0.8V vs SCE; electrolysis time, 24h.

b) Total concentration of the products on the basis of C content.

$\Sigma \text{Ct} = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{HCOOH}] + 2([\text{CH}_3\text{CHO}] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]) + 3([\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})])$

c) Amount of the electric charge passed in the electrolysis.

d) Total current efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

e) N<sub>2</sub> was saturated instead of CO<sub>2</sub>.

(FeT)を固定した修飾電極を用い、様々なpHに電解液を調整して電解を行った結果を示した。pHを低くしていくにつれて、すなわち水素イオン濃度を高くしていくにしたがって通電量は増大しており、吸着水素が多く生成していることを示している。それにつれてトータルカーボンは増加しており、これは吸着水素がより多く生成することでCO<sub>2</sub>と吸着水素の反応が起こりやすくなり、CO<sub>2</sub>還元が進行しやすくなったことを示している。しかしpH2では逆に減少しており、過剰に生成した吸着水素が競争反応である水素発生につながり、競争反応そのもの、もしくは発生した水素ガスの気泡がCO<sub>2</sub>還元を阻害しているものと考えられる。pHが下がるにつれて通電量は増大しているが、電流効率が最もよかったのはpH3であり、CO<sub>2</sub>還元には適度な吸着水素の生成が必要であることを示している。このとき生成物の分布を見ると、pH6では主生成物はエタノールで、ほかにアセトン、メタノールが生成しているが、pHを低くするとこれら生成物の収量の増大とともに、あらたに乳酸の生成が検出され、その収量は急速に増大した。これは吸着水素の生成量が生成物の選択性に影響を与えていることを示しており、十分な吸着水素の生成によって乳酸が生成することを明らかにした。

さらに電解液中のCO<sub>2</sub>濃度を高くするために、支持塩をKClからKHCO<sub>3</sub>に変えて同様の電解を行った結果をTable2-4に示した。主生成物はKClの場合と異なり、エタノールであった。pHに対する生成物選択性への影響はKClの場合とほぼ同様の傾向が得られたが、すべてのpHにおいてエタノール、メタノール、アセトンの選択性が高かった。水素化によって生成物が生成すると考えると、アルコール、アセトンなどは有機酸類よりもより多くの水素を必要とする。したがって過剰に生じている吸着水素が反応にも用いられており、アルコール、アセトンの選択性を高めたと考えられる。しかしトータルカーボンはKClの場合よりも低くなっていた。残る要因はCO<sub>2</sub>の供給であり、CO<sub>2</sub>が十分に供給されていないとしか考えられない。これは以下のように説明することができる。まずCO<sub>2</sub>は溶液中で以下のような平衡状態にある。



Table 2-4 Yields of the products obtained from the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on the FeT fixed PB/PAN modified electrode in 0.5M KHCO<sub>3</sub> solutions of various pH.<sup>a)</sup>

Run	pH	Products / $\mu\text{M}$							$\Sigma C_t^b$ ( $\mu\text{M}$ )	Q <sup>c)</sup> (C)	$\eta^d$ (%)
		Methanol	Acetaldehyde	Ethanol	Acetone	1-Propanol	Formic	Lactic			
1	2.0	7.4	0.2	15.1	5.6	0.0	0.0	11.0	87.8	988.5	0.4
2	3.0	3.4	0.1	5.9	3.1	0.0	0.0	1.6	29.5	79.9	2.2
3	4.0	3.3	0.2	20.4	6.1	0.0	0.0	3.8	73.9	71.3	4.6
4	5.0	3.1	0.3	7.0	2.7	0.0	0.0	0.0	23.1	62.5	2.9
5	6.0	2.9	0.1	5.6	2.2	0.0	0.0	0.0	20.9	51.6	2.2

a) Electrolysis potential, -0.8V vs SCE; electrolysis time, 24h.

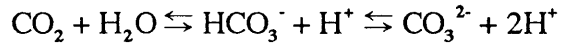
b) Total concentration of the products on the basis of C content.

$\Sigma C_t = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{HCOOH}] + 2([\text{CH}_3\text{CHO}] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]) + 3([\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})])$

c) Amount of the electric charge passed in the electrolysis.

d) Total current efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

e) N<sub>2</sub> was saturated instead of CO<sub>2</sub>.



この平衡はpHによって移動し、pHが低いほど左よりとなる。CO<sub>2</sub>還元の収量はpHが低いほど大きく、その条件であるほどCO<sub>2</sub>還元により有利であるといえる。したがってCO<sub>2</sub>還元はCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>からは進行せず、電解液中に溶解したCO<sub>2</sub>によって進行すると考えられる。そして還元によって消費されたCO<sub>2</sub>は平衡の移動によって供給され、CO<sub>2</sub>の濃度は保たれるが、電極近傍にあるCO<sub>2</sub>の濃度は高くないためKHCO<sub>3</sub>溶液中にもかかわらずCO<sub>2</sub>還元の総量は大きくならないと考えられる。またいずれのpHにおいても通電量は大きく、トータルカーボンは低い結果を示した。電流効率は低くなっており、KClの場合と比べて水素発生が起きやすくなっているものと考えられる。これは支持塩に起因すると考えられ、Cl<sup>-</sup>が水素発生を抑制している可能性が示唆された。これはCl<sup>-</sup>が電極に特異吸着することで水素発生を抑制しているものと推察される。KHCO<sub>3</sub>がKClよりも還元量が少ないのは、この水素発生によってCO<sub>2</sub>還元反応が阻害されているためと考えられる。

さらに支持塩の影響を見るために、KCl、NaClを支持塩として用い、濃度を変化させて電解を行い、その結果をTable2-5に示した。支持塩の濃度は0.2M、0.5Mとした。するとKClの場合では濃度の高い方が通電量およびトータルカーボンが高くなった。しかしNa<sup>+</sup>ではその変化はほとんど見られておらず、先ほどのCl<sup>-</sup>による吸着水素の抑止では説明できない。これはPBの酸化還元イオン選択性によるものと考えられる。PBはK<sup>+</sup>イオンのドーピングレベル、または電荷補償のためのカチオン種によって、酸化還元特性に影響が出るという報告がある。<sup>4),13)</sup>これはPBの酸化還元においてカチオンの出入りを伴っていることに帰因している。PBはゼオライト状の結晶格子の構造をとっており、この格子にカチオンが出入りすることで電化補償が行われる。この時、水和イオン半径の小さいK<sup>+</sup>は容易に移動できるが、水和イオン半径の大きなNa<sup>+</sup>は結晶格子内に移動できず、酸

Table 2-5 Yields of the products obtained from the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on FeC fixed PAn/PB/Pt electrode in various electrolyte of pH3.<sup>a)</sup>

Run	Electrolyte	Products / $\mu\text{M}$						$\Sigma C_t^b$ ( $\mu\text{M}$ )	Q <sup>c)</sup> (C)	$\eta^d$ (%)
		Methanol	Ethanol	Acetone	1-Propanol	Formic	Lactic			
1	0.5M KCl	8.7	6.3	5.9	3.2	15.1	23.4	133.9	51.0	10.1
2	0.2M KCl	1.6	3.2	4.1	1.5	9.6	10.0	64.6	36.5	6.3
3	0.5M NaCl	1.5	3.7	3.0	1.7	3.3	3.1	35.6	26.7	5.2
4	0.2M NaCl	1.2	1.7	1.5	2.2	5.7	3.4	31.6	18.5	6.3

a) Electrolysis potential, -0.8V vs SCE; electrolysis time, 24h.

PB, prussian blue; PAn, polyaniline; FeC, bis(1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonato)iron(II) complex.

b) Total concentration of the products on the basis of C content.

$\Sigma C_t = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{HCOOH}] + 2([\text{CH}_3\text{CHO}] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]) + 3([\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]) + [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})]$

c) Amount of the electric charge passed in the electrolysis.

d) Total current efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

化還元は抑制される。このためPBの酸化還元による吸着水素の生成も阻害され、CO<sub>2</sub>還元が進行しなかったと考えられる。このためNa<sup>+</sup>における結果と比較してK<sup>+</sup>では通電量が大きく、トータルカーボンも大きくなったものと考えられる。

### 2.3.5 長時間電解還元

電解時間を変化させて電解を行った結果をFig.2-9に示した。通電量が10C以下の短時間の電解では主生成物はギ酸であり、そのほかの生成物はわずかしか見られなかった。10C以上の通電量ではギ酸の生成量の増加は抑制され、乳酸の生成量が増加し始め、14C通電後はその他の生成物、特にアセトンの収量が増加しました。CO<sub>2</sub>還元中間体が膜内に保持され、さらなる反応が進行していると考ええると、この結果からCO<sub>2</sub>の水素化によってまずギ酸中間体が生成、膜内に保持され、より高次の還元生成物へと転換される反応経路の存在を示唆している。低次のメタノール、エタノールなどは中間体から派生した生成物であり、最終的にC<sub>3</sub>化合物である乳酸へ、そしてさらにアセトンへと転換されていると見ることができる。さらにそのときのトータルカーボンを通電量に対してプロットすると(Fig.2-10)通電量に対して直線的に増大している。このことは電気化学的に反応が進行しており、この電極が長時間の電解にも耐える高い安定性を持つことを示している。

また電位を変化させて24時間の電解を行った結果をTable2-6、Fig.2-11に示した。この電極では-0.2Vとって貴な電位においても電解生成物の生成が確認できた。一般に金属板電極では金属の種類によるが-2.0Vといった非常に卑な電位でないとCO<sub>2</sub>還元は進行せず、生成物もCO、ギ酸などといった低次の生成物が主となっている。これはCO<sub>2</sub>還元の過電圧が高いのが原因であり、またその効率も水素発生が競争反応となるため非常に低い。しかしこの電極では-0.2Vといった貴な電位においても生成物の生成が確認でき、最も高い電流効率を示した-0.8VにおいてはC<sub>3</sub>化合物である乳酸が主生成物として得られていることから、この修飾電極が非常に高い触媒能を保持していることを示している。

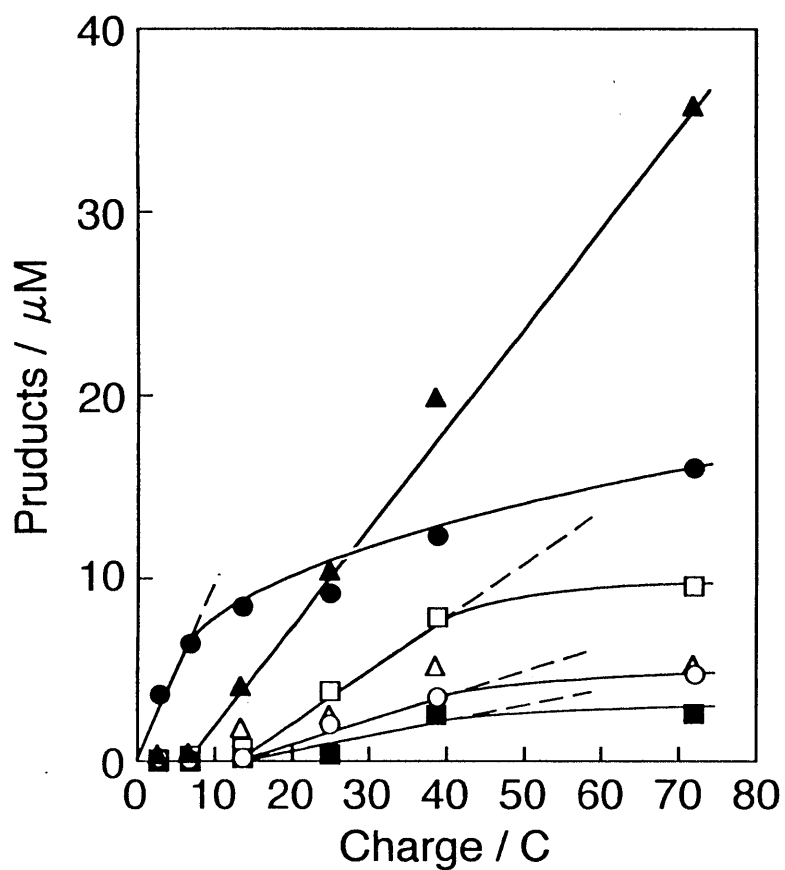


Fig.2-9 Relationship between the amount of the products and electric charge passed during the electrolysis at -0.8V vs SCE.

Products: lactic acid (▲), formic acid (●), acetone (□), ethanol (△), methanol (○), 1-propanol (■).  
 Electrode: Pt/PB/PAn/FeC.

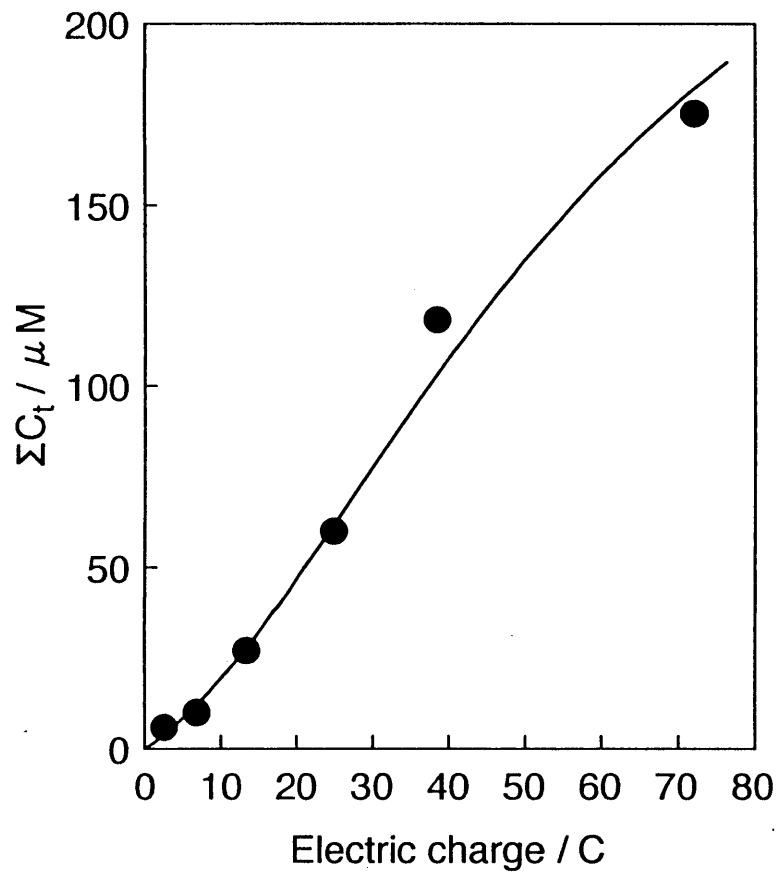


Fig.2-10 Relationship between the total carbon of the products ( $\Sigma C_t$ ) and electric charge passed during electrolysis on the Pt/PB/PAn-FeC electrode.

Table 2-6 Yields of the products obtained from the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on FeC fixed PB/PAn modified electrode in 0.5M KCl solution of pH 3.<sup>a)</sup>

Run	Potential (V vs SCE)	Products / $\mu\text{M}$							$\Sigma C_t^b$ ( $\mu\text{M}$ )	Q <sup>c)</sup> (C)	$\eta^d$ (%)
		Methanol	Acetaldehyde	Ethanol	Acetone	1-Propanol	Formic	Lactic			
1	-0.2	1.2	0.0	1.1	0.6	0.4	6.0	2.8	21.8	20.1	3.5
2	-0.4	1.7	0.0	1.4	2.2	0.7	9.4	5.4	38.8	24.7	5.4
3	-0.6	2.9	0.0	3.1	5.1	1.0	11.2	13.7	79.8	29.8	9.8
4	-0.8	3.5	0.1	5.1	8.0	2.7	12.4	19.8	117.9	38.5	12.2
5	-1.0	2.9	0.1	2.8	3.0	0.8	10.2	11.5	64.7	135.4	1.9
6	-0.2	1.7	0.3	1.5	1.9	0.5	8.3	5.8	38.3	2357.8	0.1
7 <sup>e)</sup>	-0.8	1.3	0.1	0.6	1.6	0.0	2.8	0.0	10.5	31.2	1.6

a) Electrolysis time, 24h; PB, prussian blue; PAn, polyaniline; FeC, bis(1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonato)iron(II) complex.

b) Total concentration of the products on the basis of C content.

$\Sigma C_t = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{HCOOH}] + 2([\text{CH}_3\text{CHO}] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]) + 3([\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})])$

c) Amount of the electric charge passed in the electrolysis.

d) Total current efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

e) N<sub>2</sub> was saturated instead of CO<sub>2</sub>.

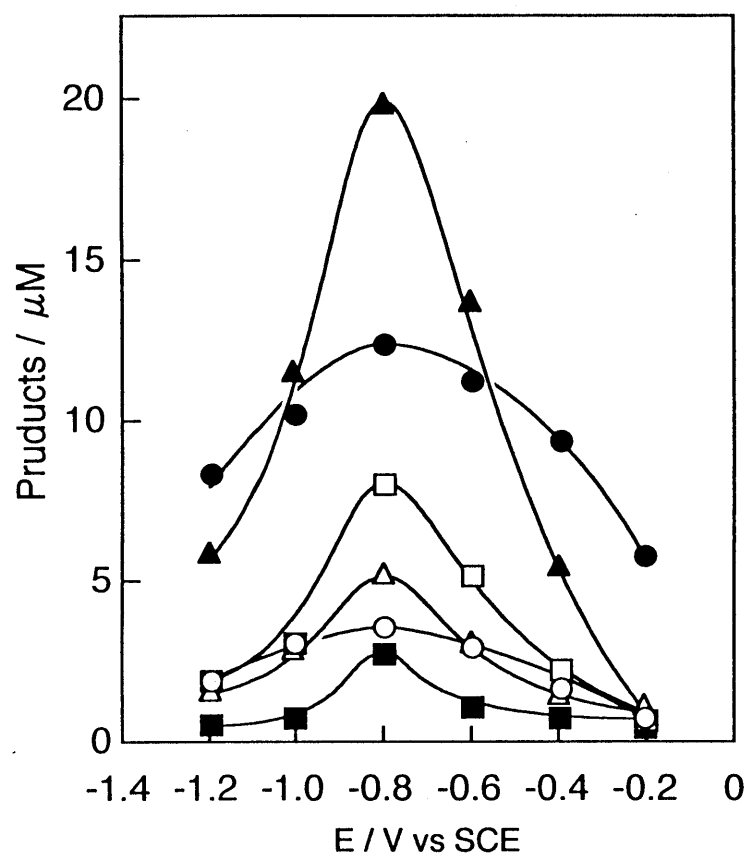


Fig.2-11 Relationship between the amount of the products and the electrolysis potential.  
 Products: lactic acid (▲), formic acid (●), acetone (□), ethanol (△), methanol (○), 1-propanol (■).  
 Electrode: Pt/PB/PAN/FeC; electrolysis time, 24h.



また、電位を卑な電位にしていくにしたがって生成物の収量は増大し、-0.8Vで最大となった。これは卑な電位にしていくことで吸着水素の生成が促進され、CO<sub>2</sub>還元が進行するようになったと考えられ、前項で示したように乳酸の選択性が高くなっているのはそれを裏付けている。同様の条件でCO<sub>2</sub>にかわりN<sub>2</sub>で飽和させて電解を行った場合、(Run 7)収量、電流効率とも低く、これらの生成物がCO<sub>2</sub>の還元によって生成したことを示している。N<sub>2</sub>飽和においても生成物が検出されるのは、N<sub>2</sub>をバブリングによって飽和させ、その他の溶存気体を追い出しているため、CO<sub>2</sub>を完全に除去することが困難なためと考えられる。さらに卑な電位にすることで通電量は急速に増大しており、電流効率も低くなることから、競争反応である水素ガス発生が支配的になっていることを示している。これはすべての生成物の収量について一様に減少していることから、水素ガスの発生によってCO<sub>2</sub>が電極近傍に拡散しにくくなっているものと推察される。

### 2.3.6 修飾膜と還元反応

電解還元の前後の電極のex situ FTIR反射スペクトル測定の結果をFig2-12に示した。(a)は電解前のもの、(b)はCO<sub>2</sub>を飽和させた0.5M KCl中で24時間電解還元を行った後に測定したものである。電解前の電極(a)では前に示したFig.2-5と同様にそれぞれの修飾被膜および錯体に帰属される吸収が観察された。しかし電解後の電極(b)では還元生成物によるものであろう吸収が多数観察された。それぞれ脂肪族第一アルコールのC-O伸縮振動(1045cm<sup>-1</sup>)、脂肪族第二アルコールC-O伸縮振動(1170cm<sup>-1</sup>)、脂肪族カルボン酸のC-O伸縮振動(1370cm<sup>-1</sup>)および変角振動(1720cm<sup>-1</sup>)に帰属される。これらの吸収からアルコール類、およびカルボン酸類の生成が示され、これは電解還元によって得られた生成物であるメタノール、エタノール、2-プロパノールおよびギ酸、酢酸、乳酸に対応する。

これらスペクトルに加えて1700cm<sup>-1</sup>に-CO•NH-に帰属される吸収が観察された。この吸収から電極を還元する過程でPAnのイミン基とCO<sub>2</sub>の間に相互作用が存在

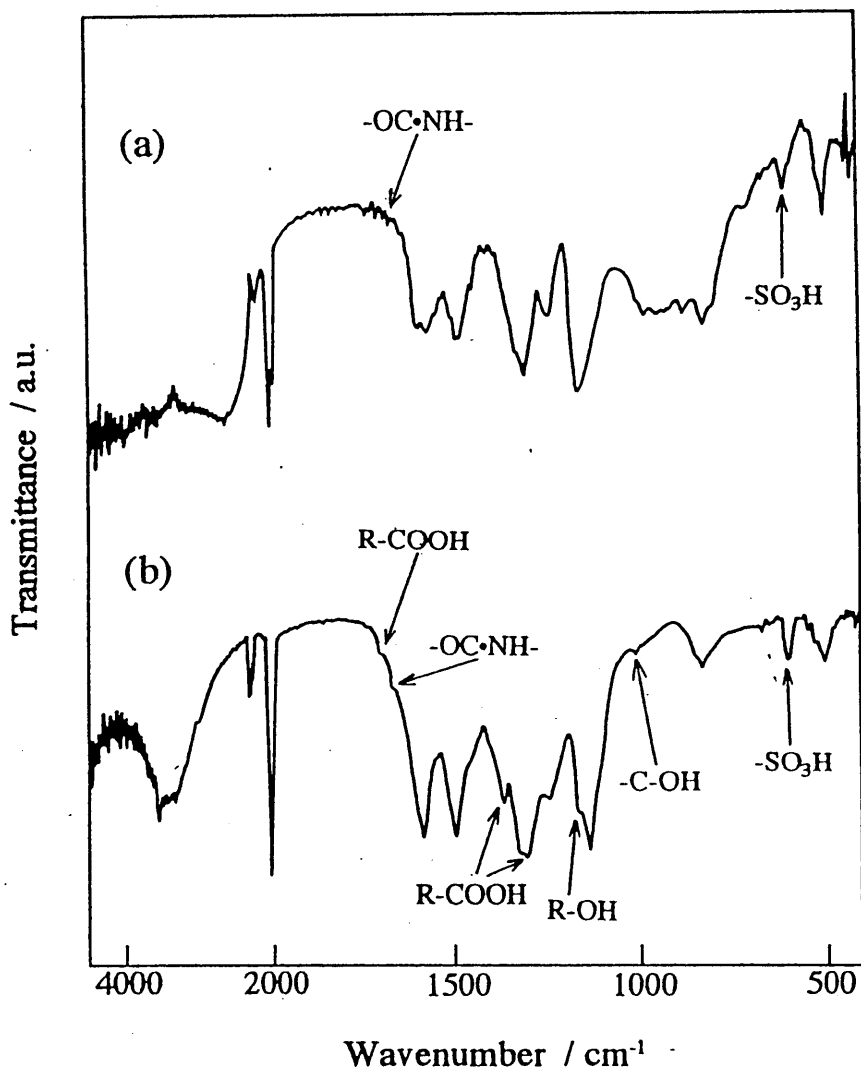


Fig.2-12 FT-IR spectra of the Pt/PB/PAN-FeC electrodes before (a) and after (b) the electrolysis in the 0.5M KCl solution saturated with CO<sub>2</sub>.

していることが示された。この吸収は電解後の分析では低波長へシフトしており、 $\text{CO}_2$ が中間体および生成物へと転換された後もこの相互作用は働いており、活性化することでさらなる反応を促進していると考えられる。この結果からPAnは自身が持つ疎水的雰囲気によって中間体を保持しているだけでなく、還元によって電子の局在化したPAnの窒素原子と $\text{CO}_2$ の親電子的炭素が結合し、 $\text{CO}_2$ を活性化していることが示された。この電極の詳細な活性化機構については後の章で述べるが、2.3.3項の電解結果を考慮すると、 $\text{CO}_2$ はPAnとFeCの双方からバイファンクショナルに活性化されることで $\text{CO}_2$ 還元が促進されているものと考えられる。このようにして活性化された $\text{CO}_2$ は吸着水素によって還元、中間体へと転換されるが、中間体もこの活性化の影響下にあることが示されており、さらなる $\text{CO}_2$ や中間体との反応などを経て、高次の還元生成物へと転換されるのを助けているものと考えられる。

## 2.4 結言

Pt/PB/PAn-FeC積層膜電極の電気化学的測定からは修飾電極の被覆によって水素吸着の抑制が観察され、競争反応である水素発生が抑制されることが明らかとなった。このとき、修飾によって電極表面には大小の起伏が現れており、同時に活性表面積の増大が観察された。

本電極を用いて電解還元を行った結果、-0.2Vという非常に貴な電位から生成物の生成が観察され、最適電位である-0.8Vにおいては主生成物としてC<sub>3</sub>化合物である乳酸が得られ、他にギ酸、メタノール、エタノール、アセトンの生成が確認された。このことは本電極が非常に高い触媒能を持っていることを示している。この触媒能は長時間の電解においても保持された。またこの修飾電極では支持塩はKClが最適であった。これはPBが酸化還元する際にはゼオライト構造内部にカチオンが入り出す必要があるが、Na<sup>+</sup>イオンはイオン半径が大きいため、この構造内に入りにくく、吸着水素の生成が困難になるためと考えられる。

また電解初期ではギ酸が主に生成するが、電解が長時間に及ぶにつれて他の生成物、特に乳酸の生成が顕著になった。これはCO<sub>2</sub>がギ酸中間体を経て、様々な生成物へと転換されていくことを示唆している。また電解前後の電極のex situ FT-IRスペクトルから-CO•NH-結合の存在が示され、電解結果とあわせるとCO<sub>2</sub>はPAnと金属錯体の双方からバイファンクショナルに活性化され、CO<sub>2</sub>還元が促進されていることが明らかとなった。

## 参考文献

1. J. F. Keggin and F. D. Miles, *Nature*, **137**, 577 (1936)
2. K. Itaya, I. Uchida, and V. D. Neff, *Acc. Chem. Res.*, **19**, 162 (1986)
3. 大西正義, 旭硝子財団研究報告, **60**, 81 (1992)
4. K. Itaya, N. Shoji, and I. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3423 (1984)
5. A. Kitani, J. Yano, and K. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.*, **209**, 227 (1992)
6. J. Yano, K. Ogura, A. Kitani, and K. Sasaki, *Synthetic Metals*, **52**, 21 (1992)
7. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, 有機化合物のスペクトルによる同定法, 東京化学同人 (1983)
8. 田中誠之, 飯田芳男, 機器分析 (改訂版), 71 (1990)
9. J. Tang, *Synth. Meth.*, **24**, 231 (1988)
10. K. Ogura, M. Migita, and K. Wadaka, *J. Mol. Catal.*, **67**, 161 (1991)
11. W. -S. Huang, B. D. Humphrey, and A. D. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 2385 (1986)
12. N. Furuya and K. Matsui, *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 181 (1981)
13. L. M. Siperko and T. Kuwana, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 396 (1983)

## 第3章 WO<sub>3</sub>/PAn/PVS積層膜電極によるCO<sub>2</sub>還元

### 3.1 緒言

タングステンブルー-WO<sub>3</sub>はタングステン酸、もしくは酸化タングステン(IV)を還元、加熱して得られる青色顔料である。この詳細な組成・構造については未だ解明されていないが、WO<sub>3</sub>とそれより低い酸化数を持つ酸化物の固溶体であると考えられており、その組成はW<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、もしくはW<sub>4</sub>O<sub>11</sub>であると考えられている。タングステンブルーは一般にWO<sub>3</sub>と呼称されているので、本論文ではその呼称にしたがって以後記述する。WO<sub>3</sub>はW(V)とW(IV)の干渉によって強い青色を呈しており、PBと同様にエレクトロクロミズム材料として期待されている。<sup>1)~3)</sup>また、これらは電極のメディエーターとして触媒効果を示し、フェノールの電解酸化などで効果を上げている。我々はタングステン酸(H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)水溶液中で陰極還元することによって電極表面に電析し、電極メディエーターとして使用した。

さらにその上層には前章でも使用したPAn膜を被覆し、さらにドーピングによってポリビニル硫酸(PVS)を固定した。PVSはその分子内に硫酸基を有しており、全体的にアニオン性であるため、陽分極によってPAn表面に固定化することができる。また疎水的雰囲気を持つため有機化合物との親和性が高く、膜内で中間体をより高次の生成物へと転換するのを助けると考えられる。

以上のような電極触媒効果の複合化によってCO<sub>2</sub>還元の高効率化を目指し、タングステンブルー/ポリアニリン-ポリビニル硫酸からなる修飾電極を作製し、水系においてCO<sub>2</sub>還元を行った。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試料および試料ガス

本章で使用した試薬は市販の特級試薬（和光純薬）を特に精製することなくそのまま使用した。

N<sub>2</sub>ガス（純度99.999%、北九州日酸）を電解液中の溶存ガスの除去のために使用した。CO<sub>2</sub>ガス（純度99.99%、岩谷瓦斯）は液体窒素温度でトラップに捕集し、分留精製してから使用した。

### 3.2.2 電極修飾方法

定電位電解実験には白金平板電極（表面積25.8cm<sup>2</sup>）を、表面解析には白金平板電極（表面積3.55cm<sup>2</sup>）を使用した。

前処理として0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中、+2.5V (vs SCE)で十分に陽分極した。この操作は同溶液中で-0.2~+1.25Vの電位範囲のサイクリックボルタモグラム(CV)曲線がずれなく、可逆的に安定して得られるまで行った。また、表面積はこの時の吸着水素の脱離電気量から算出した。

WO<sub>3</sub>の修飾はP.K.Shenらの方法を参考にして行った。<sup>4)</sup>まずタングステン酸水溶液を以下の方法で調製した。タングステン酸粉末を30%過酸化水素水に加えて反応させた。このとき多量の熱を発生するため、過酸化水素水を水で冷却しながら少量ずつ加えた。すべて反応させ、発熱反応が終了した後に余剰の過酸化水素を除去するために白金黒をつけた白金はくを浸漬し、十分な時間静置した。白金黒からの気泡の発生が消失したのを確認してからタングステン濃度が100mMになるように蒸留水で希釈した。この溶液を保管し、使用する溶液はこれを希釈して作製した。この溶液は長期の保存において黄白色の沈殿を生じたので、沈殿の生じない短期間の内に使いきるように調製した。

修飾は前述の前処理を施した白金電極を50mMに希釈したタングステン酸水溶液

中で-0.45V (vs Ag/AgCl)で15分間陰分極することによって、WO<sub>3</sub>被覆電極を得た。

PAnの修飾は電位走査法によって行った。0.1M アニリン+0.05M KCl混合溶液 (pH1)に電極を浸漬し、電位走査することでアニリンの酸化重合を行い、被覆した。この時の電位走査範囲は-0.2~+0.9V、走査速度は0.1V/sとした。修飾時のサイクリックボルタモグラム(CV)曲線をFig.3-1に示した。修飾が進むにつれてピーク電流の増大が観察されるPAnによるピークは前章のPt/PB/PAn電極と同様のものが観察された。電位走査を繰り返すことで、ほぼ同電位におけるピークの電流値が増加していることからPAnがWO<sub>3</sub>修飾電極上に電析されていることがわかる。またWO<sub>3</sub>の酸化還元活性を保ったままPAnが積層化されている点も同様であり、積層化されていることが確認された。この操作は電位走査時の酸化還元電気量が560mCになるまで行った。この電気量はCVの還元側の最終時の波形の積分面積から1周目の積分面積を差し引き、電気量に換算することで求めた。

ポリビニル硫酸(PVS)の固定化はPAn膜中への電気化学的ドーピング法によって行った。

まずPAnを被覆した電極を中性リン酸塩緩衝溶液(0.025M N<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 0.025M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)中に30分間浸漬し、PAn膜形成時に膜内の電気的中性を保つために取り込まれた塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)を化学的に脱ドーブした。続いてこの電極を蒸留水で洗浄した後、ポリビニル硫酸カリウム水溶液中に浸漬し、+0.6Vで50分間陽分極することによってポリビニル硫酸を固定化した。ポリビニル硫酸カリウム水溶液はモノマーを基準として20mMとなるように調製した。使用したポリビニル硫酸カリウムは重合度1500以上のものを用い、分子量は243300以上となる。

### 3.2.3 電位走査法による測定

電気化学的測定および修飾電極の作製には前章で示した装置と同じものを使用した。

電気化学的測定には市販の一室気密セル(HX-102、北斗電工(株))を使用し



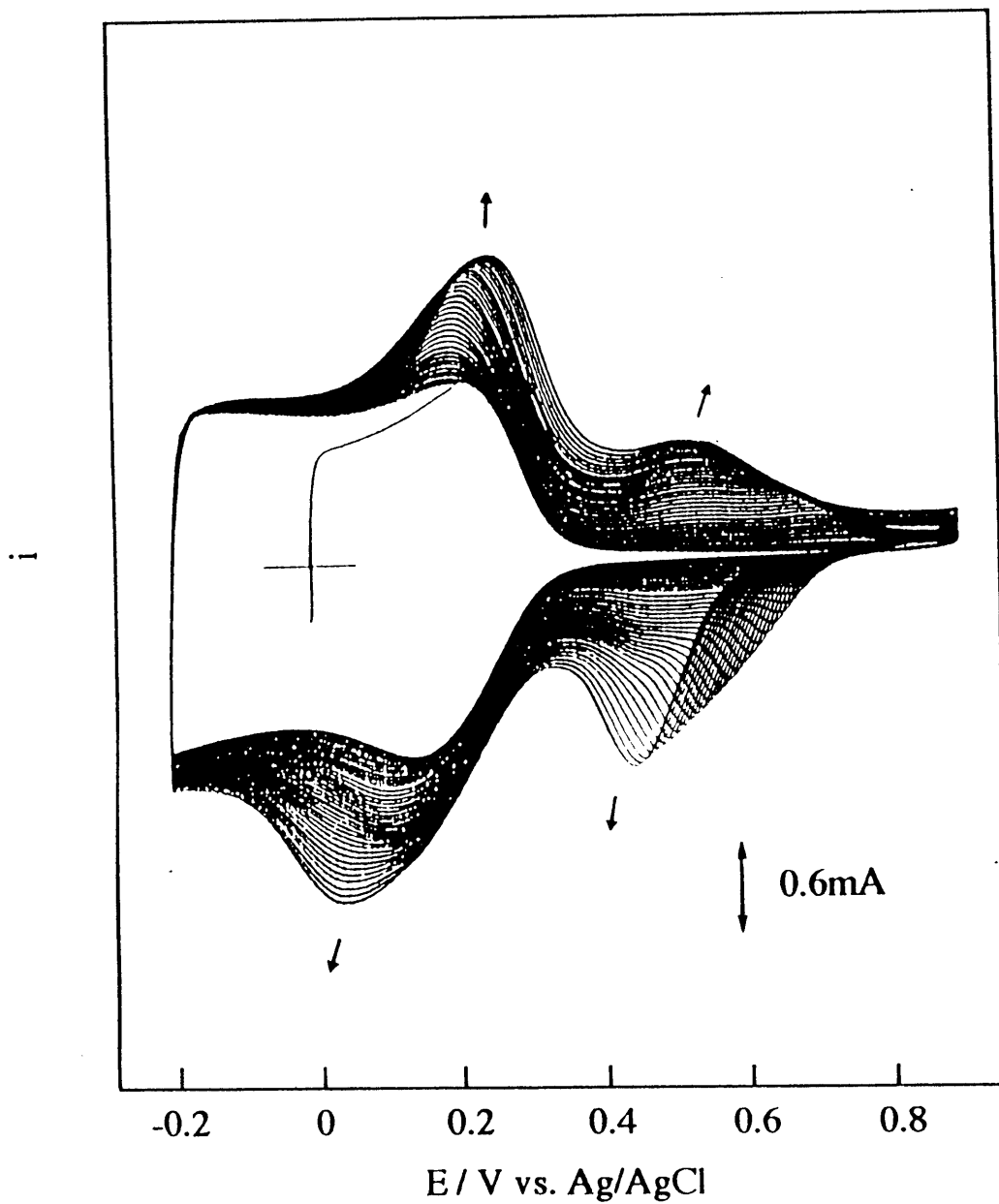


Fig.3-1 Growth CV of the Pt/WO<sub>3</sub> electrode in 0.1M aniline containing 0.05M KCl(pH1) at the scan rate of 0.1V s<sup>-1</sup>.

た。そのセルの模式図をFig.3-2に示した。作用極には前述した方法で作成した修飾電極を、対極には白金黒電極を用いた。参照極には銀/塩化銀電極を用い、セル内とは専用の液絡で接続した。電解液は溶存酸素などを除去するためにあらかじめN<sub>2</sub>でバブリングし、その後にCO<sub>2</sub>でバブリングし飽和させた。気相部は同時にN<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>で置換し、測定中は気相部のみを通気させながら測定を行った。

### 3.2.4 "その場"フーリエ変換赤外分光分析 (in situ FTIR)

"その場"フーリエ変換赤外分光分析 (in situ FTIR分析)には液体窒素温度で作動する水銀カドミウムテルライド検出器を搭載した第二試料室 SSU-8000MCTを接続し、グリッド偏光子 GPR-8000 および高感度反射測定装置 RAS-8000 を装備したフーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-8100M (島津製作所) を使用した。

in situ FTIR分析はFig.3-3に示したセルを用いて行った。底部はCaF<sub>2</sub>ディスク (直径45mm×厚さ3mm、島津製作所製) を用いて赤外透過窓とした。作用極は中空のテフロン製ピストンに組み込み固定した白金板電極 (幾何表面積0.5cm<sup>2</sup>) を使用した。電極は赤外透過窓と完全に密着させるためにアルミナスラリー (平均粒径0.3 μm、ウイルソン) を用いて鏡面研磨し、蒸留水中で超音波洗浄した。さらに前述の前処理を施すことで清浄な表面を得た。対極は白金網電極を同様に組み込んだ。ピストンは二つのOリングによってパイレックスガラス製セルに固定した。

電解液はあらかじめ20分以上N<sub>2</sub>またはCO<sub>2</sub>でバブリングして、他の溶存ガスを除去してからセル内に導入した。その後にピストンを所定の位置にセットし、電極を赤外透過窓から離れた状態で30分以上静置してから密着させて測定を開始した。

測定は以下の手順で行った。まず電位を平衡電位から基準電位まで掃引し、この状態で基準となるスペクトルを測定した (分解能8cm<sup>-1</sup>、100スキャン)。その後カソード方向またはアノード方向に電位を変化させた。スペクトル測定は測

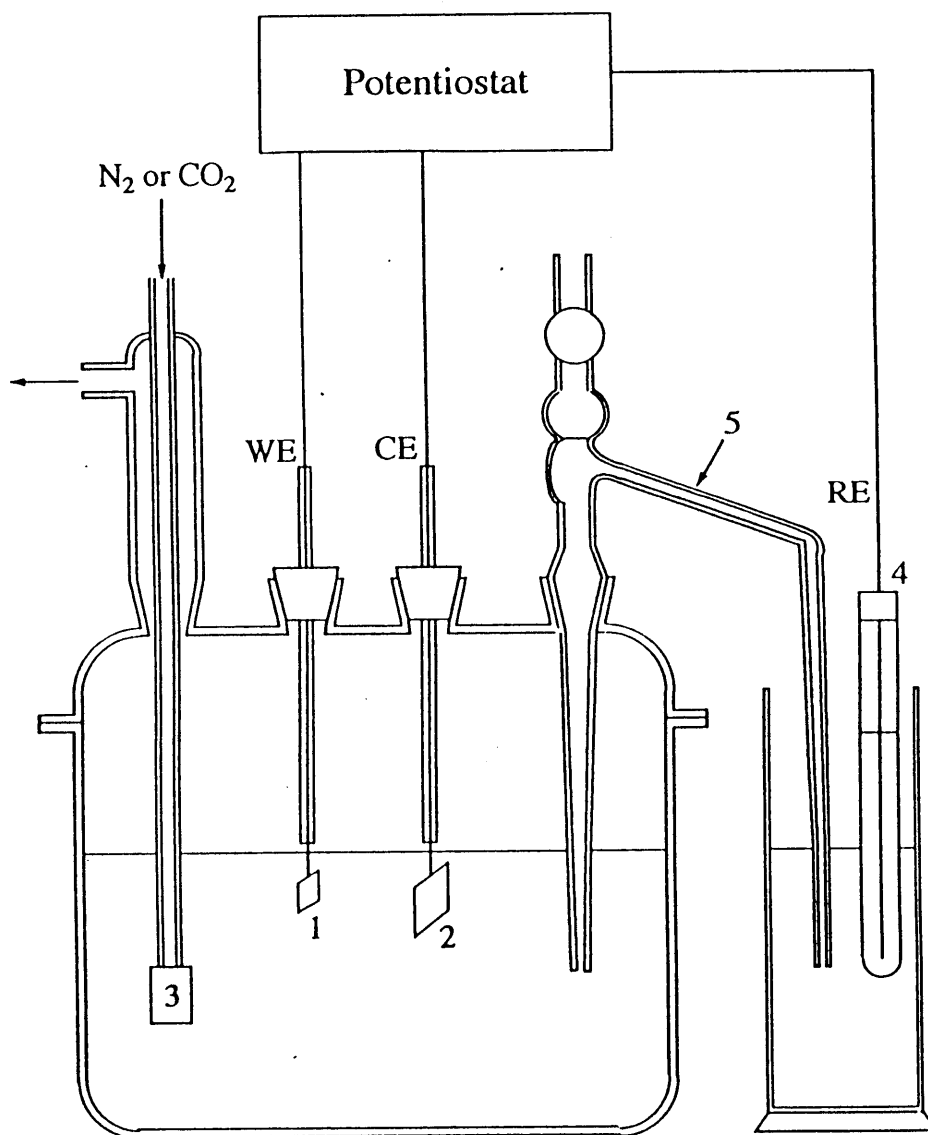


Fig.3-2 Schematic illustration of the apparatus.  
 1, working electrode; 2, counter electrode(Pt black); 3, bubbler;  
 4, reference electrode(Ag/AgCl); 5, capillary

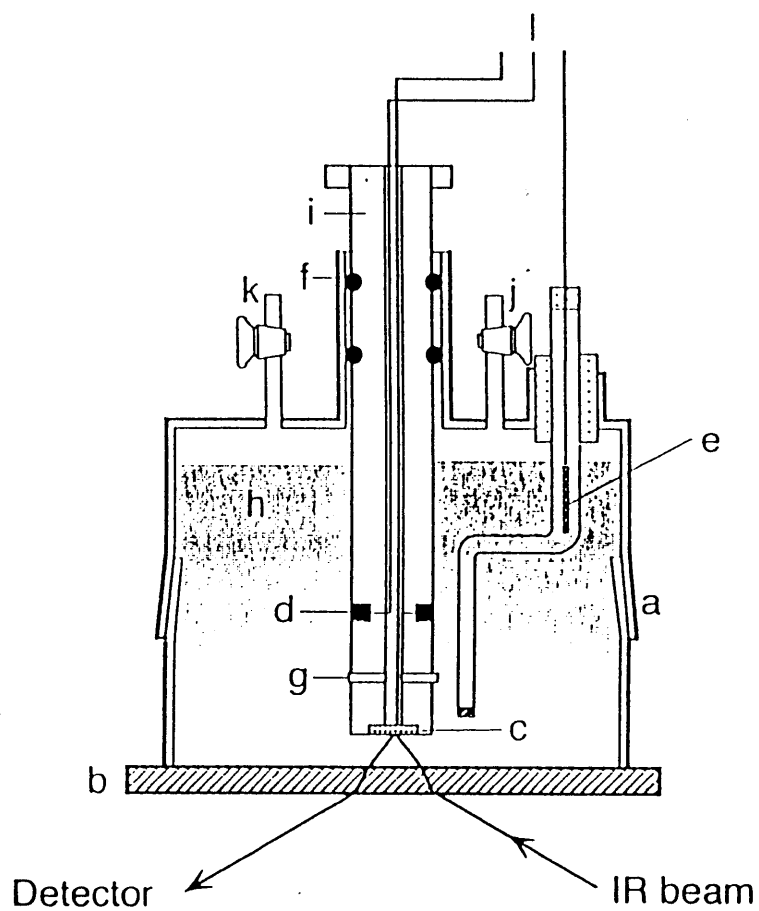


Fig.3-3 Schematic illustration of the spectroelectrochemical cell for in situ FTIR reflection absorption spectroscopy.

a, cell; b, window; c, working electrode; d, counter electrode; e, reference electrode(Ag/AgCl); f,g, o-ring; h, electrolyte; i, teflon cylinder; j, gas inlet; k, gas outlet; l, to potentiostat

定電位で1分間保持した後に行った。各電位で得られたスペクトル（シングルスペクトル）は以下の式にしたがって標準化した。

$$\Delta R/R = (R(E_2) - R(E_1)) / R(E_1)$$

$R(E_1)$ 、 $R(E_2)$ はそれぞれ基準電位、サンプル電位における反射率である。この式からFig.3-4に示すような差スペクトルが算出される。差スペクトルでは電位によって変化しない溶媒や雰囲気からの吸収が減算されることでキャンセルされ、電位変化に起因した反射率の変化のみが抽出される。この変化は図に示したとおり、吸収の増大（化学種の増大）が下向きのピークとして、吸収の減少（化学種の減少）が上向きのピークとして現れる。

### 3.2.5 定電位電解法によるCO<sub>2</sub>還元

定電位電解は2.2.5項で示した装置、方法で行った。電解液は特に指示のない限りpHを3に調整した0.5M KCl水溶液中で行った。電解液はあらかじめN<sub>2</sub>でバブリングすることで脱気した後に電解セル中に導入し、バブリングすることによってCO<sub>2</sub>を飽和させた。

電解は-0.6Vで24時間行った。電解中、気相部はポンプで循環させ、電解液はpHスタットによってpHを一定に保った。電解終了後、カソード溶液は蒸留することで脱塩、濃縮した後にスチームクロマトグラフ、有機酸分析システムで分析を行った。電極に吸着した生成物は、電極を蒸留水に浸漬し、そのまま蒸留を行うことで取り出し、濃縮した試料を同様に分析した。循環系内の気相生成物はガスクロマトグラフによって分析した。それぞれの分析装置は2.2.5項と同様の条件で測定を行った。

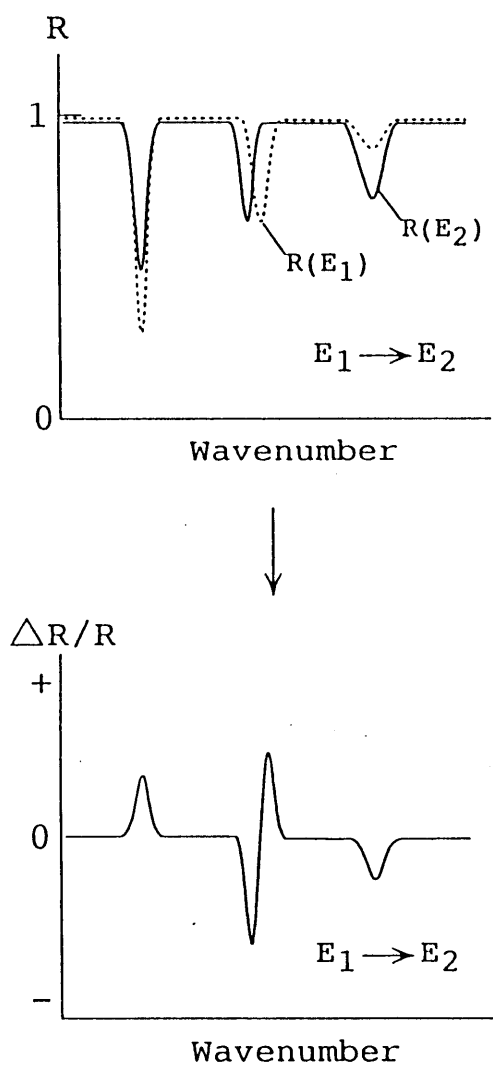
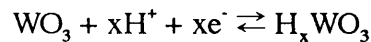


Fig.3-4 Schematic depiction of the normalized spectrum.

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 in situ FTIRによる電極表面の解析

まず修飾電極の電位に対する影響を調べるため、サイクリックボルタモグラム(CV)測定を行った。その結果をFig.3-5に示した。WO<sub>3</sub>のみを修飾した場合(1、点線) 0Vより卑な電位において広い電位範囲で酸化還元が観察された。これはWO<sub>3</sub>自身の酸化還元および水素の吸脱着による電流と見ることができる。WO<sub>3</sub>の酸化還元は以下の式のような電気化学反応によって起こる。



WO<sub>3</sub>は還元によって構造内部に水素イオンを取り込むことができ、これが活性な吸着水素として保持されCO<sub>2</sub>の水素化還元に対して触媒作用を示すと考えられる。この上層にPAnを被覆すると+0.1、+0.3Vに酸化還元ピークが現れた。これは前章でも述べたとおりPAnによるもので、WO<sub>3</sub>の被覆の影響がほとんどないということは、WO<sub>3</sub>によってPAnへ電子の電子移動が行われていること、およびPAnの酸化還元はWO<sub>3</sub>に影響されておらず、独自に酸化還元を行っていることを示している。また、先ほど示した0Vより卑な電位における酸化還元電流は減少した。これはWO<sub>3</sub>において吸着水素がPt/WO<sub>3</sub>の時ほど生成していないことを示している。この効果は上層に被覆されたPAnによるものと考えられ、水素吸着サイトがPAnによって被覆されることで吸着水素の生成量が減少したものと見ることができる。さらにPAnにドーパントとしてポリ酸であるPVSを固定化すると、その電流値はさらに低いものとなった。疎水的雰囲気を持つPVS層がPAn膜の上層に形成されたため、電解液が浸透しにくくなり、プロトンがWO<sub>3</sub>表面に到達しにくくなったものと推察される。このことからPAn,PVSによって吸着水素の生成が抑制されることで、水素発生が起こりにくくなり、効率が向上する可能性が示された。

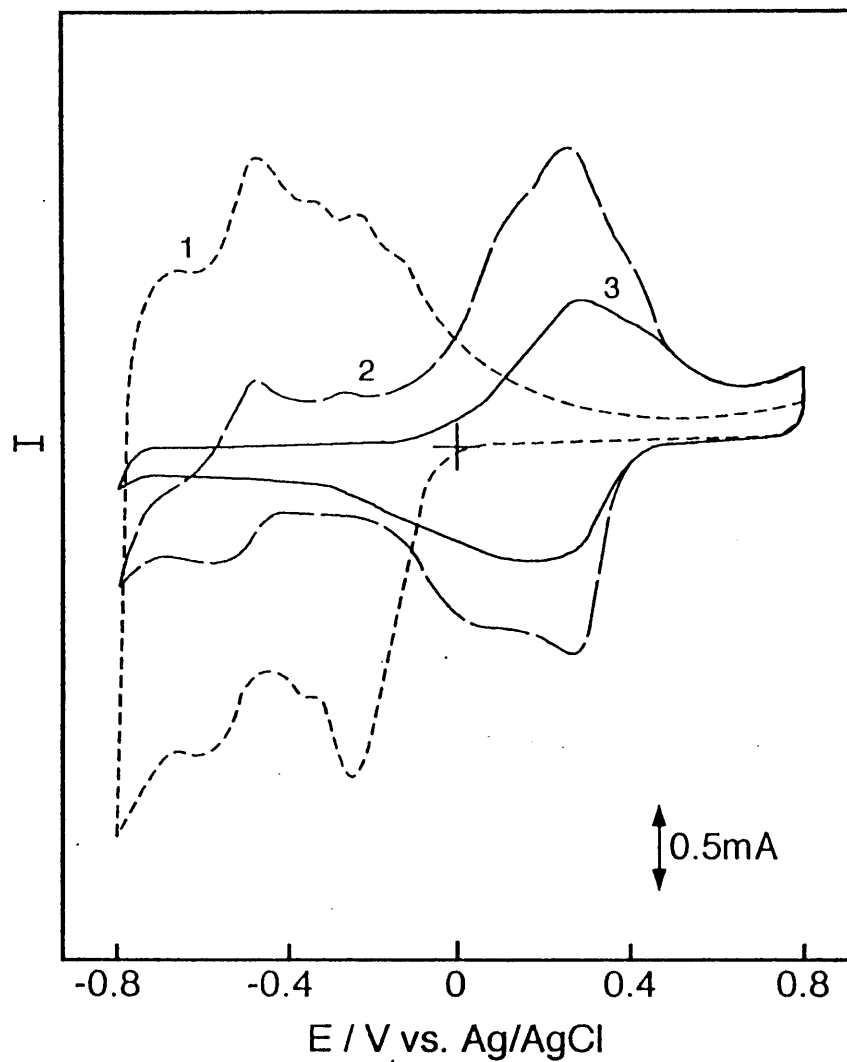
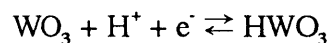


Fig.3-5 Cyclic voltammograms of (1) Pt/WO<sub>3</sub>, (2) Pt/WO<sub>3</sub>/PAN, and (3) Pt/WO<sub>3</sub>/PAN-PVS modified electrodes at the scan rate of 0.1V s<sup>-1</sup> in a 0.5M KCl solution.



CVの時と同様の各修飾段階の電極を用いて、in situ FTIR分析を行った。各修飾段階の電極を+0.25Vを基準電位として測定を行い、その後に電位をカソード方向にステップさせながら測定を行った。そのときの各電極の差スペクトルをそれぞれに示した。Pt/WO<sub>3</sub>電極では(Fig.3-6)、0Vより卑な電位において、818cm<sup>-1</sup>に下向きの増加ピークが、1107cm<sup>-1</sup>に上向きの減少ピークが観察された。これらのピークはそれぞれW(V)-OとW(VI)=Oに帰属される。<sup>5)6)</sup>すなわちW(V)-OはHWO<sub>3</sub>を、W(VI)=OはWO<sub>3</sub>を示しており、WO<sub>3</sub>の減少とともにHWO<sub>3</sub>が増加していることが示されている。この増減は電位が卑な方向に行くにしたがって進行しており、電気化学的にこの反応が進行していることがわかる。これは以下の反応が右方向に電位とともに移動していることを示す。



このことから0Vよりも卑な電位において電気化学的にWO<sub>3</sub>が還元され、構造内に水素イオンを取り込んでいることが示された。上層にPAnを被覆したPt/WO<sub>3</sub>/PAn電極では(Fig.3-7(A))、1345、1153cm<sup>-1</sup>に上向きの減少ピークが、1291cm<sup>-1</sup>には下向きの増加ピークが観察されました。減少ピークはそれぞれセミキノイド構造のC-N結合およびC-H結合に、増加ピークはベンゼン環からのC-N結合に帰属されます。<sup>7)</sup>これはPAnのセミキノイド構造からベンゼノイド構造への変化を示しており、電氣的に還元されていることを示しています。この時、先ほど示した1107cm<sup>-1</sup>の減少ピークが観察されており、WO<sub>3</sub>の還元およびプロトンの移動が依然行われていることがわかりました。さらにPVSを固定したPt/WO<sub>3</sub>/PAn-PVS電極(Fig.3-7(B))では、先ほど示されたPAnに帰属されるピークに加え、1124cm<sup>-1</sup>に増加ピークが観察された。PVSに起因する吸収と考えられる。そこでPVSをKBr法によってペレット状に整形し、ex situ FTIR分析を行った(Fig.3-8)。すると1238cm<sup>-1</sup>に同様の強い吸収が観察された。これはSO<sub>3</sub><sup>-</sup>の非対称伸縮振動に帰属さ

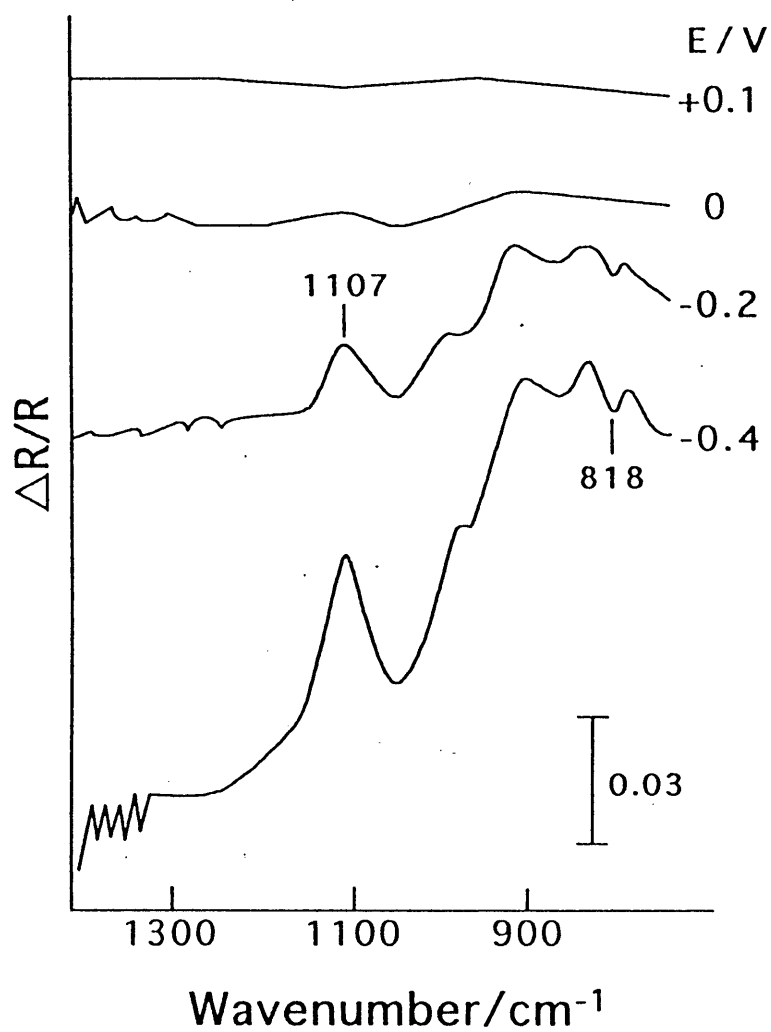


Fig.3-6 In situ FTIR reflection spectra of Pt/WO<sub>3</sub> electrode in a 0.1M KCl solution of pH4. The potential was stepped from +0.25V(base potential) to until -0.4V.

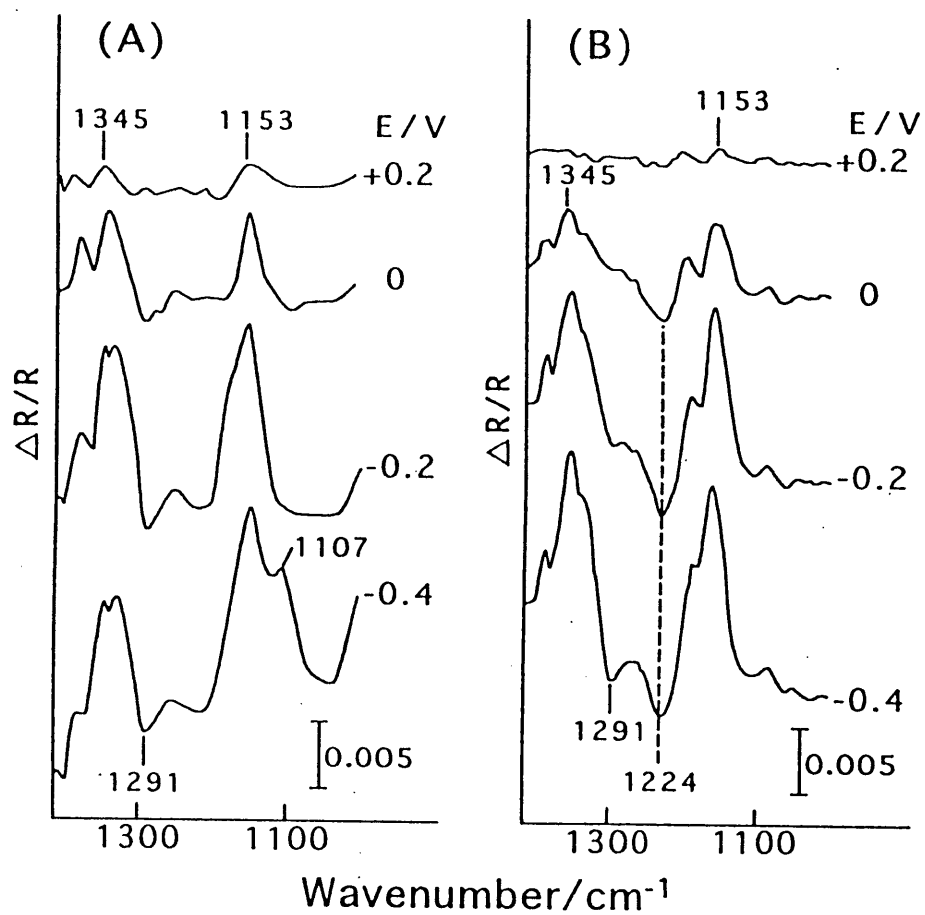


Fig.3-7 In situ FTIR reflection spectra of (A) Pt/WO<sub>3</sub>/PAn, and (B) Pt/WO<sub>3</sub>/PAn-PVS electrodes in a 0.1M KCl solution of pH4. The potential was stepped from +0.25V(base potential) to until -0.4V.

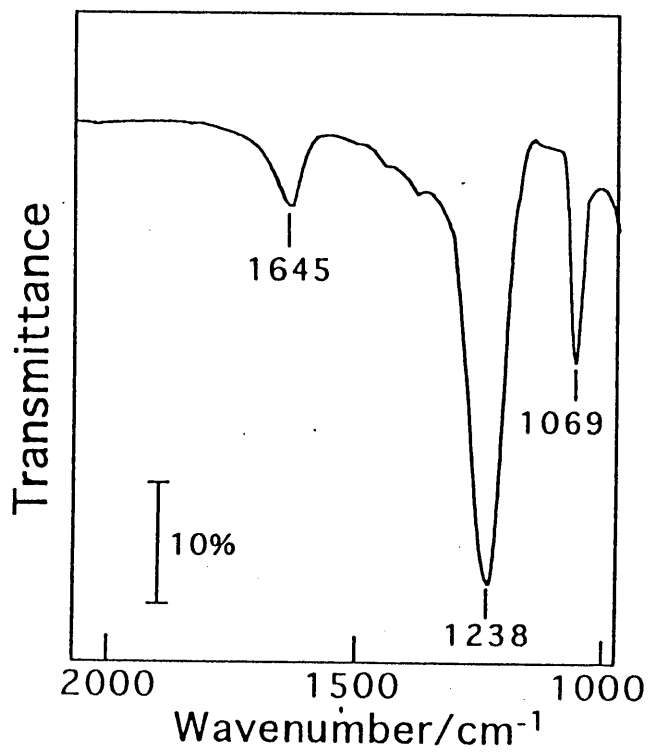


Fig.3-8 Ex situ FTIR reflection spectra of poly(vinylsulfate) powder.

れ、したがってPVSがPAn上に固定されていることが確認された。<sup>8)</sup>これらの結果より修飾電極は積層化されてもそれぞれの特性を保っていることが示された。

### 3.3.2 電位走査法による電極反応の解析

CO<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>で飽和させた電解液中で、一定時間-0.6Vで分極した後に+0.8Vまで電位を往復掃引したときの電流電位曲線を測定した。そのときの結果をFig.3-9に示した。N<sub>2</sub>飽和(a)では+0.3Vおよび+0.45Vに酸化ピークI<sub>a1</sub>,I<sub>a2</sub>がそれぞれ観察され、それに対応した還元ピークI<sub>c1</sub>,I<sub>c2</sub>もともに観察された。これはPAnのドーピング/脱ドーピングにともなう典型的な酸化還元ピークである。この2つのピーク対は酸化還元とも増大しており、分極を続けることでこれらの可逆な反応が起こりやすくなったことを示している。また、前項で述べた吸着水素の生成を示す酸化ピークは分極時間が長くなるにつれて増大していた。これについては後述する。ところがCO<sub>2</sub>飽和(b)では先ほど説明したI<sub>a1</sub>の挙動が異なっており、還元波の増大はほとんど見られずに酸化波が増大していることがわかった。これは分極時間の長期化にともなってそのピーク電流が増大していることから、-0.6Vで還元分極している間に生成したCO<sub>2</sub>還元中間体が酸化されることによる酸化電流と考えられる。この酸化ピークは+0.25Vに現れており、これは電極に吸着したCOOH<sub>ads</sub>の酸化によるものと考えられる。<sup>9)</sup>またN<sub>2</sub>飽和では大きく現れていない吸着水素の酸化ピークがはっきりと現れた(I<sub>a'</sub>)。このときのI<sub>a'</sub>のピーク電流を分極時間に対してプロットしたグラフをFig.3-10に示した。すると短い分極時間では急速にその電流が増大しており、およそ10分まで急速に増加した。これは分極中に電極表面にプロトンが還元、吸着しているが、10分でほぼ飽和することを示している。このときCO<sub>2</sub>飽和ではその電流がN<sub>2</sub>よりも非常に大きく、CO<sub>2</sub>の存在が吸着水素の生成を促進することが示唆された。これはここで用いた電解液にはCl<sup>-</sup>が含まれているため、電極に特異吸着することで吸着水素の生成が抑制されていると考えられるが、CO<sub>2</sub>がその膜内へのプロトンの移動を助けているものと考

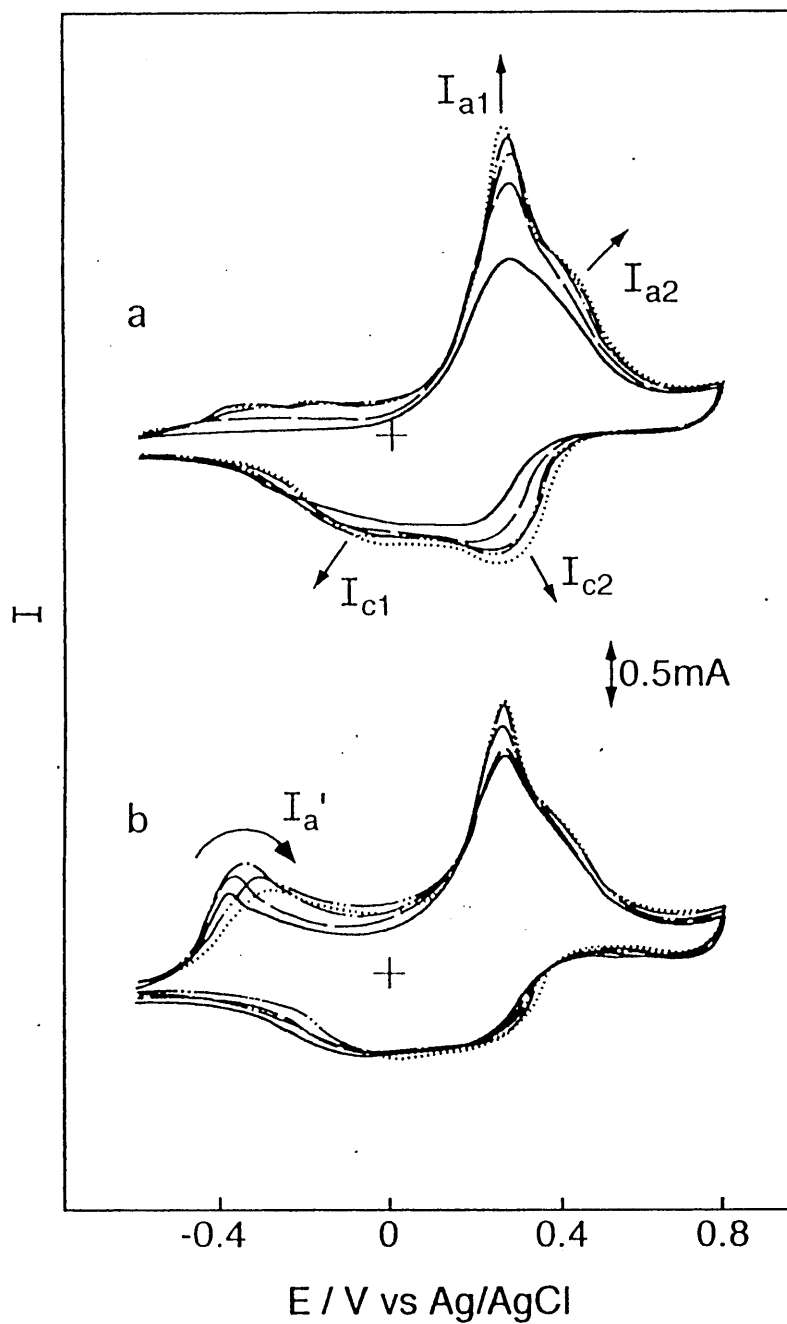


Fig.3-9 Cyclic voltammograms of Pt/WO<sub>3</sub>/PAN-PVS electrode in 0.5M KCl solution of pH4 saturated with N<sub>2</sub>(a) and CO<sub>2</sub>(b). The electrode was precathodized at -0.6V for each time prior to the measurement of the CV curve: 1min(—), 2(---), 10(— · —), 40(———), 60(·····). Scan rate, 0.1V s<sup>-1</sup>.

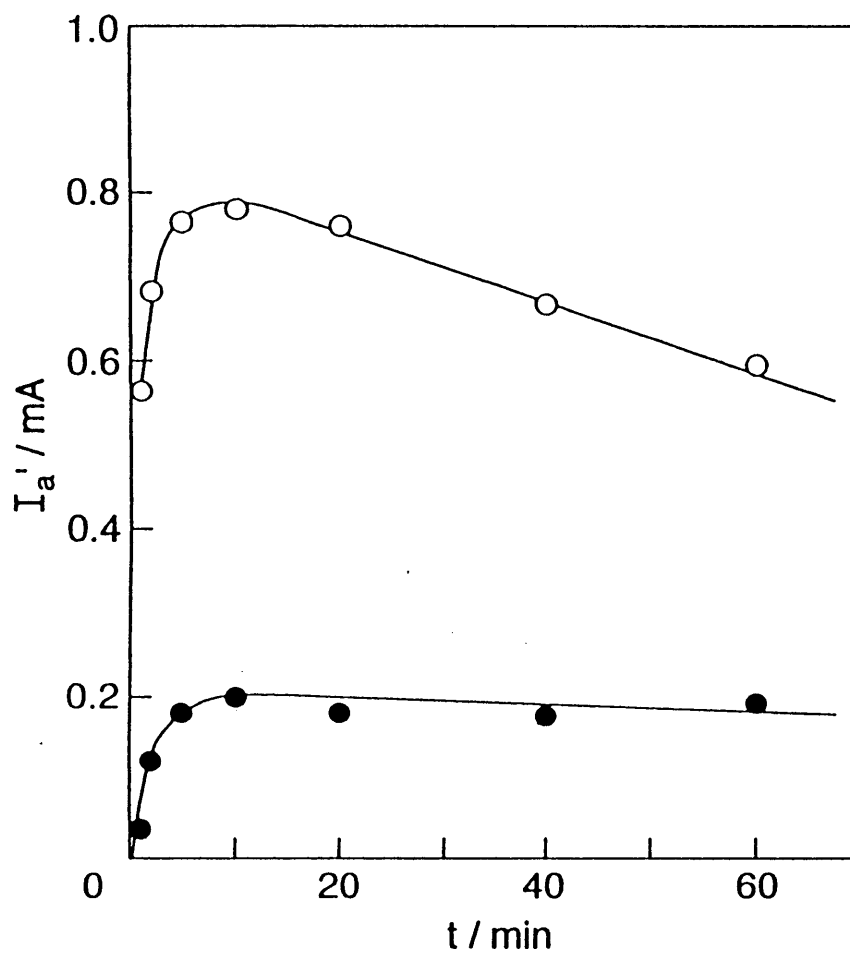


Fig.3-10 Relationship between  $I_a'$  and the cathodizing time. The electrode was precathodized at  $-0.6\text{V}$  in  $0.5\text{M}$  KCl solutions saturated with  $\text{N}_2$ (●) and  $\text{CO}_2$ (○).

えられる。さらに10分経過後、 $N_2$ 飽和ではその電流がほとんど変化しないのに対して、 $CO_2$ 飽和では徐々に減少していることが示された。これは $CO_2$ 還元で吸着水素が消費されていることを示している。それにもなって先ほど示したように $I_{a1}$ の不可逆な増大が見られた。この $I_{a1}$ は $COOH_{ads}$ 中間体の再酸化によるピーク電流であると考えられ、 $CO_2$ 還元で吸着水素が消費され、 $CO_2$ 還元中間体である $COOH_{ads}$ へと転換されているものと考えられる。pHを低くし、プロトン濃度を高くすると(Fig.3-11)、 $I_a'$ の初期のピーク電流は大幅に大きくなっており、またpHが低いほど急速に減少していることから、反応が促進されていることは明らかであり、先程述べたことを裏付けている。

さらにCl<sup>-</sup>の関与を確認するために、支持塩をKClの他に $KHSO_4$ を用いて同様の測定を行った。その結果をFig.3-12に示した。すると $N_2$ 飽和(破線)において吸着水素の酸化による $I_a'$ ピークが $KHSO_4$ を支持塩とした場合にはっきりと現れており、Cl<sup>-</sup>イオンによって吸着水素の生成が抑制されていることが示された。さらに $CO_2$ 飽和においてもそのピーク電流はKClと比較して増大していた。これは先に述べたように、Cl<sup>-</sup>の電極への特異吸着によってプロトンが電極表面に到達するのが阻害されているためと推察される。さらに $CO_2$ 飽和において支持塩に $KHSO_4$ を用いた場合、先ほど示した $I_{a2}$ の酸化電流が増大していることが明らかとなった。これは還元ピーク $I_{c2}$ のピーク電流の増大をともなっておらず、異なる $CO_2$ 還元中間体の再酸化による電流増加であると言える。これは $HCOOH$ または $CH_3OH$ に近い中間体の酸化によって生じた、電極に吸着した中間体 $CHO_{ads}$ によるものと推察される。<sup>10)</sup>これは+0.8V vs NHEにおいて酸化されると報告されている。このときの $I_a'$ と $I_{a2}$ の酸化ピーク電流を時間に対する変化をFig.3-13に示した。すると生成した吸着水素の減少に対応して $CHO_{ads}$ 中間体の再酸化による酸化電流が増加しており、 $CO_2$ 還元によって生成した吸着水素が消費され、 $CHO_{ads}$ 中間体が生成していることが示された。



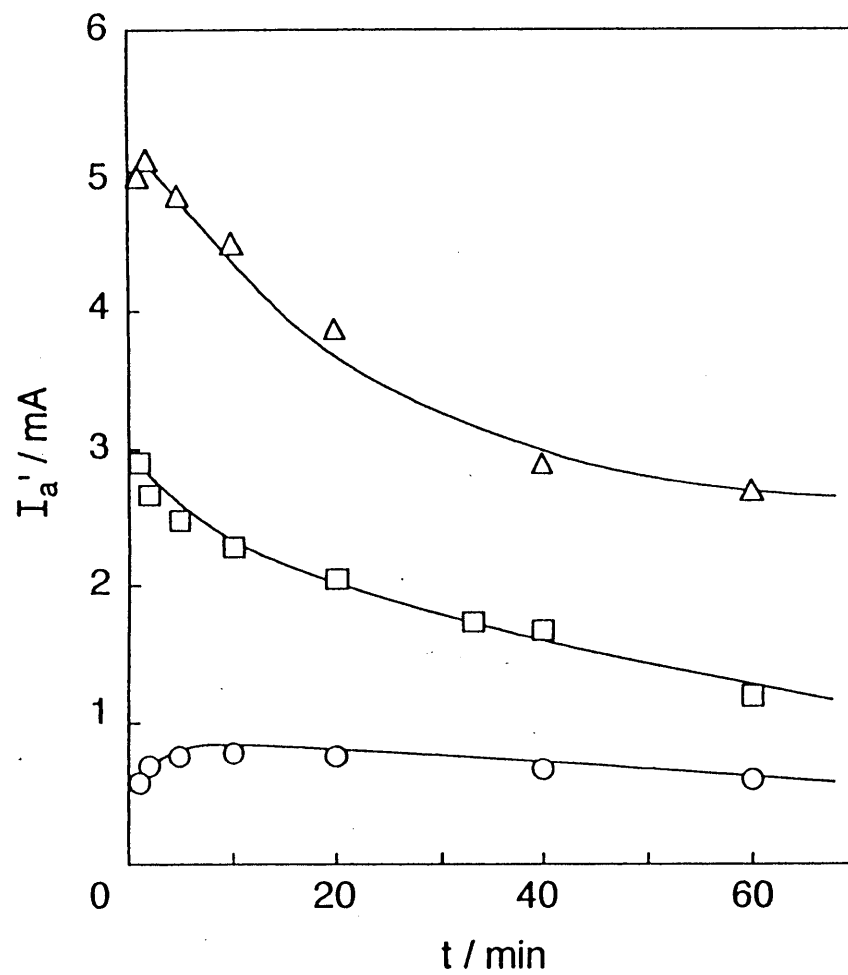


Fig.3-11 Relationship between  $I_a'$  and the cathodizing time. The electrode was precathodized at  $-0.6V$  in  $0.5M$   $KCl$  solutions of various pH's saturated with  $CO_2$ : pH, 2( $\Delta$ ); 2.5( $\square$ ); 4( $\circ$ ).

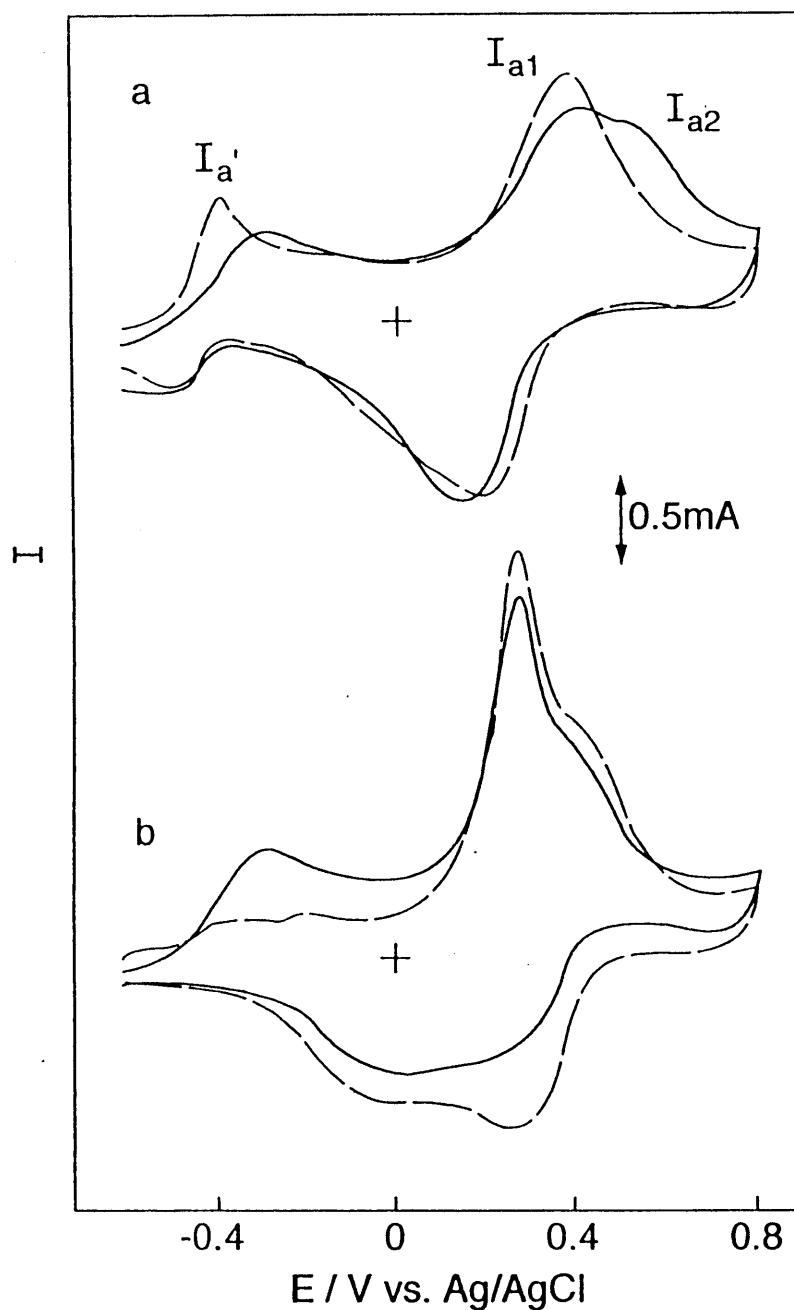


Fig.3-12 Cyclic voltammograms of Pt/WO<sub>3</sub>/PAn-PVS electrode in 0.5M KHSO<sub>4</sub>(a) and 0.5M KCl(b) solutions of pH4 saturated with N<sub>2</sub>(---) and CO<sub>2</sub>(—). The electrode was precathodized at -0.6V for 5min before measurement of the CV curve. Scan rate, 0.1V s<sup>-1</sup>.

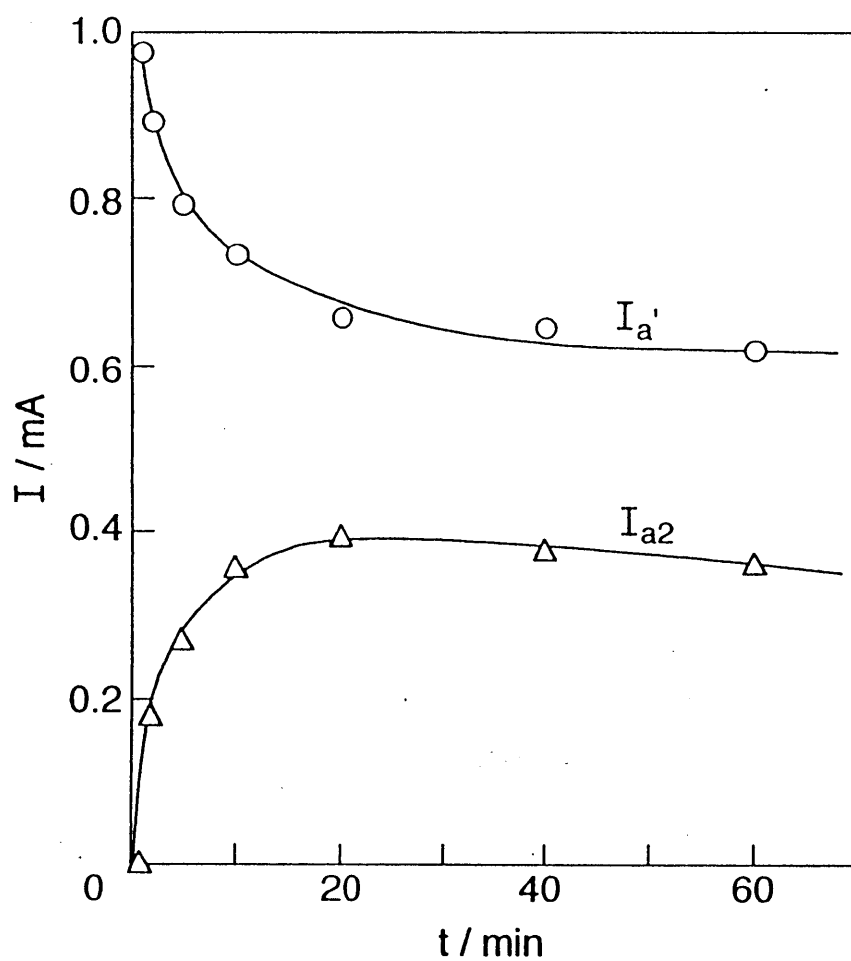


Fig.3-13 Relationship between  $I_{a'}$  or  $I_{a2}$  and the cathodizing time.  
 The CV curves were measured with fully modified electrode  
 in 0.5M  $\text{KHSO}_4$  solution of pH4 saturated with  $\text{CO}_2$ .

### 3.3.3 定電位電解法によるCO<sub>2</sub>還元

この修飾電極を用いて実際に電解を行なった結果をTable3-1に示した。電解電位は-0.6Vとし、24時間電解を行なった。主生成物として乳酸が得られ、他にメタノール、エタノール、ギ酸が得られた。白金電極では前章でも示したとおり、得られた生成物はわずかであり、通電量も非常に大きいことから水素ガスの発生が支配的となっており、CO<sub>2</sub>還元はほとんど起こっていないことがわかる。電極にWO<sub>3</sub>/PAn積層膜を修飾した場合、通電量は大きく抑制され、乳酸の収量が大きく増大した。一般に金属電極ではC<sub>1</sub>化合物が大きな過電圧の元で生成していることは前章で示したが、この電極では-0.6Vという低い過電圧下で高次なC<sub>3</sub>化合物が得られているということから、この電極が高い触媒活性を持っていることが示された。さらにPVSを固定した場合、通電量は大きくなったものの、生成物の収量も大きく増大しており、電流効率は向上した。このとき主に有機酸の収量が増大していた。比較実験として、CO<sub>2</sub>に代わり、N<sub>2</sub>を用いて同様の電解を行なった結果(Run4)得られた生成物はわずかであり、このことからこれらの生成物がCO<sub>2</sub>還元によって生成したことが示された。

### 3.3.4 修飾膜と還元反応

電解を行う前後の修飾電極を用いて、ex situ FTIR 反射スペクトル測定を行なった。そのときのスペクトルをFig.3-14に示した。電解前の電極(a)ではPAnのNH伸縮振動に帰属される1500,1600cm<sup>-1</sup>に吸収が観察された。電解還元後の電極(b)ではCO<sub>2</sub>に帰属される2350cm<sup>-1</sup>に強い吸収が観察された他に、多数の新たな吸収が見られた。まず2900cm<sup>-1</sup>にC-CH<sub>3</sub>に帰属される吸収、1340cm<sup>-1</sup>に>CH-OHに帰属される吸収が観察された。これらはCO<sub>2</sub>還元によって生じた中間体および生成物に起因するものであると考えられる。これは先ほど示したCO<sub>2</sub>還元において検出された生成物とも一致する。このほかに3400,1650,1530cm<sup>-1</sup>に-CO•NH-に帰属される吸収が観察された。これはPAnの窒素原子とCO<sub>2</sub>の炭素原子間の相互作用の存在を

**Table 3-1** Yields of the products obtained from the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on various electrodes at a constant potential of -0.6V in a 0.5M KCl solution.<sup>a)</sup>

Run	Electrode	Products / $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$			$Q^b$		$\eta^c$	
		Methanol	Ethanol	Formic acid	C	%	C	%
1	Pt	0.3	0.3	2.8	1173.3	0.0		
2	Pt/WO <sub>3</sub> /PAn	0.7	1.7	0.2	38.9	2.2		
3	Pt/WO <sub>3</sub> /PAn/PVS	1.3	1.5	5.2	61.2	3.0		
4 <sup>d)</sup>	Pt/WO <sub>3</sub> /PAn/PVS	0.2	0.2	0.0	79.9	0.0		

a) WO<sub>3</sub>, tungsten trioxide; PAn, polyaniline; PVS, polyvinylsulfate.

b) Q : total electric charge passed during the electrolysis.

c)  $\eta$  : current efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

d) N<sub>2</sub> was saturated to the electrolyte instead of CO<sub>2</sub>.

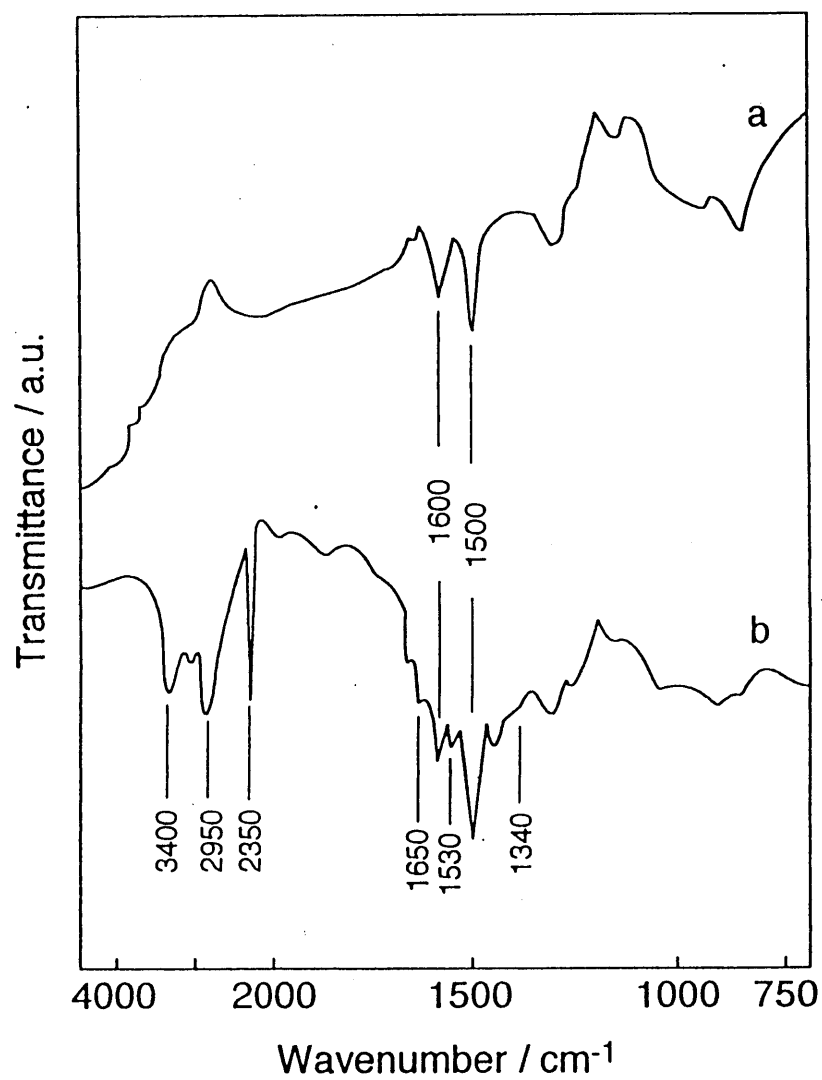


Fig.3-14 Ex situ FTIR reflection spectra of a fully modified electrode before(a) and after(b) electrolysis in 0.5M KCl solution of pH4 saturated with CO<sub>2</sub>.

示しており、前章でも述べた電子の局在化したPAnの窒素原子とCO<sub>2</sub>の親電子的な炭素原子との間に相互作用が生じ、CO<sub>2</sub>を活性化しているものと考えられる。このとき、CO<sub>2</sub>の酸素原子は-に分極しているため、その電気的中性は電解液中に存在するK<sup>+</sup>イオンによって行われているものと推察される。それをふまえた修飾電極におけるCO<sub>2</sub>の活性化機構をFig.3-15に示した。このようにして活性化されたCO<sub>2</sub>は、WO<sub>3</sub>内に取り込まれている活性な吸着水素と反応し、ギ酸中間体へと転換される。このギ酸中間体はPAnおよび膜表面に固定されたPVSの疎水的環境によって保持され、さらなる反応を促進されることが考えられる。ギ酸中間体はCO<sub>2</sub>の挿入反応や、周囲に存在する他の中間体、または吸着水素とさらなる反応を繰り返すことによって生成物へと転換されていくと見ることができ、通常見られない高次なC<sub>3</sub>化合物である乳酸が生成していると推察される。

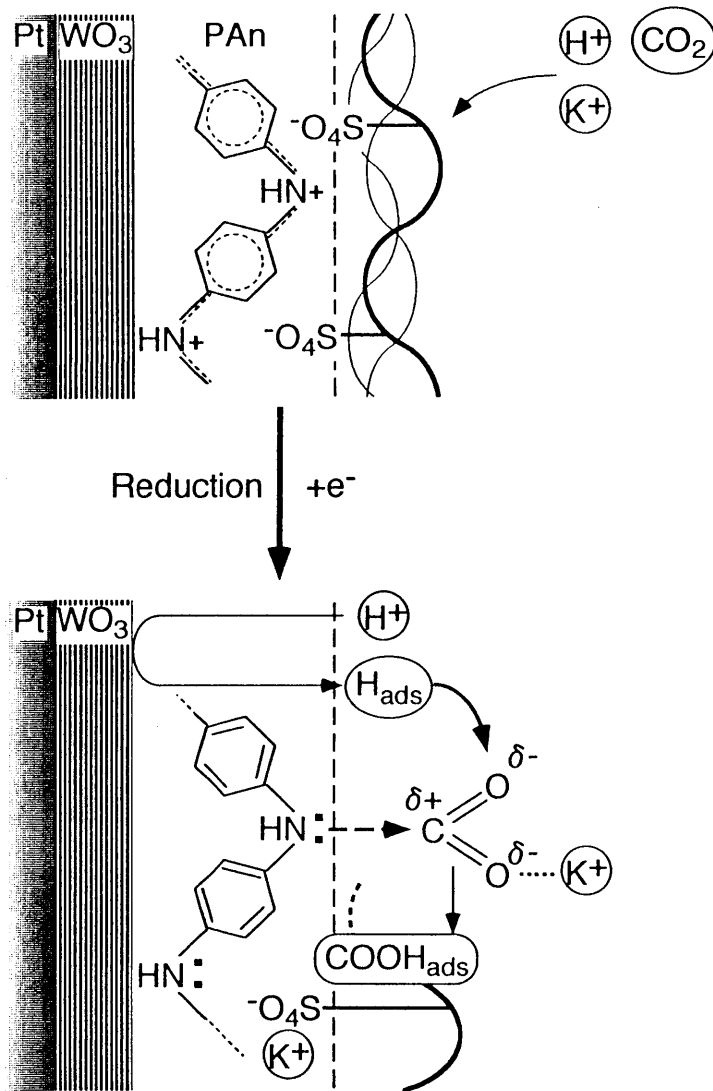


Fig.3-15 Schematic representation of the catalytic reduction of  $\text{CO}_2$  at a  $\text{Pt WO}_3$  PAN-PVS electrode.



### 3.4 結言

Pt/WO<sub>3</sub>/PAn-PVS積層膜電極のサイクリックボルタモグラム測定の結果から、修飾膜の被覆によって水素吸着が抑制され、競争反応である水素発生が抑制されることが示された。

-0.6Vで分極を行った後に測定した電流電位曲線を測定すると、分極時間に対して増大する酸化ピークが+0.30V観察された。これは還元波の増大をともなわず、吸着水素の再酸化ピークの強度の減少に対応して増加することから、分極中にCO<sub>2</sub>還元によって生成したCOOH<sub>ads</sub>中間体の再酸化ピークであると考えられる。また支持塩をKClからKHSO<sub>4</sub>に変えることで、これらの挙動が顕在化した。これはClが電極に特異吸着することで、吸着水素の生成を抑制していることを示しており、CO<sub>2</sub>はその効果を軽減することがわかった。

本電極を用いて電解還元を行った結果、-0.6Vにおいて主生成物として乳酸、他にギ酸、アルコール類の生成が確認された。このときPVSはその疎水性によって、高次な乳酸の生成を助けていることが示された。

電解後のFT-IR測定において-CO・NH-結合の吸収が見られた。これはCO<sub>2</sub>の求電子的炭素が電子の局在化したPAnの窒素原子に結合することによって、CO<sub>2</sub>を活性化していると考えられる。

## 参考文献

1. V. D. Neff, *J. Electrochem. Soc.*, **132**[6], 1382 (1985)
2. 小山 昇, 化学工業, **37**[6], 462 (1984)
3. T. Niwa, K. Uchikawa, and T. Endo, *Proc. JAPAN DISPLAY'86*, 372 (1986)
4. P. K. Shen, K. Y. Chen, and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **141**[7] 1758 (1994)
5. M. A. Habib and S. P. Maheswari, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2029 (1991)
6. A. Chemseddine, F. Babonneau, and J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, **91**, 271 (1987)
7. I. Harada, Y. Furukawa, and F. Ueda, *Synth. Met.*, **29**, E303 (1989)
8. D. J. Turner, *J. Chem. Soc., FaradayTrans. 4*, 643 (1972)
9. A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, **44**, 239 (1973)
10. K. Y. Chen, P. K. Shen, and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L54 (1995)

## 第4章 機能性ガス拡散電極におけるCO<sub>2</sub>還元

### 4.1 緒言

水系におけるCO<sub>2</sub>の電解還元は常温・常圧で行うことができるため、不均一系触媒による方法などと比べてエネルギー的に非常に有利であるし、水素源として水を用いるため、非常に安価で容易に供給できるという利点がある。しかしCO<sub>2</sub>還元の過電圧よりも低い電位で電解還元され、水素ガスを発生する競争反応が起こることからそれを抑制する必要がある。前章ではCO<sub>2</sub>還元の過電圧を電極修飾によって抑え、競争反応を起りにくくすることで電流効率を向上させることを試みた。

しかし、電解液に電極を浸漬して電解還元を行う場合、電極には電解液に溶解したCO<sub>2</sub>しか接触できず、電極では常に水素イオン濃度の方が高くなるため、水素発生の方が起こしやすく、効率の向上には限界がある。これを解消するために様々な研究が試みられている。CO<sub>2</sub>に圧力をかけて電解液へのCO<sub>2</sub>の溶解度をあげる方法や<sup>1)</sup>、イオン交換樹脂電極で気相と液相を隔てる方法などが試みられている。<sup>2)</sup>中でもガス拡散電極による方法は気相と液相を炭素を固めた電極の隙間に共存させ、反応を促進させる方法で、還元によって生じた活性な水素をすみやかに直接、CO<sub>2</sub>と反応させることができるため非常に有効性が高いと考えられる。<sup>3)</sup>しかし電極を炭素粉を固めて作製しているため、触媒は分散させるしかなく、単体で作用するものに限られている。報告されているものとしては、金属担持や、金属粉・金属錯体の分散などがある。<sup>4)~6)</sup>しかしこれらの報告をみると高い過電圧を必要としており、得られた生成物もほとんどが低次なCO、ギ酸にとどまっている。

そこで我々は前章で用いた修飾電極を組み込める、独自の機能性ガス拡散電極系を開発した。これは電極に白金網電極を用い、上部に配置した電解液を下からのCO<sub>2</sub>ガス供給によって支えることで、電極部に電解液・電極・CO<sub>2</sub>の混在した

三相帯を形成し、生成した吸着水素を直接 $\text{CO}_2$ と反応するようにしたものである。電極でプロトンの還元によって生じた吸着水素は、電極近傍に豊富に存在する $\text{CO}_2$ と速やかに反応できるため反応速度の向上し、かつ競争反応である水素ガス発生が抑制されるために電流効率も向上することが期待できる。我々は第2章で示したPt/PB/PAn-FeC電極を機能性ガス拡散電極系に組み込んで電解還元を試みた。

## 4.2 実験

### 4.2.1 機能性ガス拡散電極と電解セル

この修飾電極をガラスフィルター板（粒径20~30 $\mu$ m）に密着させ、シリコンゴム製のOリングとシリコンキャップで締め付けることによってガス拡散電極とした。このときのガス拡散電極部および電解セルの模式図をFig.4-1に示した。そのようにして作成したガス拡散電極はパイレックス製のH型三室セルの下部に固定し、さらにその下部にCO<sub>2</sub>供給用のバルーンを配置した。電解液は三室セルに満たし、ガス拡散電極部を通して下に流れるのをCO<sub>2</sub>の供給圧によって支えることでガス拡散電極として機能するようにした。そのときのガス拡散電極部の模式図をFig.4-2に示した。このように構成したガス拡散電極では電解液とそれを支えるCO<sub>2</sub>の界面が作用極である白金網電極の部分に来るため、電解液、電極、CO<sub>2</sub>の三相帯が形成される。その結果、CO<sub>2</sub>が電極表面に電解液とともに直接供給できることになる。第2章、第3章で用いたような修飾電極を電解液中に浸漬する従来の方法では、電極表面に到達するCO<sub>2</sub>は電解液中に溶存している必要があり、電解液へのCO<sub>2</sub>の溶解度が低いために反応速度および電流効率は大きな制約を受ける。これに対して直接供給が可能なガス拡散電極ではそのような制約を受けないため、反応速度などが大きく改善すると考えることができる。

対極には白金黒を施した白金板電極を用い、作用極室と対極室は陽イオン交換樹脂であるセレミオン（旭硝子（株）製）で隔てた。参照極には銀/塩化銀電極を用いた。

### 4.2.2 試薬および試料ガス

第2章で示した試薬と同じ試薬を用い、新たに示したものは市販の特級試薬（和光純薬）を特別な精製を行わずにそのまま使用した。N<sub>2</sub>ガス（純度99.999%、北九州日酸）を電解液中の溶存ガスの除去のために使用した。CO<sub>2</sub>ガス（純度

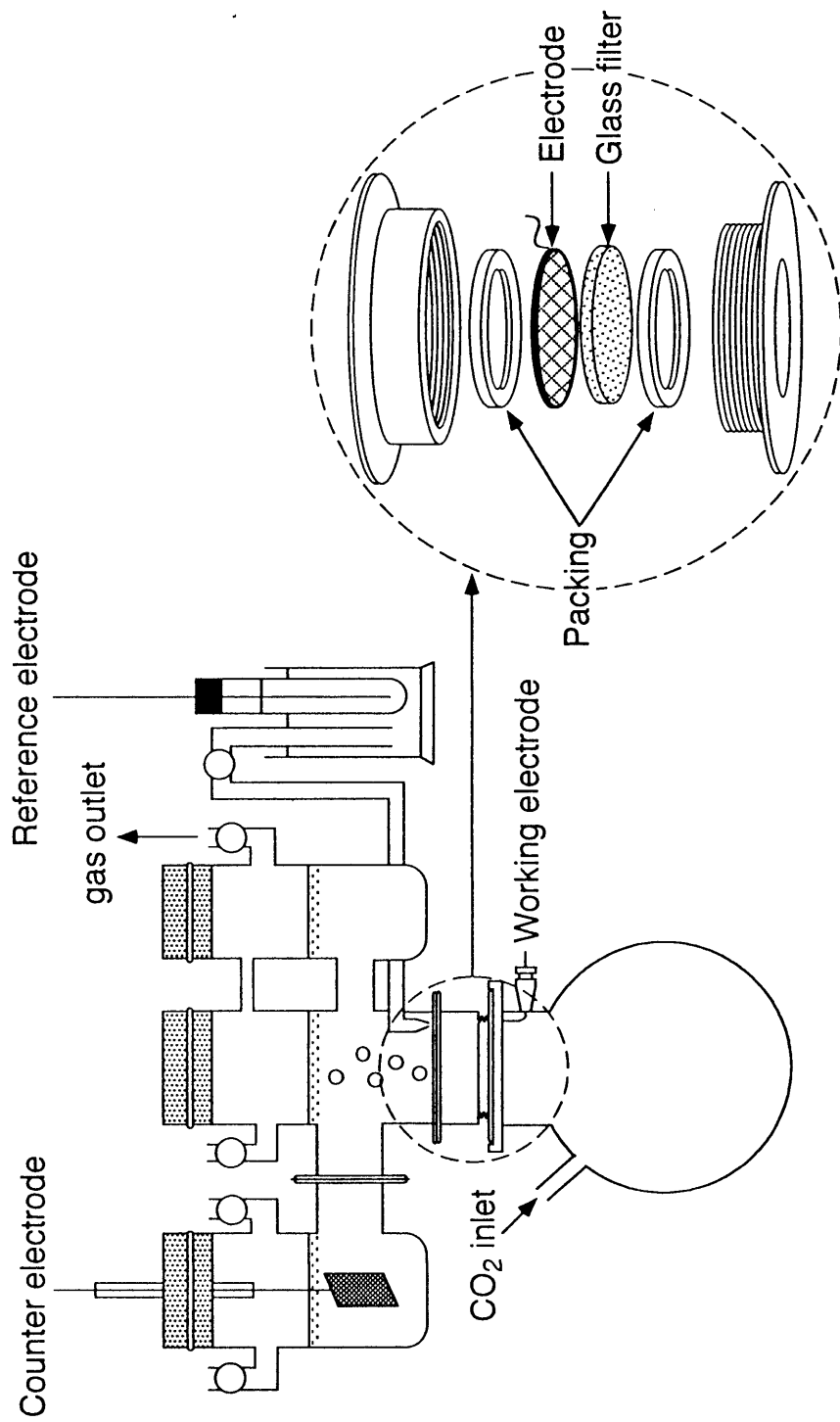


Fig.4-1 Schematic illustration of an electrolysis cell

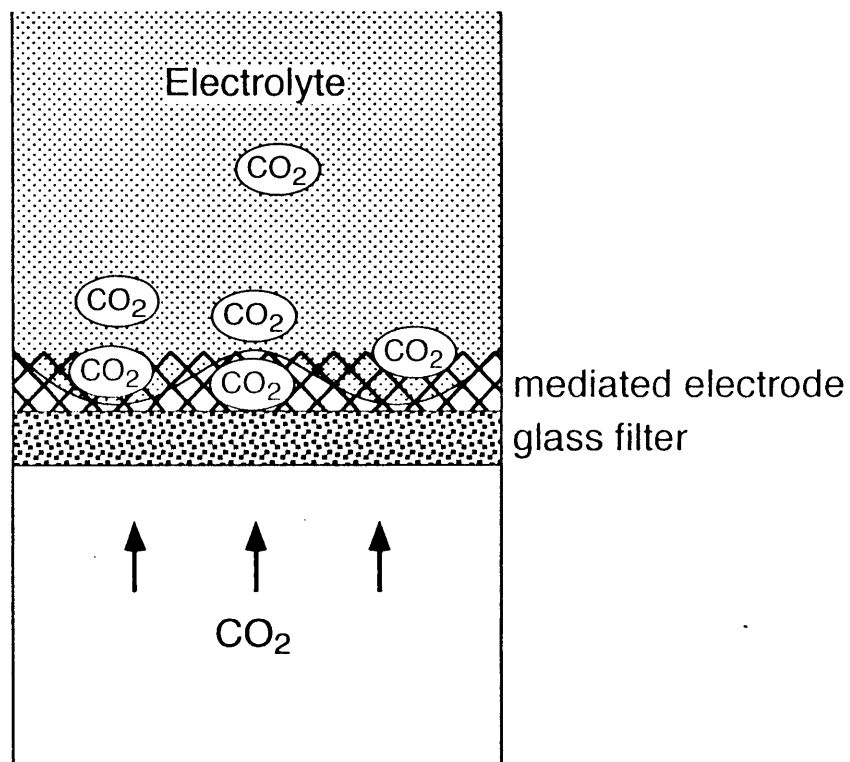


Fig.4-2 Schematic representation of a functional gas-diffusion electrode.

99.99%、岩谷瓦斯)も特別な精製を行わずに使用した。

#### 4.2.3 電極修飾方法

作用極として白金網電極(表面積 $99.44\text{cm}^2$ および $78.86\text{cm}^2$ )を用いた。電極はあらかじめ前処理として $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中、 $+2.5\text{V}$ (vs SCE)で十分に陽分極した。この操作は同溶液中で $-0.2\sim+1.25\text{V}$ の電位範囲のサイクリックボルタモグラム(CV)曲線がずれなく、可逆的に安定して得られるまで行った。

PBの修飾は2.2.2項に準じて行った。まず前処理後の白金電極を $1\text{M HCl}$ 水溶液中で1分間超音波洗浄し、その後 $-0.1\text{mA/cm}^2$ で15分間陰分極処理を行った。次に $\text{N}_2$ ガスで十分にパージした $0.02\text{M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液と $0.02\text{M FeCl}_3$ 水溶液の等モル混合溶液中に浸漬、 $-0.08\text{mA/cm}^2$ で1分間陰分極することでPBを被覆した。その後PB膜内に残存するフェリシアンイオンを除去するため $0.01\text{M FeCl}_2+0.01\text{M HCl}$ 混合溶液中に30分間、続いて蒸留水中に15分以上浸漬した。

続いて修飾電極を $0.2\text{M}$ アニリン $+0.05\text{M KCl}$ 混合溶液( $\text{pH}1$ )に電極を浸漬し、電位走査することでアニリンの酸化重合を行い、被覆した。この時の電位走査範囲は $-0.2\sim+0.9\text{V}$ 、走査速度は $0.1\text{V/s}$ とした。この操作は電位走査時の酸化還元電量が $21.85\text{mC cm}^{-2}$ になるまで行った。

さらにPAnを被覆した電極を中性リン酸塩緩衝溶液( $0.025\text{M N}_2\text{HPO}_4 + 0.025\text{M KH}_2\text{PO}_4$ )中に30分間浸漬し、PAn膜形成時に膜内の電気的中性を保つために取り込まれた塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )を化学的に脱ドーブした。続いてこの電極を蒸留水で洗浄した後、金属錯体を含む溶液中に浸漬し、 $+0.6\text{V}$ で陽分極して $253.2\text{mC cm}^{-2}$ 通電することによって金属錯体を導入した。金属錯体溶液は金属塩化物 $5\text{mM}+$ 配位子 $10\text{mM}$ の混合溶液を十分に攪拌し錯形成したものを使用した。

#### 4.2.4 電解還元および生成物の分析

電解液は特に指示のない限り $\text{pH}$ を3に調整した $\text{KCl}$ 水溶液を用い、あらかじめ



N<sub>2</sub>ガスでバブリングすることによって溶存ガスを除去、その後にCO<sub>2</sub>をバブリングして飽和させたものを使用した。電解は基本的に-0.8Vで3時間行った。電解中、周囲の温度は低温インキュベーターによって25fCに保ち、CO<sub>2</sub>を一定の流速で供給した。CO<sub>2</sub>の供給速度は電解セルのガス放出口(Fig.4-1、"gas outlet"部)にガス流速計を接続、測定を行いその測定値をもとに一定に保った。電解終了後、カソード溶液および電極に吸着した生成物は2.2.5項と同様に蒸留することで脱塩、濃縮し、スチームクロマトグラフ、有機酸分析システムを用いて定量した。

また生成物の同定を行うために、ヘッドスペースサンプラー HS-40 (Perkin Elmer) を装備したガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP5000 (島津製作所) および大気圧イオン化装置(APCI)を装備した液体クロマトグラフ質量分析計 M-1200AP (日立製作所) を使用した。それぞれの分析条件は以下に示した。

#### 1.ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) による分析

GCMS-QP5000ガスクロマトグラフ質量分析計 (島津製作所)

使用カラム	: DB-624 (φ 0.32mm×60m、J&W Scientific)
キャリアガス	: He (純度99.9999%、日本ファインガス)
サンプル温度	: 30℃ (30分保温)
サンプリング針温度	: 120℃
カラム温度	: 35℃ (5分) → (20℃/minで昇温) →150℃
インターフェイス温度	: 200℃
検出器電圧	: 1.7kV

#### 2.液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) による分析

M-1200AP 液体クロマトグラフ質量分析計 (日立製作所)

使用カラム	: ODS-HG-5 (4.6mm I.D.×150mm L、Develosil)
-------	---

カラム温度 : 25℃  
霧化器温度 : 200℃  
脱溶媒室温度 : 400℃  
ニードル電圧 : -2000V (陰イオン分析装置を装備)  
移動相 : 0.3M HClO<sub>4</sub> 水溶液

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 質量分析による生成物の同定

-0.8Vで3時間電解を行った後の電解液をガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)および液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS)で分析を行った。GC/MS分析では5.7分および6.0分においてトータルイオンクロマトグラムにピークが観察された。そこで5.7分における質量スペクトルを示したものがFig.4-3である。すると $m/z=43$ にベーススペクトルを、 $m/z=59$ に強いフラグメントピークをもつスペクトル(b)が観察された。そこで得られたスペクトルをもとにスペクトルをライブラリ検索した結果、アセトンのスペクトルデータ(c)とほぼ一致した。 $m/z=20$ 以下のスペクトルは電解液の溶媒である水のスペクトルの影響を避けるため測定を行っておらず、 $m/z=14$ に存在するフラグメントは観察されていないものの、そのほかのフラグメントではほぼ一致しており、電解液中にアセトンが存在することが確認された。さらに6.0分におけるピークも同様にスペクトルを観察すると(Fig4-4)、 $m/z=45$ にベースピークをもつスペクトル(b)が観察された。このスペクトルをもとにライブラリ検索を行うと2-プロパノールのスペクトル(c)と類似していることが示された。示された質量スペクトルはほぼ一致しており、電解液中に2-プロパノールが存在することが確認された。

さらにLC/MS分析を行った結果、トータルイオンクロマトグラムの保持時間3.5分にピークが観察された(Fig.4-5)。そのときの質量スペクトルを示すと、ベースピークが $m/z=89$ に存在する(b)に示したスペクトルが得られた。この分析は陰イオンモードで行っており、陰イオンが観測されることから分子量90の乳酸によるスペクトルと推測し、乳酸の標準サンプルで同様の測定を行った。その結果、同じ保持時間に同様のスペクトル(c)が観察された。したがって電解液中に乳酸が存在していることが明らかとなった。また、保持時間2.9分にも $m/z=45$ にベースピークを持つスペクトルが得られた(Fig.4-6(a))。これは分子量46のギ酸によるものと

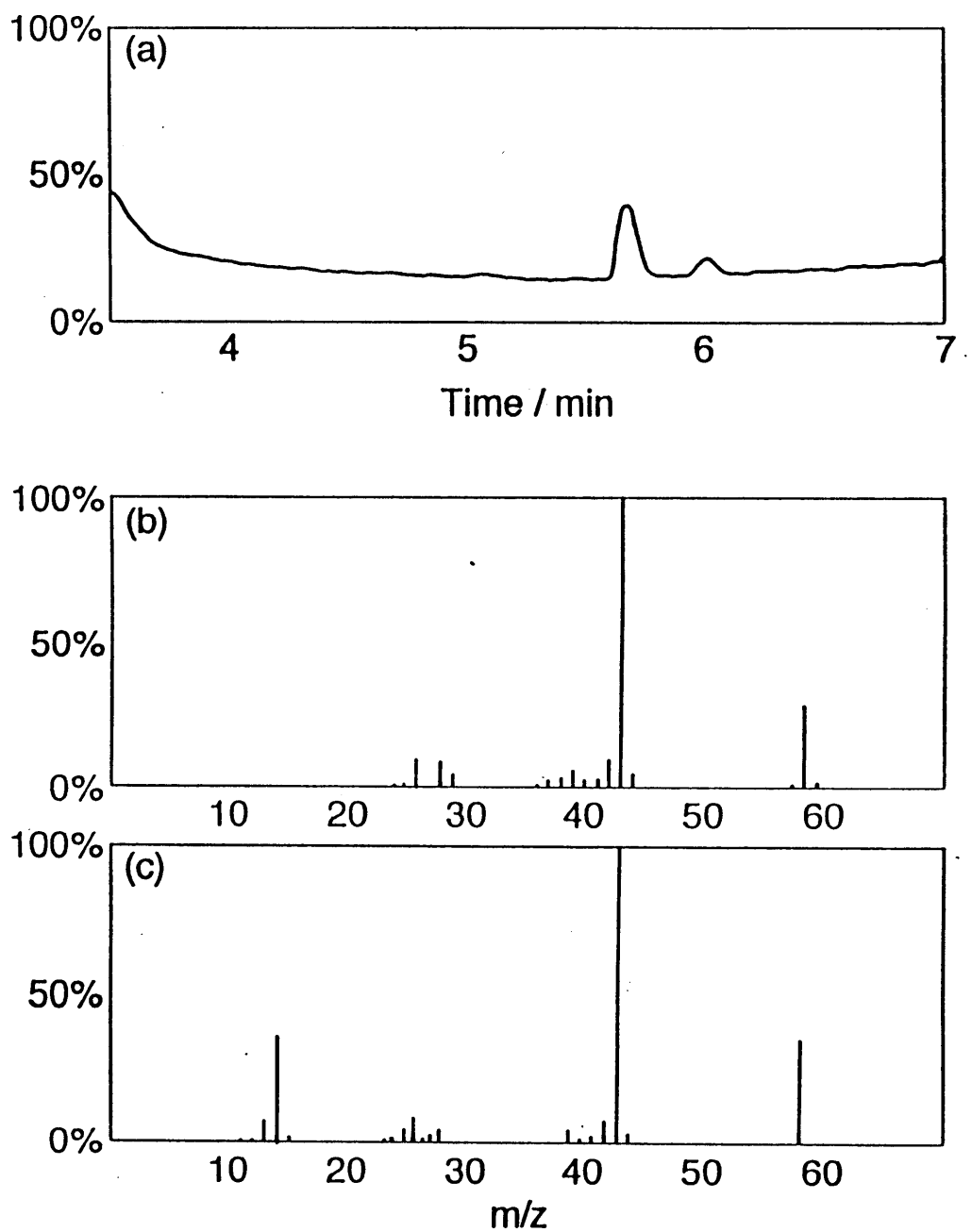


Fig.4-3 GC/MS total ion chromatogram of catholyte(a) and mass spectra at 5.7min(b) and library data of acetone(c).

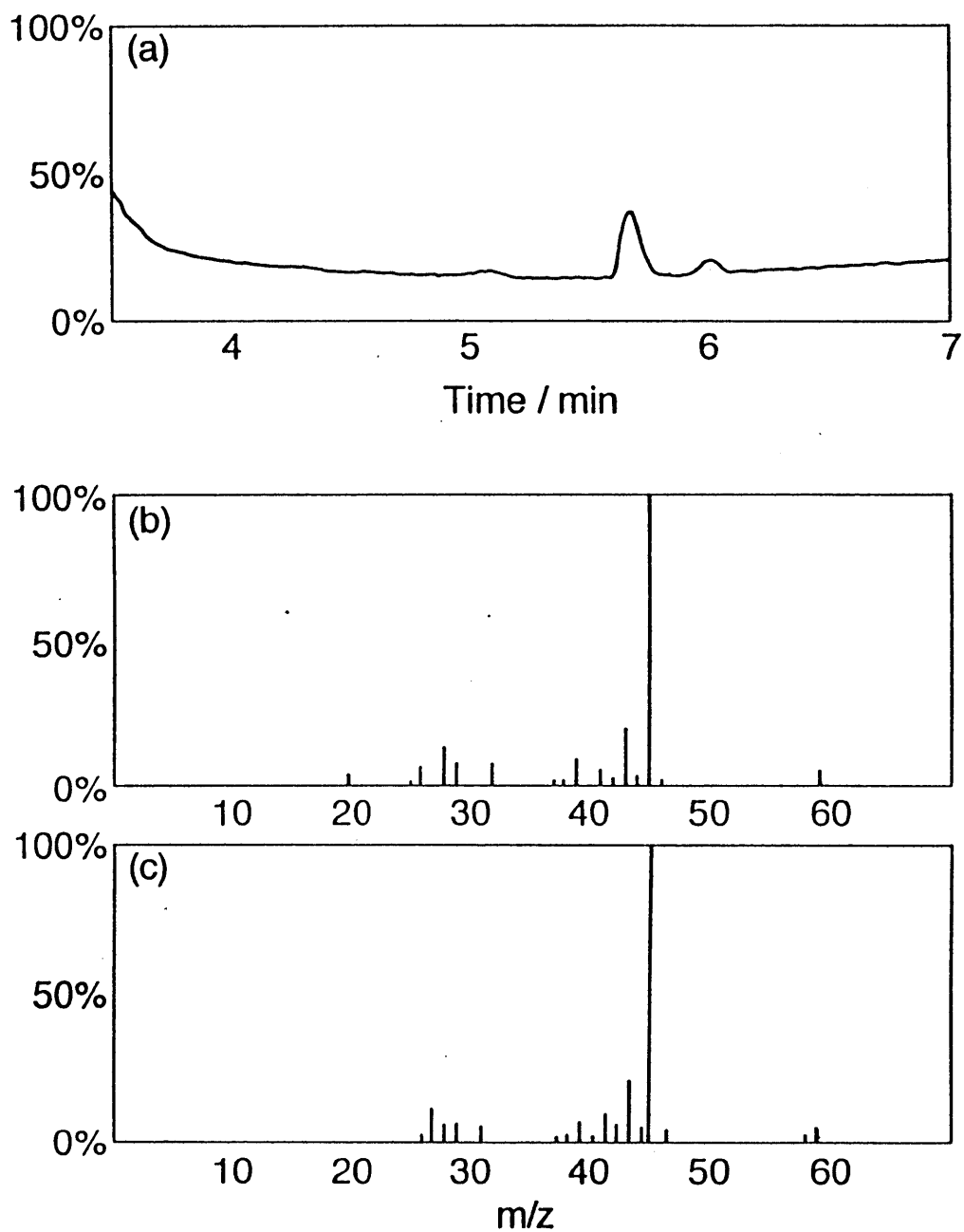


Fig.4-4 GC/MS total ion chromatogram of catholyte(a) and mass spectra at 6.0min(b) and library data of 2-propanol(c).

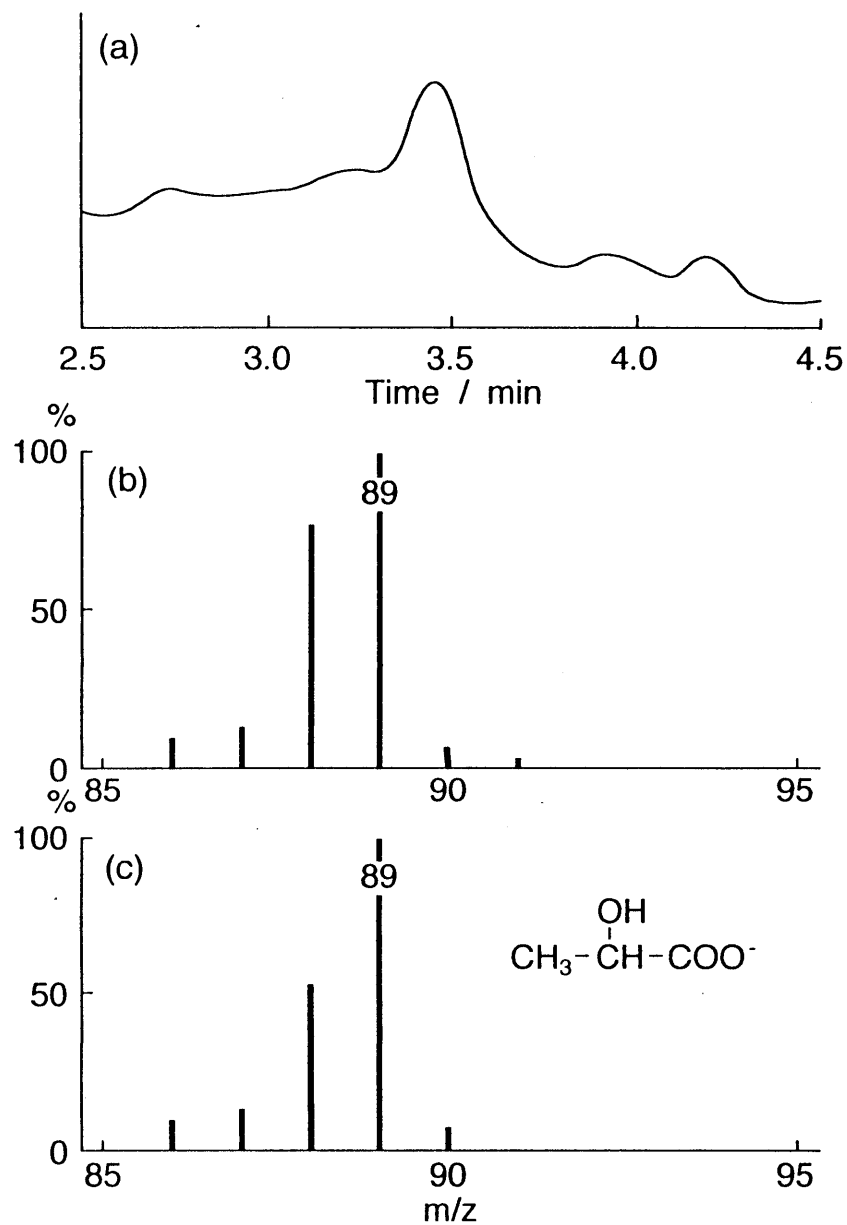


Fig.4-5 Negative-ion electrospray ion chromatogram (a) for the catholyte (0.5M KCl, pH3) in which  $\text{CO}_2$  was reduced at  $-0.8\text{V}$ , and the mass spectra (b) taken at the retention time of 3.4min. (c) is the mass spectra of the standard lactic acid.

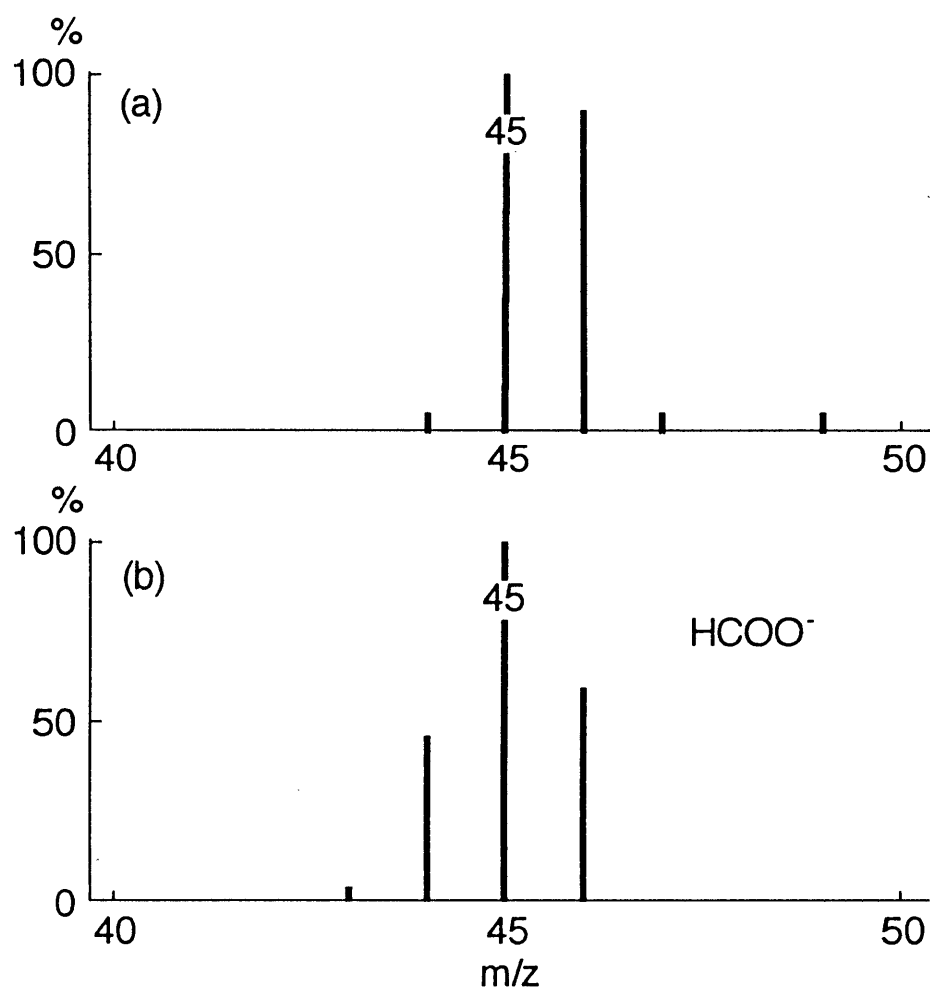


Fig.4-6 Negative-ion electrospray mass spectra for the electrolyte (a) which was taken at the retention time of 2.9 min in the total ion chromatogram, and the mass spectra for the standard formic acid (b).

推測し、ギ酸の標準サンプルで同様の測定を行った。すると同じ保持時間に同様のスペクトル(b)が得られた。したがって電解液中にギ酸が含まれていることが明らかとなった。これらの結果から、電解液中に生成物であるアセトン、2-プロパノール、乳酸、ギ酸が確かに存在していることが明らかとなった。

#### 4.3.2 板電極との比較

修飾電極を機能性ガス拡散電極系に適用した場合の効果を確認するために、対照実験として板電極を用いて同様の電解を行った結果をTable4-1に示した。板電極に比べて機能性ガス拡散電極を用いたときは通電量が半分以下となっており、電流効率も48.2%から92.1%へとほぼ倍に向上した。これには2つの理由を挙げる事ができる。まず板電極では電解液中に電極を浸漬するため、水が電極周辺に過剰に存在するため、プロトンが非常に容易に到達でき、水素発生が非常に起こりやすいのに対して、機能性ガス拡散電極では電極近傍に電解液、電極、CO<sub>2</sub>の三相帯を形成することで、プロトンの供給が少なくなるため水素発生が大きく抑制されるということである。そして板電極では反応するCO<sub>2</sub>は電解液中に溶解していなくてはならないが、電解液へのCO<sub>2</sub>の溶解度は大きくはないために、反応するCO<sub>2</sub>の供給には大きな制限がある。しかし機能性ガス拡散電極系では三相帯によって直接CO<sub>2</sub>を電極表面に供給できるため、生成した吸着水素を高効率でCO<sub>2</sub>と反応させることができると考えられる。さらに各生成物の部分電流効率を見ると、板電極ではメタノール、エタノールが主に得られたのに対してガス拡散電極では乳酸、酢酸が多く生成した。また、ガス拡散電極ではアセトンも生成しており、全体的に高次の生成物が多く生成していることが示された。これは三相帯によってCO<sub>2</sub>を電極表面に直接供給できるために、中間体に対するCO<sub>2</sub>の挿入反応が促進された結果、C-C結合が形成されやすくなるために高次の生成物の選択性が向上したものと考えられる。さらに生成物分布がアルコール類および有機酸と異なっているのは、生成した吸着水素と供給されるCO<sub>2</sub>の量の違いに起因す



Table4-1 Faradaic efficiencies for the products obtained in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> with a functional gas-diffusion electrode in a solution of 0.5M KCl.<sup>a)</sup>

Electrode	Faradaic efficiency / %							$\Sigma C_t^{b)}$	V <sup>c)</sup>	Q <sup>d)</sup>	$\eta^e)$	
	Methanol	Acetaldehyde	Ethanol	Acetone	2-propanol	Formic	Acetic					Lactic
GDE	2.7	0.0	8.5	9.2	0.0	3.4	13.8	54.5	34.3	142	2.0	92.1
Plate	26.0	0.0	11.2	0.0	0.0	1.4	3.2	6.4	50.0	82	4.3	48.2

a) Electrolysis potential, -0.8V vs Ag/AgCl; electrolysis time; 3h; area of the electrode surface, 78.86cm<sup>2</sup>.

b) Total concentration of the products on the basis of C content.

$\Sigma C_t = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{HCOOH}] + 2([\text{CH}_3\text{CHO}] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] + [\text{CH}_3\text{COOH}]) + 3([\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3])$

c) V volume of the catholyte after electrolysis.

d) Electric charge passed during the electrolysis.

e) Faradaic efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

f) Functional gas-diffusion electrode.

g) Modified plate electrode was used.

ると推察される。ガス拡散電極ではCO<sub>2</sub>の方が多いが、板電極では吸着水素が過剰に得られていると考えられ、中間体の水素化が促進される。そのため有機酸のカルボキシル基の酸素原子が引き抜かれるためアルコールへと転換されていると考えられる。以上のことよりガス拡散電極系を適用することで、反応速度および電流効率は劇的に向上しており、さらに高次な生成物の生成を助けていることが示された。

#### 4.3.3 CO<sub>2</sub>供給速度による影響

ガス拡散電極へのCO<sub>2</sub>の供給速度を変化させて電解を行った結果をTable4-2に示した。すると流速を速くしていくにしたがってトータルカーボンおよび電流効率は大きく向上した。このことからCO<sub>2</sub>の供給速度が速くなることでCO<sub>2</sub>の反応が促進されていることがわかる。したがってこのガス拡散電極において吸着水素は常に過剰に生成していると考えられ、電極近傍におけるCO<sub>2</sub>の存在比を高めることでCO<sub>2</sub>還元反応が起こりやすくなり、反応速度および電流効率は向上すると考えられる。さらに各生成物の部分電流効率を見ると、流速を速くするにしたがって、乳酸および酢酸の電流効率が急速に大きくなっていることがわかった。これは前項で述べたように、ガス拡散電極系では有機酸の生成が促進されるということとを裏付けている。

しかし、流速が非常に高くなった場合、そのトータルカーボンと電流効率は低下した。これはCO<sub>2</sub>の供給速度が速くなりすぎた状態では、ガス拡散電極内の電解液とCO<sub>2</sub>の界面が電極近傍からずれてしまい、三相帯がうまく形成できなくなっているためと考えられる。また生成物分布を見ても大きく異なっており、メタノール、エタノール、アセトンの選択性が大きく向上していることがわかった。これは電解液、CO<sub>2</sub>の界面が電極部から上にずれ、電極部がCO<sub>2</sub>過剰となることで電解液が少ない状態になり、吸着水素による中間体の脱水反応が促進されたためと推測できる。この場合、電解液を介して供給されるプロトンの還元も阻害され、

Table4-2 Faradaic efficiencies for the products obtained in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> with a functional gas-diffusion electrode as a function of gas flow rate in a solution of 0.5M KCl.<sup>a)</sup>

Run	Flow rate (ml/min)	Faradaic efficiency / %						$\Sigma C_t^{b)}$ ( $\mu$ M)	V <sup>c)</sup> (cm <sup>3</sup> )	Q <sup>d)</sup> (C)	$\eta^e)$ (%)	
		Methanol	Ethanol	Acetone	2-propanol	Formic	Acetic					Lactic
1	2.0	0.6	1.0	2.8	0.0	4.1	0.0	28.3	16.9	141	2.3	36.8
2	9.8	0.0	5.1	7.8	2.7	2.0	4.9	32.0	32.8	137	3.3	54.5
3	16.0	0.7	1.0	3.3	0.0	3.0	20.6	57.0	36.6	134	2.2	85.5
4	27.0	2.8	1.1	5.6	0.0	5.0	26.7	63.7	44.3	135	2.2	105.0
5	99.0	21.4	17.0	11.7	4.3	2.5	12.7	15.1	25.6	142	1.9	87.6

a) Electrolysis potential, -0.8V vs Ag/AgCl; electrolysis time; 3h; area of the electrode surface, 99.44cm<sup>2</sup>.

b) Total concentration of the products on the basis of C content.

$\Sigma C_t = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{HCOOH}] + 2([\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] + [\text{CH}_3\text{COOH}]) + 3([\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3])$

c) Volume of the catholyte after electrolysis.

d) Electric charge passed during the electrolysis.

e) Faradaic efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

通電量が減少したものと考えられる。

#### 4.3.4 pHによる影響

電解液のpHを変化させて、同様の電解を行った結果をTable4-3に示した。pH1では通電量が大きく、トータルカーボンおよび電流効率が低いことから水素発生が支配的になっている。しかしpHが高くなるにつれてトータルカーボン、電流効率は向上したが、pH5では逆に減少した。pHが高いほど電流効率が向上した理由としては、水素イオン濃度が低いほど、その還元によって生成する吸着水素量は少なくなるため、過剰に生成した吸着水素によって生じる水素ガス発生が抑制されるため、そしてpHが高いほどCO<sub>2</sub>が電解液に溶解しやすく、よりCO<sub>2</sub>が共存しやすい三相帯が形成されるための2点があげられる。しかしpH5のような非常に高いpHのもとでは十分な量の吸着水素が生成しなかったため、トータルカーボンは大きく低下した。

各生成物の部分電流効率を見るとガス拡散電極系の特徴である有機酸、特に酢酸、乳酸の選択性が高くなっているが、pHが低い条件ではメタノール、エタノールといった低次なアルコール類がわずかながら多く生成していることがわかった。これは生成物の選択性が吸着水素の生成量に大きく影響されていることを示しており、前項の結果とあわせると、CO<sub>2</sub>の供給量と吸着水素の生成量のバランスによって生成物の選択性が影響を受けることを示している。すなわち、吸着水素が多い場合は脱水反応の促進によって低次のアルコール類が生成し、CO<sub>2</sub>の増加にともない有機酸、とくに酢酸、乳酸が選択的に生成しやすくなっていくと考えられる。

#### 4.3.5 長時間電解還元

電解時間を変化させながら電解を行ったときの結果をTable4-4に示した。電解時間が長くなるにつれてトータルカーボンは着実に増加しており、通電量に対し

Table4-3 Faradaic efficiencies for the products obtained in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> with a functional gas-diffusion electrode in 0.5M KCl solution of various pH's.<sup>a)</sup>

pH	Faradaic efficiency / %						$\Sigma C_t^b$ ( $\mu$ M)	V <sup>c)</sup> (cm <sup>3</sup> )	Q <sup>d)</sup> (C)	$\eta^e$ (%)
	Methanol	Ethanol	Acetone	2-propanol	Formic	Acetic				
1	0.2	0.5	0.5	0.0	0.8	0.0	4.8	124	11.0	6.8
2	1.1	4.1	6.0	0.0	10.4	34.1	36.3	127	1.3	91.9
3	0.7	0.4	2.7	0.0	9.4	44.1	50.6	124	1.5	107.9
4	1.6	2.6	4.8	0.0	6.1	19.4	52.8	116	1.8	87.1
5	1.6	1.5	6.5	0.0	6.3	0.0	39.1	130	1.7	49.1

a) Electrolysis potential, -0.8V vs Ag/AgCl; electrolysis time; 3h; area of the electrode surface, 99.44cm<sup>2</sup>.

b) Total concentration of the products on the basis of C content.

$\Sigma C_t = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{HCOOH}] + 2([\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] + [\text{CH}_3\text{COOH}]) + 3([\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3])$

c) Volume of the catholyte after electrolysis.

d) Electric charge passed during the electrolysis.

e) Faradaic efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

Table 4-4 Faradaic efficiencies for the products obtained in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> with a functional gas-diffusion electrode as a function of the electrolysis time in a solution of 0.5M KCl.<sup>a)</sup>

Run	Time (h)	Faradaic efficiency / %							Σ C <sup>b)</sup> (μM)	V <sup>c)</sup> (cm <sup>3</sup> )	Q <sup>d)</sup> (C)	η <sup>e)</sup> (%)
		Methanol	Ethanol	Acetone	2-propanol	Formic	Acetic	Lactic				
1	1	8.6	3.3	8.8	0.0	7.1	11.4	72.3	28.8	136	1.2	111.5
2	3	7.5	4.0	3.0	0.0	7.1	24.7	40.8	33.4	137	2.0	87.1
3	6	3.0	0.4	0.8	0.0	4.6	11.6	18.0	29.3	135	3.9	38.3
4	12	3.6	3.4	3.5	1.5	3.0	7.7	13.4	38.5	128	5.4	36.0
5	18	2.8	2.0	3.6	0.0	2.3	14.5	12.0	54.5	136	7.8	37.1
6	24	1.1	3.5	2.0	2.8	2.6	7.8	15.0	62.0	136	9.5	34.8
7	36	3.5	1.1	1.4	0.4	1.7	6.9	10.1	65.0	141	13.9	25.0

a) Electrolysis potential, -0.8V vs Ag/AgCl; area of the electrode surface, 99.44cm<sup>2</sup>.

b) Total concentration of the products on the basis of C content.

Σ C = [CH<sub>3</sub>OH] + [HCOOH] + 2( [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH] + [CH<sub>3</sub>COOH] ) + 3( [CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>] + [CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH] + [CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>] )

c) V volume of the catholyte after electrolysis.

d) Electric charge passed during the electrolysis.

e) Faradaic efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

てほぼ直線的に増加していることから、CO<sub>2</sub>還元が電気化学的に進行していることが確認された。また、総電流効率は電解時間とともに低下するが、6時間経過後はその減少は緩やかになり、約30%でほぼ横這いとなった。この効率の低下は反応生成物が電極表面に吸着するため、反応サイトが被覆されるためと考えられるが、生成物は電解液に時間とともに拡散されるため、活性サイトは回復する。この生成物による被覆と拡散による回復が平衡に近づくのが約6時間の時点であると考えられる。

また各生成物の部分電流効率を見ると、電解初期では乳酸の選択性が非常に高くなっているが、電解時間が長くなるにつれてその選択率は低下し、アルコール類の選択性が高くなった。これは同時に電流効率が低下していることから、吸着水素の生成が増加しているために吸着水素による脱水反応が促進されて、アルコール類の選択性が高くなっていると考えられる。また12時間以上の電解において乳酸が減少するのに対して、新たに2-プロパノールが生成、アセトンもいぜん得られているということは、そのことを裏付けていると考えられる。

#### 4.3.6 断続的に分極することによる電解還元への影響

長時間の電解においては、還元生成物が電極表面に吸着して活性サイトを被覆するために、電流効率が低下すると前項で推察した。その対策として電解中に一時的に分極を中断することで、吸着した生成物を拡散によって除去し、活性サイトをフリーな状態にすることで触媒活性を回復しようと試みた。そこで1時間の電解ごとに分極を中断させ、分極時間の合計が3時間になるようにして電解を行った。その分極中断時間は0.5~30分の間で変化させた。その結果をTable4-5に示し、中断時間に対してトータルカーボンおよび通電量をプロットしたグラフをそれぞれFig.4-7, Fig.4-8に示した。すると中断時間が5分まではトータルカーボンが増加しており、中断時間を5分にすることで最大の効果が得られることがわかった。しかしそれ以上の時間ではほとんど効果が得られなかった。各生成物の部分電流

Table4-5 Faradaic efficiencies for the products obtained in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> with a functional gas-diffusion electrode as a function of paused time in the electrolysis.<sup>a)</sup>

Run	Paused time (min)	Faradaic efficiency / %						$\Sigma C_t^b$ ( $\mu M$ )	V <sup>c)</sup> (cm <sup>3</sup> )	Q <sup>d)</sup> (C)	$\eta^e$ (%)	
		Methanol	Ethanol	Acetone	2-propanol	Formic	Acetic					Lactic
1	0.0	7.5	4.0	3.0	0.0	7.1	24.7	40.8	33.6	137	2.0	87.1
2	0.5	0.0	4.4	2.3	1.1	3.5	6.4	19.6	27.7	142	4.0	37.3
3	1.0	0.0	4.5	2.0	2.4	4.0	7.2	35.6	33.3	138	3.1	55.7
4	5.0	0.9	5.1	3.2	0.0	11.7	14.4	41.8	43.0	139	2.0	112.3
5	15.0	2.8	2.2	3.3	0.0	3.9	6.5	40.7	24.2	137	2.1	59.3
6	30.0	0.9	1.4	1.7	1.5	6.5	10.0	20.4	24.2	136	2.7	42.5

a) Electrolysis potential, -0.8V vs Ag/AgCl; electrolysis time; 3h; area of the electrode surface, 99.44cm<sup>2</sup>; electrolyte, 0.5M KCl(pH3).

b) Total concentration of the products on the basis of C content.

$\Sigma C_t = [CH_3OH] + [HCOOH] + 2([C_2H_5OH] + [CH_3COOH]) + 3([CH_3COCH_3] + [CH_3CH(OH)COOH]) + [CH_3CH(OH)CH_3]$

c) Volume of the catholyte after electrolysis.

d) Electric charge passed during the electrolysis.

e) Faradaic efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.



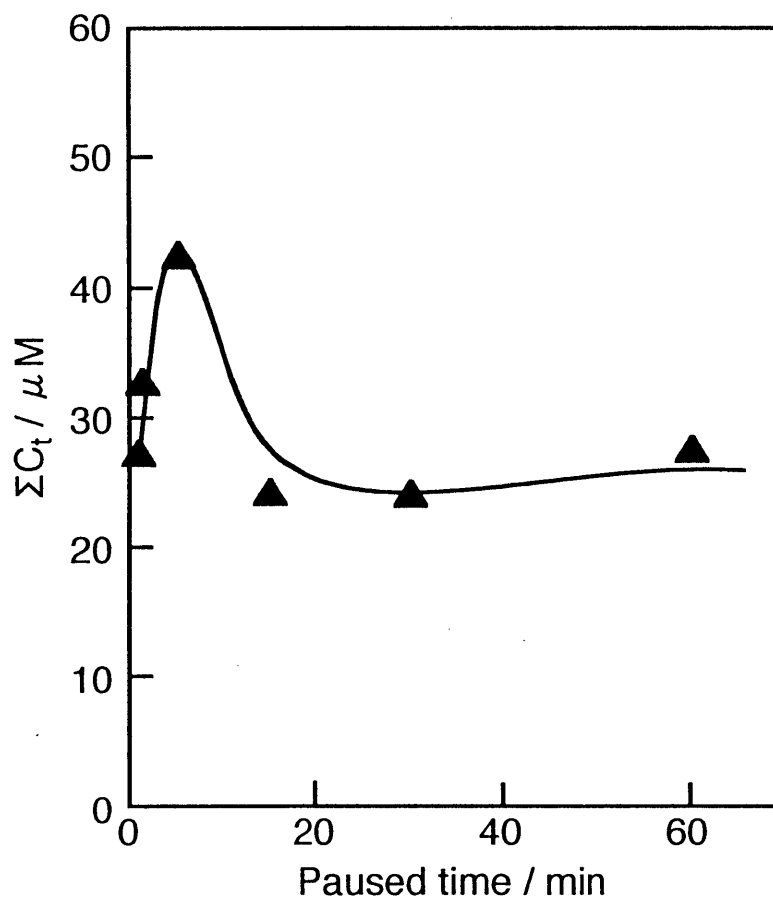


Fig.4-7 Relationship between the amount of total carbon and the paused time every 1 hour in the electrolysis on the gas diffusion electrode.

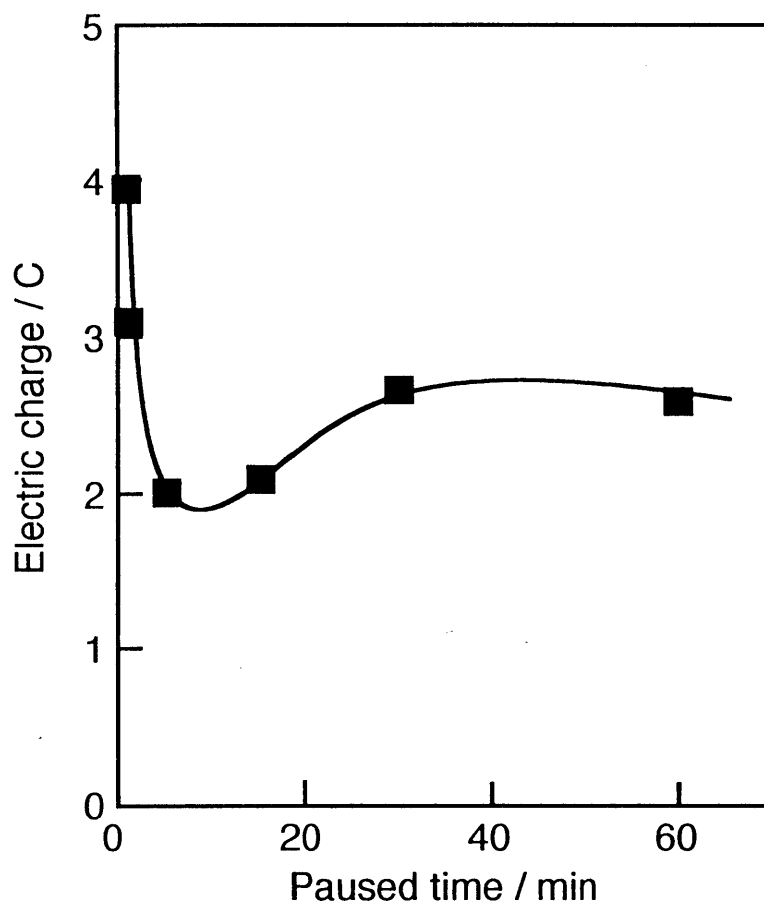


Fig.4-8 Relationship between the current efficiency and the paused time every 1 hour in the electrolysis on the gas diffusion electrode.

効率を見ると、5分以下では中断しなかった場合とほぼ同様の生成物分布を保っており、CO<sub>2</sub>還元反応を損なわずに活性を回復していた。しかし中断中に自然電位に戻っていくため、ふたたび電位を還元電位まで掃引する際の電流が必要となり、電流効率は低下したが、5分ではそれは逆転し、トータルカーボンおよび電流効率とも向上した。また5分以上の長時間中断した場合、ギ酸やアルコール類の選択率が高くなっていることが示された。これは4.3.6項で示した1時間電解を行った場合(Table4-4、Run1)とほぼ同様の傾向であり、長時間中断した場合には電極が初期状態に戻り、短時間の電解（この場合1時間）をくり返しているのと同様の状態にあるものと見ることができる。

#### 4.3.7 電解電位に対する生成物分布の依存性

電位を変化させて電解を行った結果をTable4-6に、そしてそのときのトータルカーボンおよび通電量をグラフにしたものをそれぞれFig.4-9, Fig.4-10に示した。すると卑な電位で行うにつれてトータルカーボンは直線的に増加しており、CO<sub>2</sub>還元が電気化学的に進行していることを裏付けている。しかし-1.0Vよりも卑な電位においては通電量が大幅に増大しているものの、トータルカーボンはそれに追従しておらず、吸着水素が過剰に生成することで、水素発生が支配的になっていることを示している。これは卑な電位においては吸着水素が容易に生成するため、CO<sub>2</sub>に対する吸着水素量が非常に多く、過剰となった吸着水素同士が反応し、水素ガスが発生したものと考えられる。生成物分布を見ると-0.8Vよりも卑な電位においてもその分布は大きな変化をしておらず、CO<sub>2</sub>の供給不足であることを裏付けている。したがってより-1.0Vより卑な電位における電解では、このガス拡散電極系を用いても十分な量のCO<sub>2</sub>を供給できず、電流効率が大きく低下していることが示された。

Table 4-6 Faradaic efficiencies for the products obtained in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> with a functional gas-diffusion electrode in a solution of 0.5M KCl.<sup>a)</sup>

run	potential <sup>b)</sup>	Faradaic efficiency / %							$\Sigma C_t^c$	V <sup>d)</sup>	Q <sup>e)</sup>	$\eta^d$	
		Methanol	Acetaldehyde	Ethanol	Acetone	l-propanol	Formic	Acetic					Lactic
1	-0.4V	3.8	0.0	5.5	2.5	0.0	1.4	0.0	0.0	11.9	120	5.0	13.2
2	-0.6V	7.7	1.6	4.2	4.0	3.6	0.0	3.1	12.8	24.3	114	3.5	37.0
3	-0.8V	5.6	0.0	11.1	2.7	1.6	2.5	5.0	21.4	39.3	128	4.3	49.7
4	-1.0V	0.9	0.1	1.1	0.4	0.0	0.1	0.4	4.0	39.4	118	28.0	7.1
5	-1.2V	0.4	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	1.8	47.8	115	92.9	2.5	

a) Electrolysis time: 3h; area of the electrode surface, 78.86cm<sup>2</sup>.

b) Electrolysis potential was measured versus the Ag/AgCl reference electrode.

c) Total concentration of the products on the basis of C content.

$\Sigma C_t = [CH_3OH] + [HCOOH] + 2([CH_3CHO] + [C_2H_5OH] + [CH_3COOH]) + [CH_3COCH_3] + [CH_3CH(OH)COOH] + [CH_3CH(OH)CH_3]$

d) Volume of the catholyte after electrolysis.

e) Electric charge passed during the electrolysis.

f) Faradaic efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

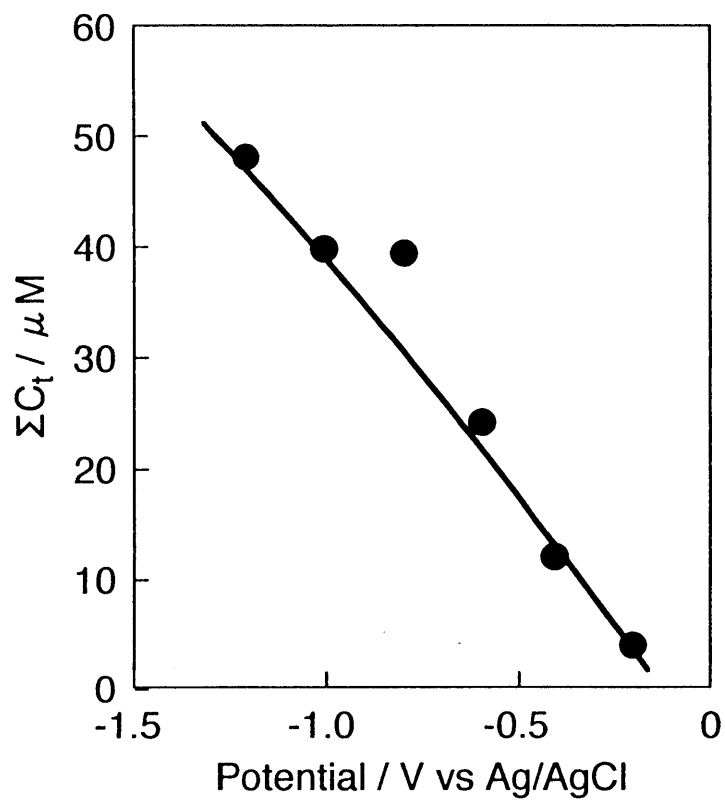


Fig.4-9 Relationship between the amount of products ( $\Sigma C_1$ ) and the electrode potential in the reduction of  $\text{CO}_2$  with a functional gas-diffusion electrode.

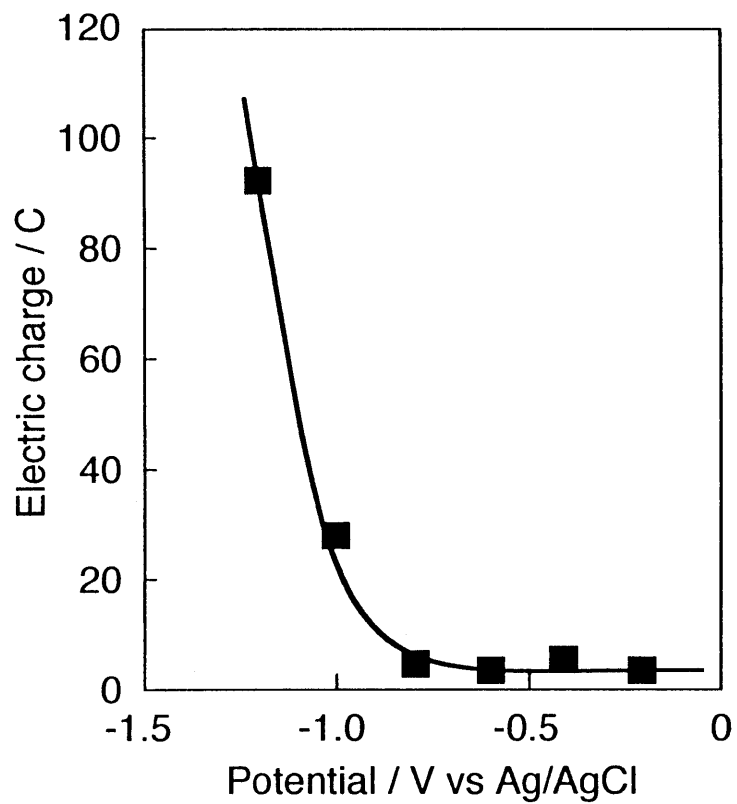


Fig.4-10 Relationship between electric charge and the electrode potential in the reduction of  $\text{CO}_2$  with a functional gas-diffusion electrode.

#### 4.3.8 電解液組成による影響

4.3.7項では卑な電位において、このガス拡散電極を用いてもCO<sub>2</sub>の供給が不十分であることが示された。そこでこれを改善するために、電解液にCO<sub>2</sub>との高い親和性を持つプロピレンカーボネート(PC)を10%(v/v)添加して電解を行った。4.3.7項との比較を行うために電位を変化させて同様の電解を行い、その結果をTable4-7に、そしてその際のトータルカーボンおよび通電量をグラフにしてFig.4-11, Fig.4-12に示した。すると通電量は電位に対してPCを添加しない場合とほとんど同じであったが、-0.6Vよりも卑な電位ではトータルカーボンが大幅に増大した。これはPCを添加することによってCO<sub>2</sub>と電解液の親和性が高まり、電極を覆う電解液層へのCO<sub>2</sub>の溶解度が高くなり、電極表面におけるCO<sub>2</sub>濃度が向上したためである。これによって電解液とCO<sub>2</sub>がより共存した三相帯が形成されていると見ることができる。さらに生成物分布を見ると、PCを添加しなかった場合(Table4-6)よりもエタノールが多く生成していることが示された。これはすべての電位においてそうになっているが、より貴な電位において顕著であった。また他にメタノール、アセトンの電流効率が向上する反面、乳酸および酢酸の電流効率が低下しており、電解液に付与された疎水的雰囲気によって吸着水素によるCO<sub>2</sub>還元中間体からの脱水反応が促進されていると推察される。

さらに電解時間を変化させて同様の電解を行い、トータルカーボンおよび電流効率をそのときの通電量に対してプロットしたグラフをFig.4-13, Fig.4-14に示した。比較実験としてPCを加えずに同様の電解を行った結果も共に示した。どちらもトータルカーボンおよび電流効率は通電量が10Cまでは直線的に増加しており、非常に高い触媒活性を示した。しかしそれ以降では大きな相違が見られた。PCを添加しなかった場合にはトータルカーボンが増加しなかったのに対して、PCを添加した場合はトータルカーボンが約20Cまでは直線的に、そしてそれ以降も増加し続けた。また電流効率も約10C以降ではどちらも低下したものの、PCを添加した場合の減少は緩やかなものであり、高い電流効率において安定した。

Table4-7 Faradaic efficiencies for the products obtained in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> with a functional gas-diffusion electrode in a solution of 0.5M KCl+10% propylene carbonate.<sup>a)</sup>

run	potential <sup>b)</sup>	Faradaic efficiency / %							$\Sigma C_f^c)$	V <sup>d)</sup>	Q <sup>e)</sup>	$\eta^f)$	
		Methanol	Acetaldehyde	Ethanol	Acetone	2-propanol	Formic	Acetic					Lactic
1	-0.4V	9.3	0.0	35.9	3.3	0.3	0.0	0.0	0.0	20.1	117	2.9	48.8
2	-0.6V	13.9	1.8	32.5	10.2	0.0	0.0	10.9	5.6	45.8	112	3.5	74.9
3	-0.8V	0.8	0.0	19.1	0.9	0.0	1.6	9.4	18.5	97.0	119	9.9	50.2
4	-1.0V	0.4	0.1	20.7	0.0	0.0	1.1	0.0	6.7	113.0	123	23.2	29.0
5	-1.2V	0.4	0.0	5.2	0.4	0.6	0.0	0.9	0.0	117.2	113	96.3	7.5

a) Electrolysis time; 3h; area of the electrode surface, 78.86cm<sup>2</sup>.

b) Electrolysis potential was measured versus the Ag/AgCl reference electrode.

c) Total concentration of the products on the basis of C content.

$\Sigma C_f = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{HCOOH}] + 2([\text{CH}_3\text{CHO}] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] + [\text{CH}_3\text{COOH}]) + 3([\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3])$

d) Volume of the catholyte after electrolysis.

e) Electric charge passed during the electrolysis.

f) Faradaic efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.



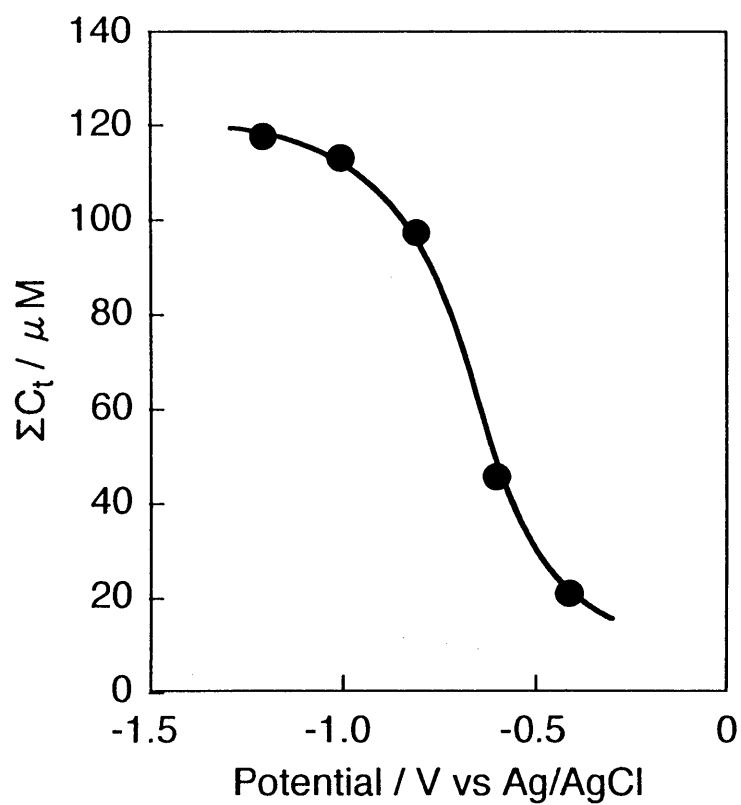


Fig.4-11 Relationship between the amount of products ( $\Sigma C_i$ ) and the electrode potential in the reduction of  $\text{CO}_2$  with a functional gas-diffusion electrode.

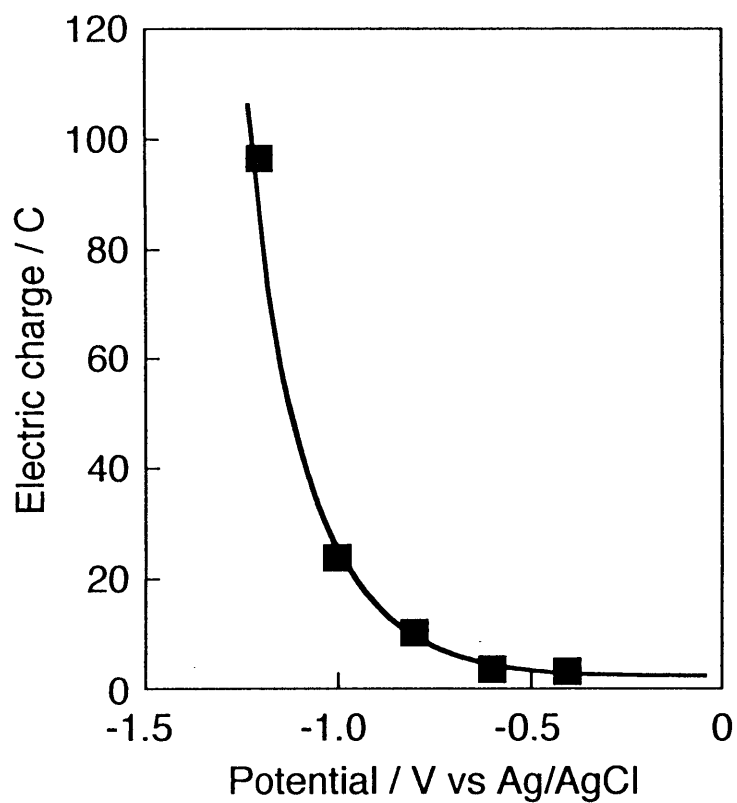


Fig.4-12 Relationship between the electric charge and the electrode potential in the reduction of CO<sub>2</sub> with a functional gas-diffusion electrode.

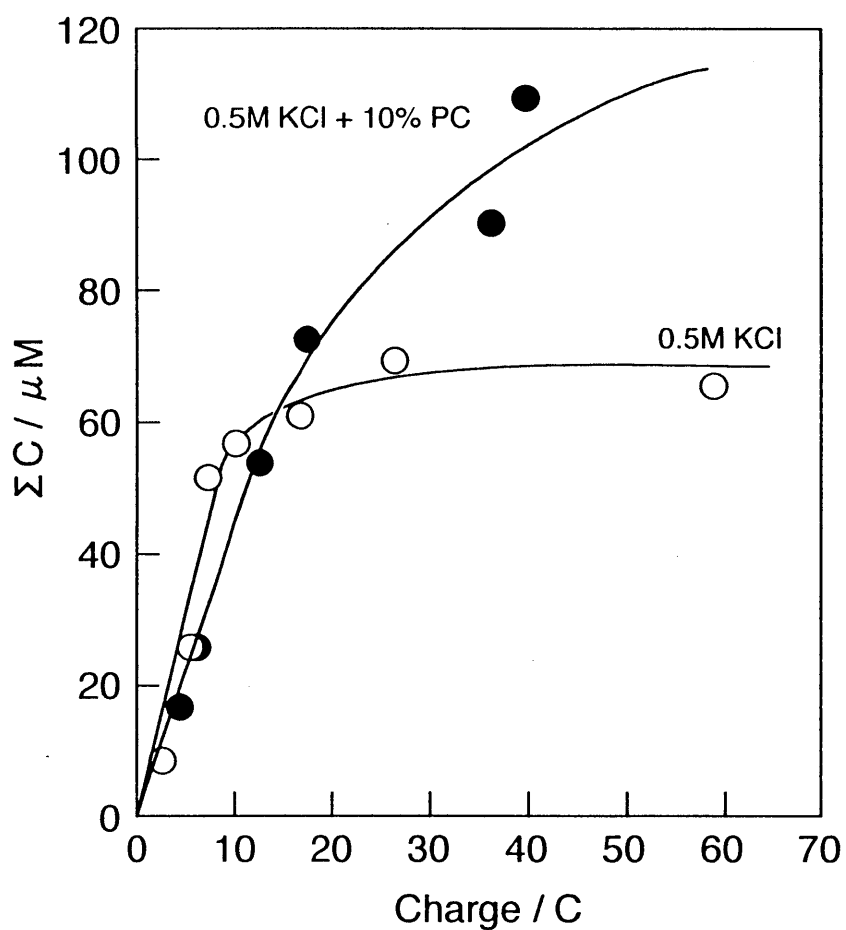


Fig.4-13 Relationship between the amount of products ( $\Sigma C$ ) and electric charge in the reduction of  $CO_2$  with a functional gas-diffusion electrode in a solution of 0.5M KCl and 0.5M KCl + 10% propylene carbonate.

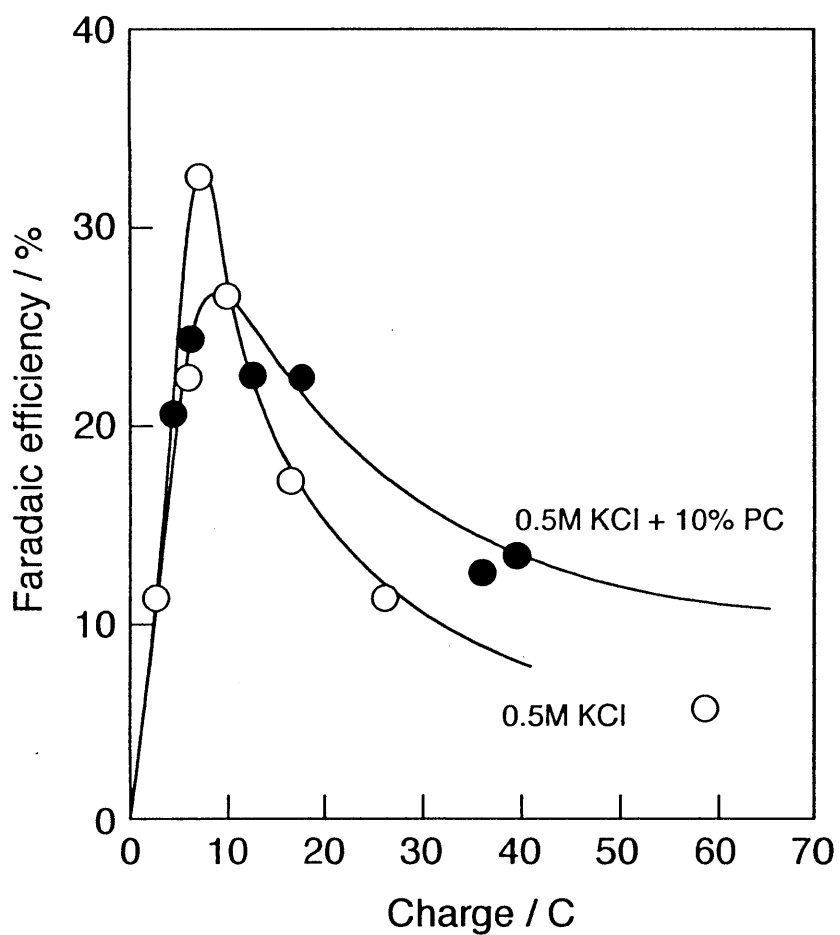


Fig.4-14 Relationship between the current efficiency and electric charge in the reduction of  $\text{CO}_2$  with a functional gas-diffusion electrode in a solution of 0.5M KCl and 0.5M KCl + 10% propylene carbonate.

このとき、PCを添加した場合の生成物は大半が電解液から得られており、PCを添加することで電解液が疎水性を高め、電極に吸着した生成物が電解液に溶解しやすくなっていることが示唆される。このため電極表面の活性サイトが生成物によって被覆されにくくなり、電極が高い触媒活性を保持されていると考えられる。

また修飾膜を部分的に修飾した電極を用いて電解を行うと(Table4-8)、修飾膜を積層化するにつれて電流効率は向上しており、PCを添加した系でも各修飾膜が還元効率の向上に貢献していることが示された。しかしPt/PBを含むすべての条件においてエタノールが高い電流効率で生成しており、トータルカーボンや電流効率も高い値を示した。これは電解液がPCによって疎水的雰囲気を与えられた状態にあるため、その疎水的雰囲気によってCO<sub>2</sub>還元中間体を安定化しているためと推察される。この効果によってC-C結合の形成は促進されエタノールの生成を助けていると考えられる。

Table4-8 Faradaic efficiencies for the products obtained in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> with a functional gas-diffusion electrode in a solution of 0.5M KCl+10% propylene carbonate.<sup>a)</sup>

run	electrode <sup>b)</sup>	Faradaic efficiency / %						$\Sigma C_t^{c)}$	$V^{d)}$	$Q^{e)}$	$\eta^f)$	
		Methanol	Acetaldehyde	Ethanol	Acetone	Formic	Acetic					Lactic
1	Pt/PB/PAn-FeC	0.8	0.0	19.1	0.9	1.6	9.4	18.5	97.0	119	9.9	50.2
2	Pt/PAn-FeC	0.8	0.0	5.1	6.4	1.3	0.0	9.4	25.0	109	5.1	23.0
3	Pt/PB/PAn	1.9	1.5	11.8	0.0	0.1	0.0	5.9	26.8	114	7.2	21.2
4	Pt/PB	0.7	0.8	6.3	1.1	0.2	0.0	1.2	40.8	126	25.7	10.3

a) Electrolysis potential, -0.8V vs Ag/AgCl; electrolysis time, 3h; area of the electrode surface, 78.86cm<sup>2</sup>.

b) Functional gas-diffusion electrode consisted of various Pt-modified electrode.

c) Total concentration of the products on the basis of C content.

$\Sigma C_t = [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{HCOOH}] + 2([\text{CH}_3\text{CHO}] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] + [\text{CH}_3\text{COOH}]) + 3([\text{CH}_3\text{COCH}_3] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3])$

d) Volume of the catholyte after electrolysis.

e) Electric charge passed during the electrolysis.

f) Faradaic efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

#### 4.4 結言

Pt/PB/PAn-FeC積層膜電極を機能性ガス拡散電極系に組み込むことによって反応速度および電流効率は大幅に向上した。これは電極部に電解液、電極、CO<sub>2</sub>が共存する三相帯が形成され、電極表面にCO<sub>2</sub>を直接、十分な量を供給できることによる。特にC<sub>3</sub>化合物である乳酸、アセトンの電流効率の向上が大きく、CO<sub>2</sub>の挿入反応によるC-C結合の形成が促進されていることも示された。このとき電解後のカソード溶液のGC/MS、LC/MSによる分析によって、アセトン、2-プロパノール、乳酸、ギ酸の生成が確認された。

さらに電解を5分間、一時的に中断することによって効率の向上が示された。これは中断している間に生成物が拡散によって除去されることで、生成物に被覆された活性サイトを回復させることができるためと推察される。

また、電解液にCO<sub>2</sub>との親和性の高いプロピレンカーボネート(PC)を添加することによって反応速度および電流効率はさらに向上した。これは電解液とCO<sub>2</sub>の親和性を高めることによって、よりCO<sub>2</sub>と電解液が共存した三相帯が形成されているため、そしてPCによって電解液が疎水的雰囲気を持つことで生成物の電解液への拡散が行われやすくなり、電極が高い活性を保ち続けているためと考えられる。

## 参考文献

1. T. Saeki, K. Hashimoto, A. Fujishima, N. Kimura, and K. Omata, *J. Phys. Chem.*, **99**[20], 8440 (1995)
2. S. Komatsu, M. Tanaka, A. Okumura, and A. Kunugi, *Electrochem. Acta.*, **40**[6], 745 (1995)
3. K. Hara and T. Sakata, *J. Electrochem.Soc.*, **144**[2], 539 (1997)
4. N. Furuya, K. Matsui, and S. Motoo, *DENKI KAGAKU*, **56**[11], 980 (1988)
5. S. Ikeda, T. Ito, K. Azuma, K. Ito, and H. Noda, *DENKI KAGAKU*, **63**[4], 303 (1995)
6. N. Furuya and K. Matsui, *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 181 (1989)



## 第5章 複合膜電極によるCO<sub>2</sub>接触電気化学還元反応機構解析

### 5.1 緒言

有機化合物の最終酸化形態であるCO<sub>2</sub>と水の系から有機化合物を合成しようとする場合、反応のギブス自由エネルギー変化 $\Delta G$ は正の値をとり、自然に進行することはあり得ないため、何らかの形でエネルギーを加えなくてはならない。そのためにはコストがかかることを考慮すると、低エネルギーで反応を進行させる必要があるのは言うまでもないが、付加価値の高い特定の生成物を、できるだけ高濃度に得ることが要求される。このためには反応機構の解析が不可欠となる。反応機構を解析することによって、特定の反応に有利な条件を与えることで特定の生成物の選択性を向上させたり、電流効率を向上させることが可能となる。しかし近年までCO<sub>2</sub>の電気化学的還元では、前章までで用いてきたような長時間電解における生成物の定量分析や、サイクリックボルタモグラムに代表される電気化学的手法による解析によって議論されてきており、CO<sub>2</sub>の還元機構や電極触媒の機能については、ほとんど推論の域を出ていない。しかし第3章で用いたin situ FTIR法では電極反応の直接的な観察が可能であり、Pt電極やコバルトフタロシアニンを修飾したグラファイト電極についての報告がなされた。

本章では前章までの電解結果に加えてin situ FTIR法および従来の電気化学的手法による解析などを加えて、CO<sub>2</sub>の電解還元機構について考察し、積層膜電極におけるCO<sub>2</sub>の電気化学的還元反応機構および反応経路の確立を目指した。

## 5.2 実験

### 5.2.1 試薬および試料ガス

前章までに示した試薬と同じ試薬を用い、新たに示したものは市販の特級試薬(和光純薬)を特別な精製を行わずにそのまま使用した。 $N_2$ ガス(純度99.999%、北九州日酸)を電解液中の溶存ガスの除去のために使用した。 $CO_2$ ガス(純度99.99%、岩谷瓦斯)も特別な精製を行わずに使用した。また質量分析計を用いた分析には $^{13}CO_2$ ガス(純度99atom%、ISOTEC Inc.)をそのまま使用した。

### 5.2.2 電極修飾方法

作用極としてPt電極を使用した。各実験装置によってそれぞれ個別のものを使用したので、電極の詳細は各項に後述した。電極はあらかじめ前処理として0.1M  $H_2SO_4$ 水溶液中、+2.5V(vs SCE)で十分に陽分極した。この操作は同溶液中で-0.2~+1.25Vの電位範囲のサイクリックボルタモグラム(CV)曲線がずれなく、可逆的に安定して得られるまで行った。

PBの修飾は2.2.2項に準じて行った。まず前処理後の白金電極を1M HCl水溶液中で1分間超音波洗浄し、その後-0.1mA/cm<sup>2</sup>で15分間陰分極処理を行った。次に $N_2$ ガスで十分にパージした0.02M  $K_3Fe(CN)_6$ 水溶液と0.02M  $FeCl_3$ 水溶液の等モル混合溶液中に浸漬、-0.08mA/cm<sup>2</sup>で1分間陰分極することでPBを被覆した。その後PB膜内に残存するフェリシアンイオンを除去するため0.01M  $FeCl_2$ +0.01M HCl混合溶液中に30分間、続いて蒸留水中に15分以上浸漬した。

続いて修飾電極を0.2M アニリン+0.05M KCl混合溶液(pH1)に電極を浸漬し、電位走査することでアニリンの酸化重合を行い、被覆した。この時の電位走査範囲は-0.2~+0.9V、走査速度は0.1V/sとした。この操作は電位走査時の酸化還元電荷量が21.85mC cm<sup>-2</sup>になるまで行った。

さらにPAnを被覆した電極を中性リン酸塩緩衝溶液(0.025M  $N_2HPO_4$  + 0.025M

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)中に30分間浸漬し、PAn膜形成時に膜内の電気的中性を保つために取り込まれた塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)を化学的に脱ドープした。続いてこの電極を蒸留水で洗浄した後、金属錯体を含む溶液中に浸漬し、+0.6Vで陽分極して253.2mC cm<sup>-2</sup>通電することによって金属錯体を導入した。金属錯体溶液は金属塩化物5mM+配位子10mMの混合溶液を十分に攪拌し錯形成したものを使用した。

### 5.2.3 電解還元および生成物の分析

電解還元は2.2.5項で示したパイレックス製の気密H型セルを用いて行った(Fig.2-4)。電極は白金板電極(表面積21.19cm<sup>2</sup>)を用いた。対極には白金黒を施した白金板電極を用い、陽イオン交換樹脂であるセレミオンを用いて作用極室と隔てた。参照極には銀/塩化銀電極を用いた。電解液にはHCHOを添加した後にpHを3に調整した0.5MKCl水溶液を用いた。電解液はその後にバブリングすることでCO<sub>2</sub>を飽和させてからセル内に導入した。

電解中、電極表面に三相帯を作り出すために電極は部分的に浸漬しておき、CO<sub>2</sub>を気相に露出している部分に吹き付けた。電解は-0.8Vで3時間行った。電解終了後、カソード溶液および電極に吸着した生成物は2.2.5項と同様に蒸留することで脱塩、濃縮し、スチームクロマトグラフ、有機酸分析システムを用いて定量した。

LC/MS分析に用いたサンプルは、4.2.4項で示した機能性ガス拡散電極を組み込んだ電解セル(Fig.4-1)を真空系および循環ポンプに接続し、CO<sub>2</sub>を循環させながら電解を行い、得られたカソード溶液を減圧蒸留することで作製した。LC/MS分析は4.2.4項と同様の条件で行った。

### 5.2.4 電気化学的測定

作用極には白金平板電極(表面積3.55cm<sup>2</sup>)を使用した。電気化学測定には一室気密セルを使用した。作用極として前述した方法で作成した修飾電極を、対極

は白金黒を施した白金板電極を用いた。参照極には銀/塩化銀電極を使用し、塩橋を用いて接続した。電解液は特に指示がない限り、pHを3に調整した0.5M KCl水溶液を用いた。電解液は溶存酸素を除去するためにN<sub>2</sub>で十分にバブリングした後、CO<sub>2</sub>でバブリング、飽和させた。気相部分は測定前にN<sub>2</sub>またはCO<sub>2</sub>で十分に置換し、通気させた状態で測定を行った。

#### 5.2.5 in situ FT-IR分析

作用極には中空のテフロン製ピストンに組み込み固定した白金板電極（幾何表面積0.5cm<sup>2</sup>）を使用した。電極は前述の前処理を行う前に、赤外透過窓と完全に密着させるためにアルミナスラリー（平均粒径0.3μm、ウイルソン）を用いて鏡面研磨し、蒸留水中で超音波洗浄した。対極は白金網電極を同様に組み込んだ。

測定セルおよび装置は3.2.4項と同様の装置を使用した。

電解液はあらかじめ20分以上N<sub>2</sub>またはCO<sub>2</sub>でバブリングして、他の溶存ガスを除去してからセル内に導入した。その後にピストンを所定の位置にセットし、電極を赤外透過窓から離れた状態で30分以上静置してから密着させて測定を開始した。

測定は以下の手順で行った。まず電位を平衡電位から基準電位まで掃引し、この状態で基準となるスペクトルを測定した（分解能8cm<sup>-1</sup>、100スキャン）。その後、カソード方向またはアノード方向に電位を変化させた。スペクトル測定は測定電位で1分間保持した後に行った。各電位で得られたスペクトル（シングルスペクトル）は以下の式にしたがって標準化した。

$$\Delta R/R = (R(E_2) - R(E_1)) / R(E_1)$$

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 同位体を用いる液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS)測定

CO<sub>2</sub>中に同位体である<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>を添加して電解を行い、得られたカソード溶液を用いてLC/MS分析を行った。比較対称として<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>を含まないCO<sub>2</sub>を用いて同様の測定を行った結果も共に示した。前章における分析で検出された乳酸、ギ酸について解析を行った。

乳酸は保持時間3.4分にピークが現れ、Fig.5-1に示した質量スペクトルが得られた。<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>のみの場合ではベースピークがm/z=89に存在する(a)に示したスペクトルが得られ、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>を添加して電解を行った結果、m/z=91~93に新たなフラグメントピークが観察された。乳酸は3炭素の化合物であり、<sup>13</sup>Cに置換された炭素数に応じて質量数が増大し、フラグメントピークが+1~+3の位置に移動する。したがって新たに観察されたフラグメントピークは1~3個の<sup>13</sup>Cを含む乳酸の存在を示している。

同様にギ酸は2.9分にピークが現れ、Fig.5-2に示したスペクトルが観察された。<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>のみの場合、m/z=45にベースピークをもつ(a)に示したスペクトルが得られた。<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>を添加した場合はm/z=48に新たなスペクトルが観察され、m/z=47のフラグメントピークの強度が大きくなったのが観察された。これはギ酸の炭素原子が<sup>13</sup>Cに置換され、+1の位置にフラグメントピークが移動したものと見える。したがってこの変化は<sup>13</sup>Cに置換されたギ酸が存在することを示している。

これらの結果はCO<sub>2</sub>を炭素源として乳酸、ギ酸が生成していることを示しており、CO<sub>2</sub>還元によってこれらの生成物が生成していることが明らかとなった。

### 5.3.2 電位走査法による電極反応の解析

修飾電極を-0.8Vに分極して所定の時間経過後に、+0.7Vまで往復掃引させて電流電位曲線を測定した。その結果をFig.5-3に示した。分極時間は1~20分の間で

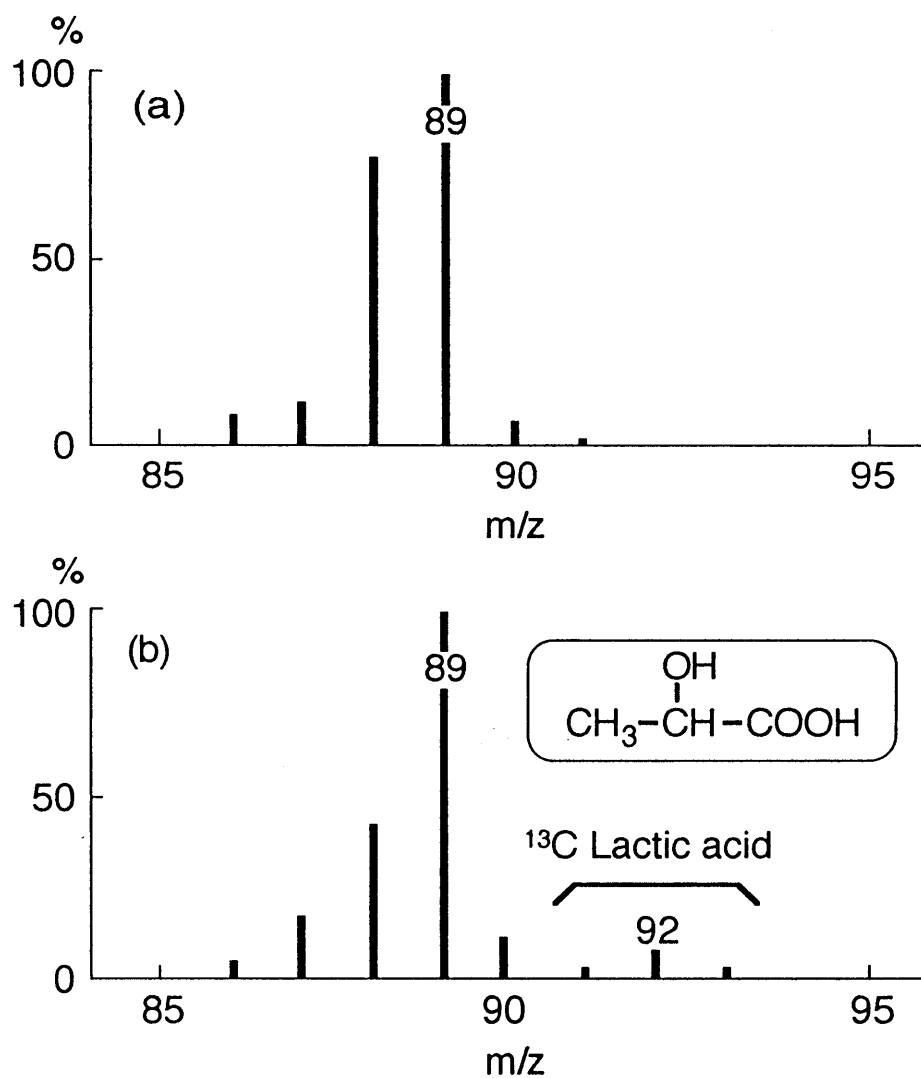


Fig.5-1 Negative ion electrospray mass spectra for the catholytes in which  $^{12}\text{CO}_2$ (a) and  $^{13}\text{CO}_2 + ^{12}\text{CO}_2$ (b) were electroreduced. Both spectra were taken at the retention time of 3.4min in the total-ion chromatogram.

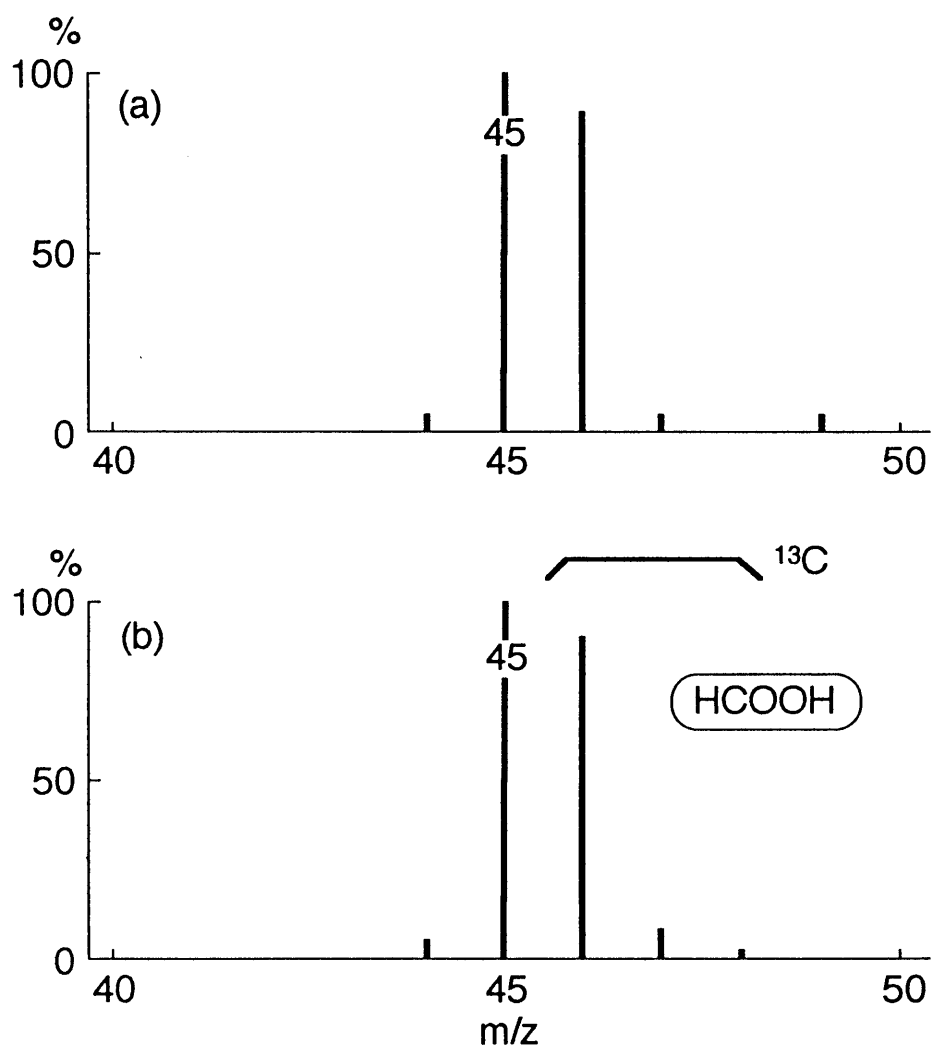


Fig.5-2 Negative ion electrospray mass spectra for the catholytes in which  $^{12}\text{CO}_2$ (a) and  $^{13}\text{CO}_2+^{12}\text{CO}_2$ (b) were electroreduced. Both spectra were taken at the retention time of 2.9min in the total-ion chromatogram.

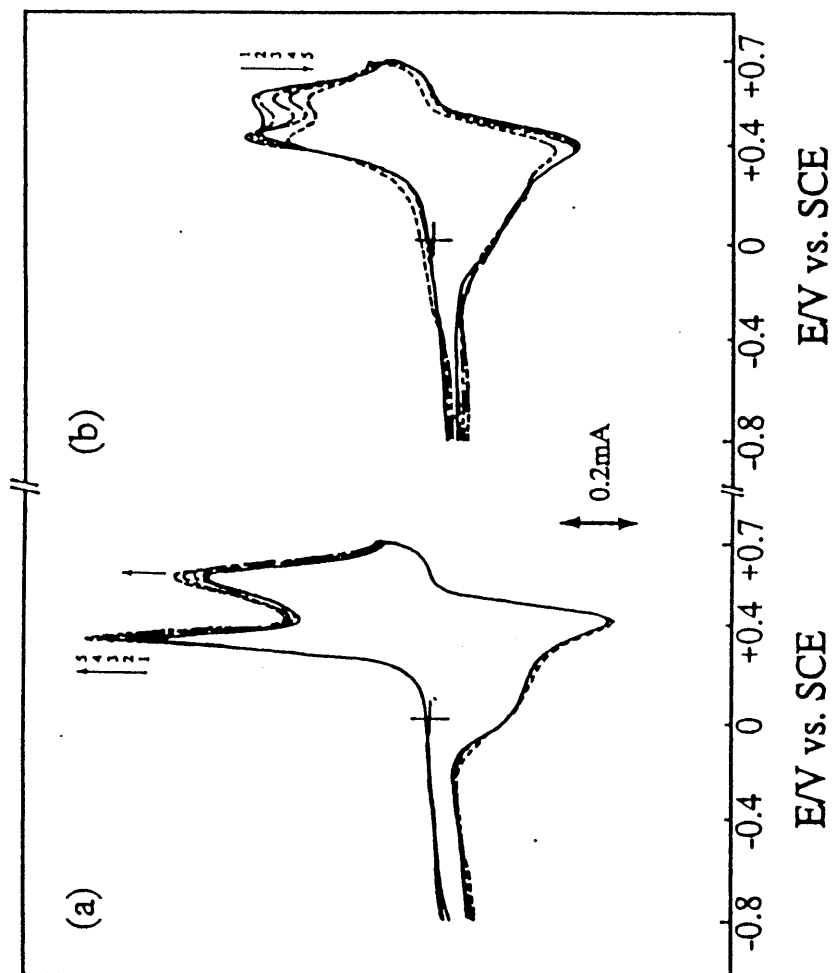


Fig.5-3 Cyclic voltammograms of Pt/PB/PAN-FeC electrode pre-cathodized at -0.8V for 1(1), 2(2), 5(3), 10(4), 20(5) min in the 0.05M KCl solution (pH3) saturated with  $\text{CO}_2$ (a) and  $\text{N}_2$ (b).



変化させて測定した。CO<sub>2</sub>飽和下で測定した(a)では、分極時間が長くなるにつれて+0.33Vおよび+0.58Vにおける酸化ピーク電流の増大が観察された。これは対応する還元ピークの増大をともなっていないことから、これはPAnの酸化還元ピークに重なって、電解還元によって生じたCO<sub>2</sub>還元中間体が再酸化されていると考えられる。Maierら<sup>1)</sup>はCO<sub>2</sub>飽和のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中において水素の吸脱着の起こる電位範囲で分極したPt電極を貴な方向に掃引して、電流電位曲線を測定している。その結果、分極時に生成したCO<sub>2</sub>の還元体の脱離を示すピークが+0.28V、+0.52V (vs SCE、40℃) に観察されたと報告している。彼らはこのピークをそれぞれHCOOH<sub>ads</sub>、COOH<sub>ads</sub>に帰属している。今回観察された酸化ピークはその電位が非常に近く、CO<sub>2</sub>還元によって生成したギ酸中間体によるものであると考えられる。N<sub>2</sub>ガス飽和で同様の分析を行うと、時間経過にともなって2ピークの減衰が観察された。これはPAnの不活性化を示すものであり、FeC錯体がPAnの窒素原子に配位結合したためと考えられる。PAnとFeC錯体の結合はPAnの酸化によるセミキノイド構造への構造変化を阻害するため、PAnは不活性化される。

次に+0.33V、+0.58Vのそれぞれの酸化ピークのピーク電流をQ<sub>1</sub>、Q<sub>2</sub>とし、分極時間に対してその変化量をプロットした。そのグラフをFig.5-4に示した。FeC錯体を固定しなかった電極を用いた結果を共に示した。Q<sub>1</sub>ではどちらの電極においても増加していたが、FeC錯体を固定することでその増加幅は大きくなった。しかしQ<sub>2</sub>では大きく異なり、FeC錯体を固定しなくては増加が観察されず、20分以降では減少傾向を示しました。この結果はFeC錯体がギ酸中間体の生成を促進することを示します。さらにQ<sub>2</sub>の減少は長時間の電解においてはギ酸中間体が消費されていることを示しており、さらなる反応によって高次な生成物へ転換されていると推察される。

### 5.3.3 in situ FT-IR分析

まずFeCを固定したPB/PAn積層膜を修飾した電極(Pt/PB/PAn-FeC)を+0.1Vに保

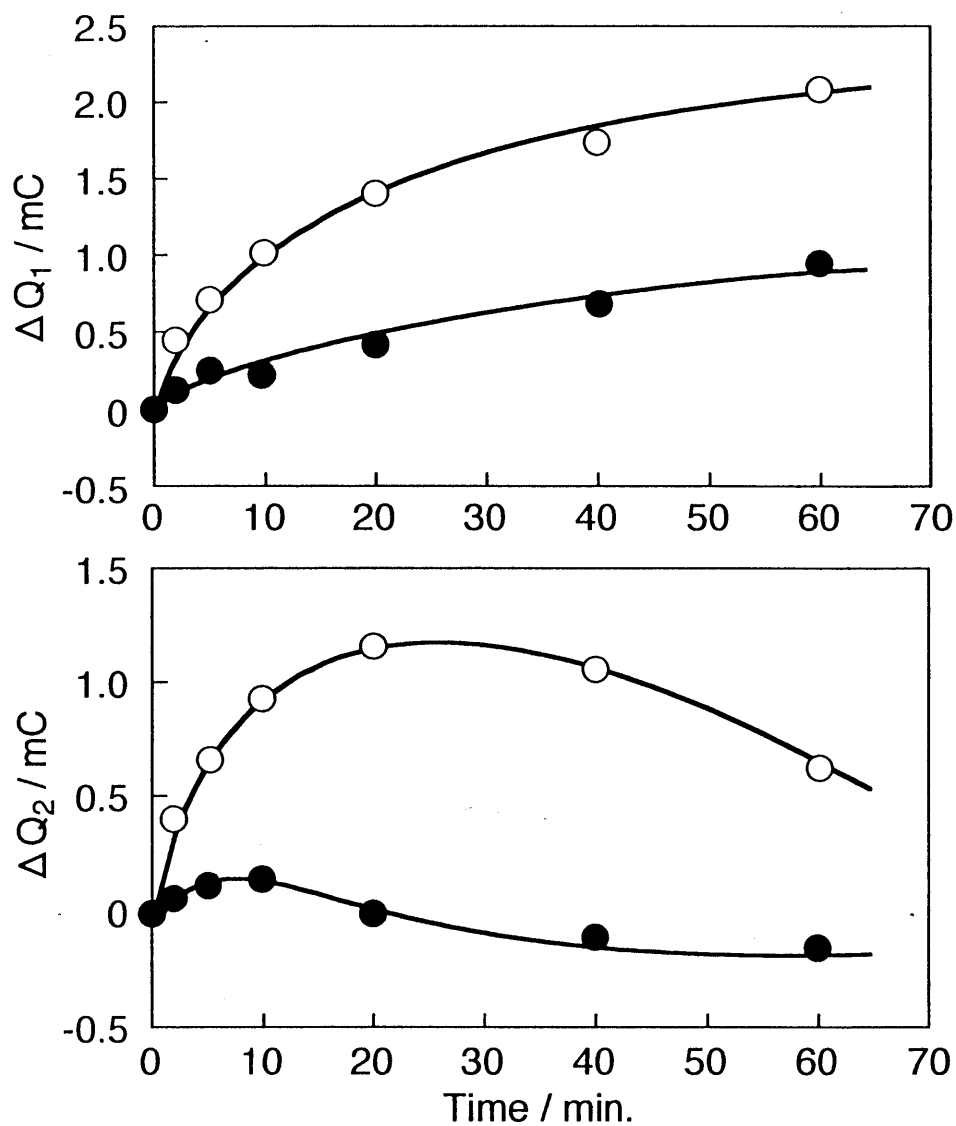


Fig.5-4 Relationship between the change in the electric charge ( $\Delta Q_{1,2}=Q_t-Q_0$ ) underneath the first (a) and second (b) anodic peaks and the time when Pt/PB/PAn electrodes with (○) and without (●) the Fe-C complex were pre-electrolyzed at  $-0.8\text{V}$  vs SCE.

$Q_t$  and  $Q_0$  mean the electric charges for the pre-electrolysis time of  $t$  and  $0$ , respectively.

持し、標準化した後に-0.8Vまで電位をステップさせ測定を行った結果をFig.5-5に示した。この差スペクトルにおいて吸収の減少は上向きに、吸収の増大は下向きに現れるのは前述したとおりである。これらの変化はPBがその還元体であるエベリット塩(ES)に、PAnがエメラルジン構造からロイコエメラルジン構造へと変化していることを示している。<sup>2),3)</sup>さらに1043 $\text{cm}^{-1}$ の吸収は末端スルホン酸による吸収であり<sup>4)</sup>、下向きの変化を示すことから増加を示している。この吸収は電位が卑になるにしたがって増加傾向を示しており、脱ドーブが起きていないのは明らかである。この要因としては還元状態のPAnの窒素原子には電子が局在化しているため、遷移金属に対して配位能を有するということと<sup>5)</sup>、PAnとFeCのそれぞれの芳香環の $\pi$ 軌道を介した相互作用によって結びついているなどが挙げられる。<sup>6)</sup>したがってこの場合の電化補償は電解液カチオンである $\text{K}^+$ イオンが取り込まれることで行われていると考えられる。また $\text{SO}_3$ 吸収の増大は電解液中に含まれないことから濃度の増大によるものではありえない。これは $\text{SO}_3$ 基の配向変化に起因するものと推察される。以上の結果から還元状態においてもFeCは溶液中に脱ドーブされず、電極に修飾されたまま存在していることが確認された。

さらに0Vより卑な電位において2343 $\text{cm}^{-1}$ に上向きのピークが新たに観察された。これは $\text{CO}_2$ の非対称伸縮振動に帰属され、鋭いシングレットピークであることから液相の $\text{CO}_2$ であると考えられる。<sup>7)</sup>これは $\text{N}_2$ 飽和では観察されていないことから明らかである。これは0Vより卑な電位において電極と窓の間の電解液層から $\text{CO}_2$ が減少したことを示している。このピークは-0.2V以降では強度が変化しておらず、この時点で液膜内の $\text{CO}_2$ がすべて消失したことを示している。この $\text{CO}_2$ は膜内へと取り込まれたと見るができるが、それを裏付けるピークを観察することはPAnの電気化学的挙動が非常に大きく現れるため困難である。そこでこれを抑制するためにKCl濃度を低くし、電気化学的挙動を低減することにした。KCl濃度を0.5Mとし、0Vを基準電位として-0.8Vまで測定を行った結果をFig.5-6に示した。すると $\text{CO}_2$ 飽和下である(a)では1657,1538 $\text{cm}^{-1}$ に下向きの増加ピークが

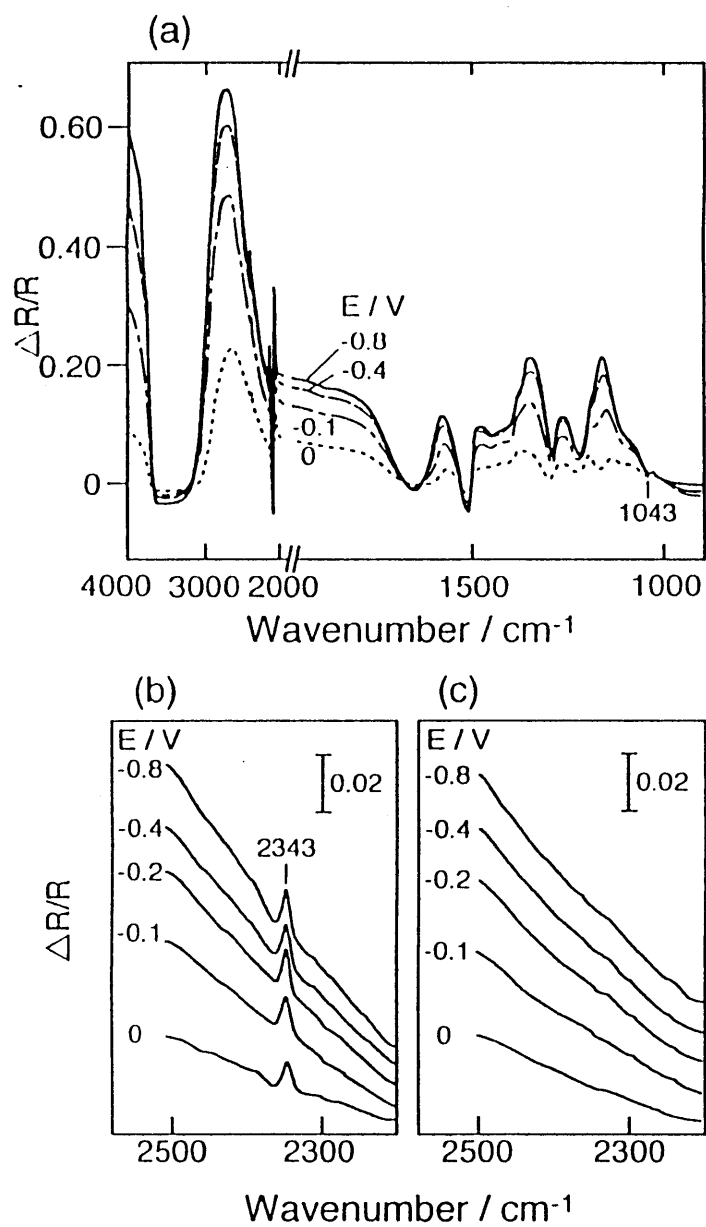


Fig.5-5 *In situ* FTIR spectra obtained on a FeC-fixed Pt/PB/PAN-modified electrode in 1M KCl solutions saturated with  $\text{CO}_2$  (a and b) and  $\text{N}_2$ (c). The potential was varied from +0.1V(base) to -0.8V.

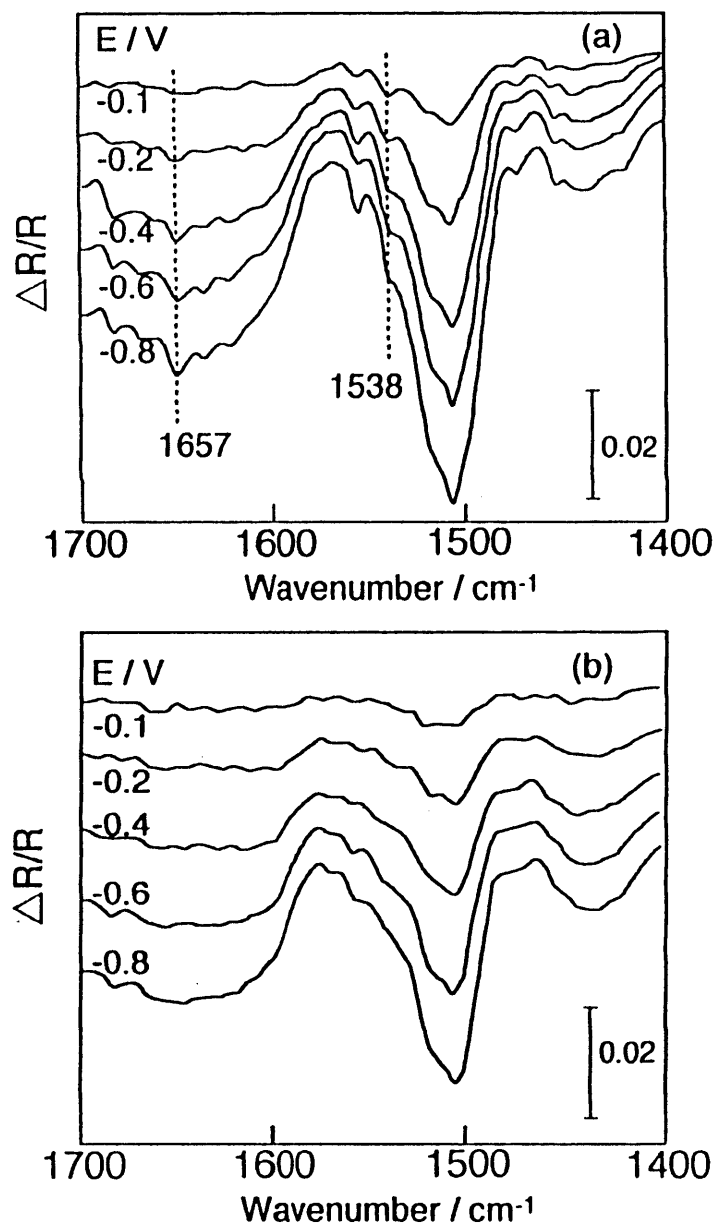


Fig.5-6 *In situ* FTIR reflection spectra of a Pt/PB/PAn-FeC electrode in the solutions saturated with CO<sub>2</sub>(a) and N<sub>2</sub>(b). The potential was stepped from 0 V (base) to -0.1 ~ -0.8 V vs Ag/AgCl.

観察された。これらの増加ピークはそれぞれ-CO•NH-結合のCO伸縮振動およびNH変角振動に帰属できる。<sup>4)</sup>この結果は還元によって電子の局在化した窒素原子とCO<sub>2</sub>の親電子性炭素が結合した結果であると考えられる。したがってCO<sub>2</sub>は電極を還元することで膜内に取り込まれ、PAnの窒素原子とCO<sub>2</sub>の親電子性炭素と結合、活性化されているものと理解できる。

電解還元時の変化を観察するために、-0.8Vで1分間分極、標準化した後に電位を+0.6Vまでステップさせて測定を行った結果をFig.5-7に示した。電解液は0.1M KCl溶液を用いた。+0.2Vから2343cm<sup>-1</sup>に明瞭な増加ピークが現れたが、これは上述のようにCO<sub>2</sub>に起因しており、液膜中のCO<sub>2</sub>濃度が増加したことを意味している。このとき同時に1362cm<sup>-1</sup>に上向きの減少ピークが観察された。N<sub>2</sub>飽和（点線）ではこの減少ピークは観察されず、液膜中のCO<sub>2</sub>濃度増加も見られなかった。したがってこれは分極時に形成されたCO<sub>2</sub>還元中間体が再酸化され、CO<sub>2</sub>となって液膜へ移動したことを示している。この1362cm<sup>-1</sup>に観察された吸収はカルボキシル基のCO伸縮振動に帰属できる。したがってFeCを固定したPB/PAn積層膜電極においてCO<sub>2</sub>は-0.8Vで還元されることでカルボキシル基が形成されることを示している。<sup>4)</sup>前項ではギ酸中間体であるCOOH<sub>ads</sub>、HCOOH<sub>ads</sub>の生成が示唆されており、CO<sub>2</sub>が電解還元されることでギ酸中間体が電極内に生成していることが裏付けられた。FeCを固定していない電極（ドーパントとしてCl<sup>-</sup>が含まれる）を用いて同様の測定を行った場合(Fig.5-8)では、さきほど観察された2343,1362cm<sup>-1</sup>の変動はほとんど観察されなかった。このことからCO<sub>2</sub>の膜内への取り込みおよびギ酸中間体への還元はFeCが関与していることが明らかとなった。したがってCO<sub>2</sub>はPAnとFeC錯体の双方によって膜内に取り込まれて活性化されているものと考えられる。詳細については後述する。

さらに-0.6V、-0.9Vで分極、標準化した後に電位を+0.4Vまでステップさせて測定を行った。その結果をFig.5-9に示した。前述した-0.8Vよりも貴な電位である-0.6Vで分極した場合でも、2343cm<sup>-1</sup>に下向きの増加ピークが、1362cm<sup>-1</sup>に上向き

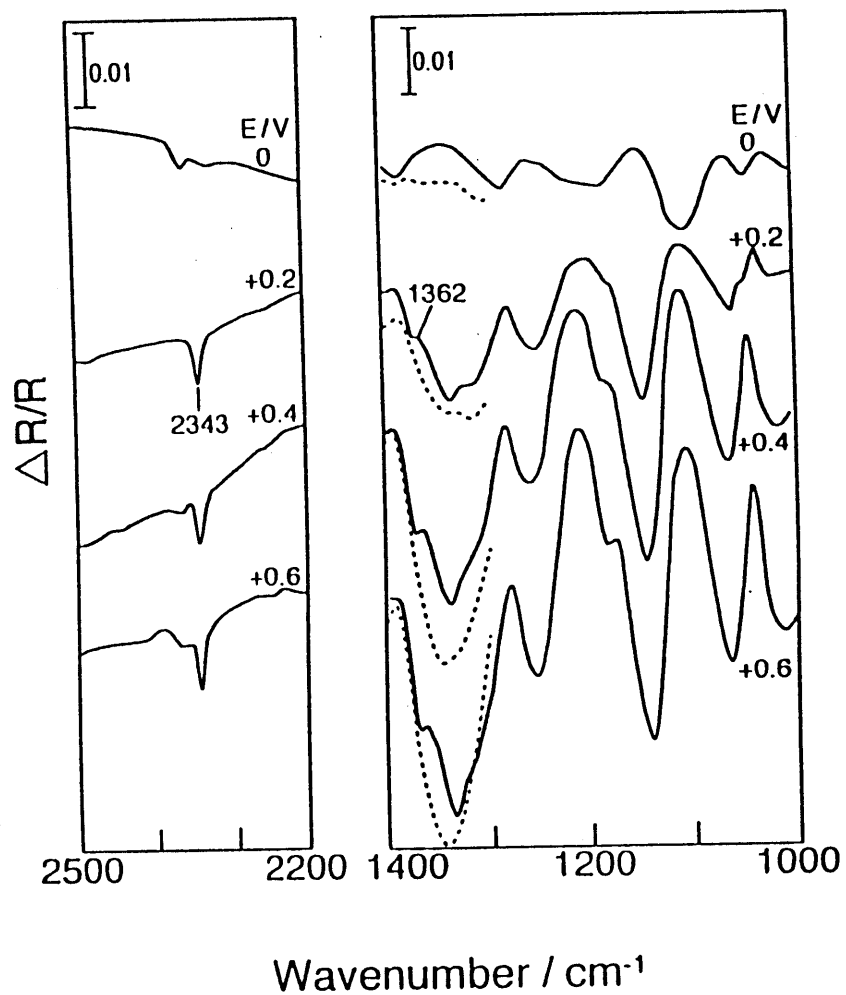


Fig.5-7 *In situ* FTIR spectra of a FeC-fixed Pt/PB/PAN-modified electrode in 0.1M KCl solutions saturated with CO<sub>2</sub> (—) and N<sub>2</sub>(-----). The potential was varied from -0.8V(base) to +0.6V.

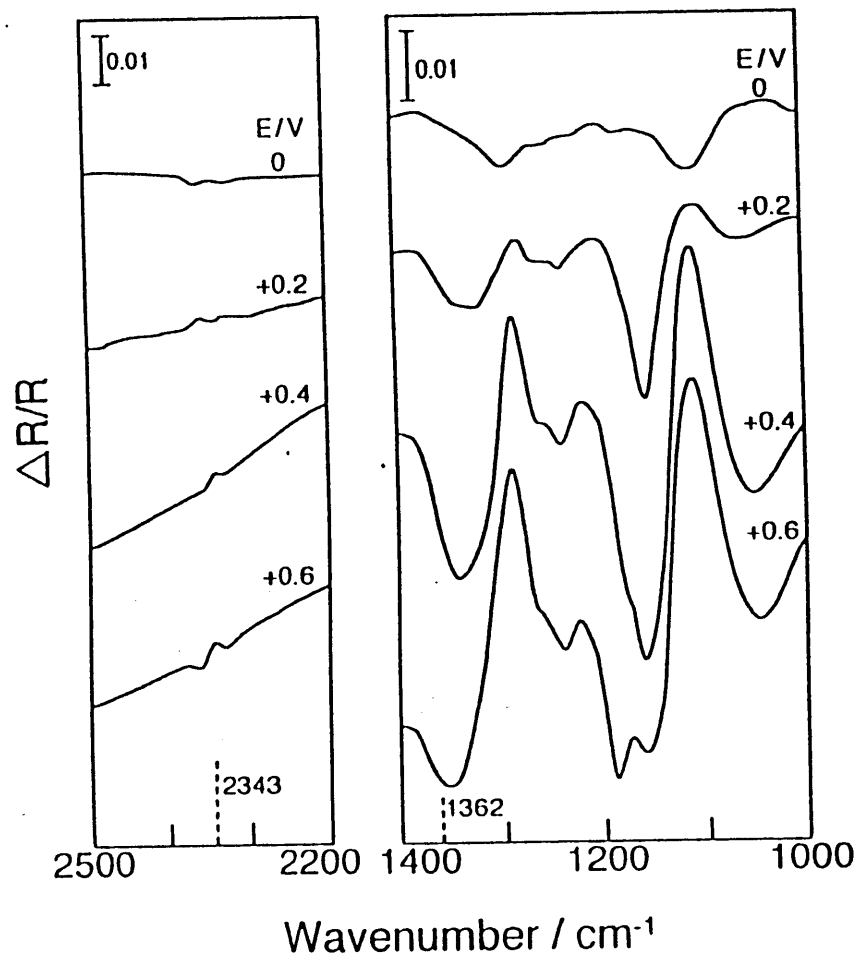


Fig.5-8 *In situ* FTIR spectra of a Pt/PB/PAn-modified electrode in 0.1M KCl solutions saturated with  $\text{CO}_2$ . The potential was varied from -0.8V(base) to +0.6V.



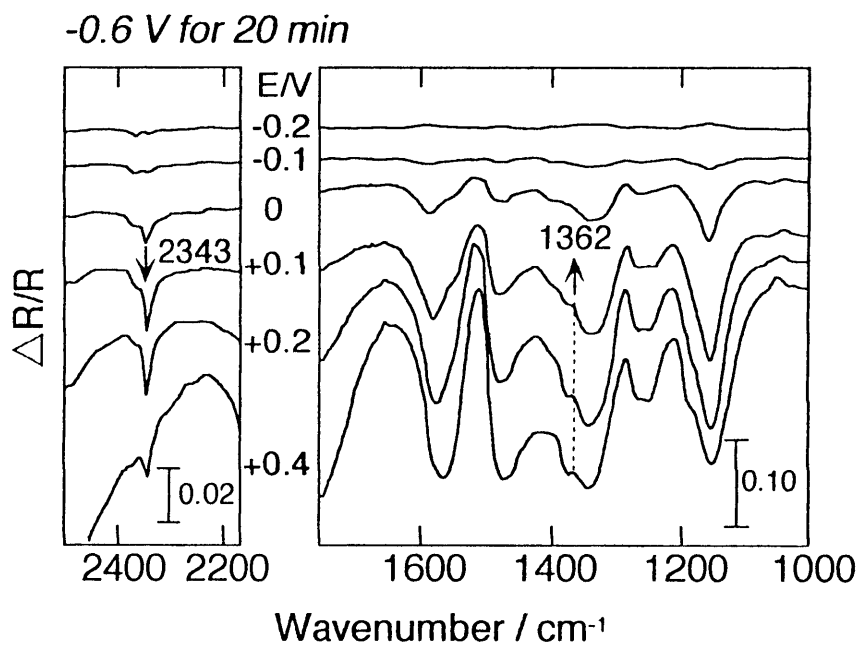
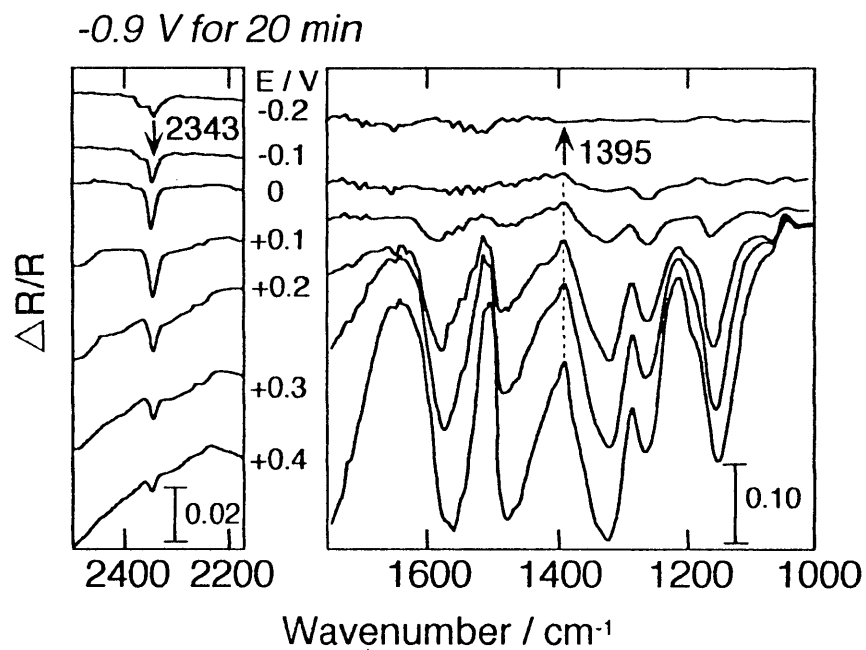


Fig.5-9 In situ FTIR spectra of a Pt/PB/PAn/FeL electrode obtained on the anodic polarization process after electrolyzing at -0.9 and -0.6 V for 20 min in 1.0 M KCl solutions of pH 3 saturated with  $\text{CO}_2$ . The base spectra were taken at the electrolyzing potentials.

の減少ピークが観察された。これは-0.8Vにおける挙動と同様のものであり、-0.6VにおいてもCO<sub>2</sub>がギ酸中間体へと転換されていることを示している。しかしあらかじめ-0.9Vで分極を行った場合、下向きの増加ピークは同様に2343cm<sup>-1</sup>で見られたが、上向きの減少ピークは1395cm<sup>-1</sup>に観察された。これはメチル-炭素結合、CH<sub>3</sub>-Cに帰属される。したがってより卑な電位である-0.9Vに分極することによってこの結合を持つ中間体が生成したことを示している。電解生成物としてC<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>化合物の生成が確認されており、本電極を用いた場合にC-C結合が形成されてより高次の還元生成物を形成することが再確認された。

#### 5.3.4 反応機構の解析

ここまでの結果から考えられるPt/PB/PAn-FeC積層膜電極におけるCO<sub>2</sub>活性化機構をFig.5-10に示した。Pt/PB/PAn-FeC積層膜電極の初期状態では、FeC錯体は電気化学的にドーピングすることで固定化しているため、PAnは導電性を示すエメラルジン構造をとる。このときPAnの窒素原子は+に帯電しており、FeCを静電相互作用によって固定化している。この電極は還元されるとPAnはロイコエメラルジン構造へと構造変化し、PAnは電気的中性となる。しかしこの条件においてもSO<sub>3</sub><sup>-</sup>基に帰属される吸収が観察されることから、FeCは脱ドーピングされていない。したがって電解液カチオンであるK<sup>+</sup>イオンの移動によって電荷補償される。PBの酸化還元によってK<sup>+</sup>イオンが膜内を移動していることは2.3.4項で示されており、修飾膜の近傍に十分な量が存在していることは、その電荷補償を容易にしていると推察される。

さらに還元にともなってCO<sub>2</sub>は膜内に捕捉され、-CO•NH-結合が形成される。これは電子の局在化したPAnの窒素原子にCO<sub>2</sub>の親電子的炭素が相互作用していることを示している。CO<sub>2</sub>の膜内への捕捉はFeCお関与がin situ FTIRから示唆されており、CO<sub>2</sub>の酸素原子がFeC錯体の鉄原子の空軌道に配位していると考えられる。この結果、CO<sub>2</sub>はPAnおよびFeCの双方からバイファンクショナルに活性化

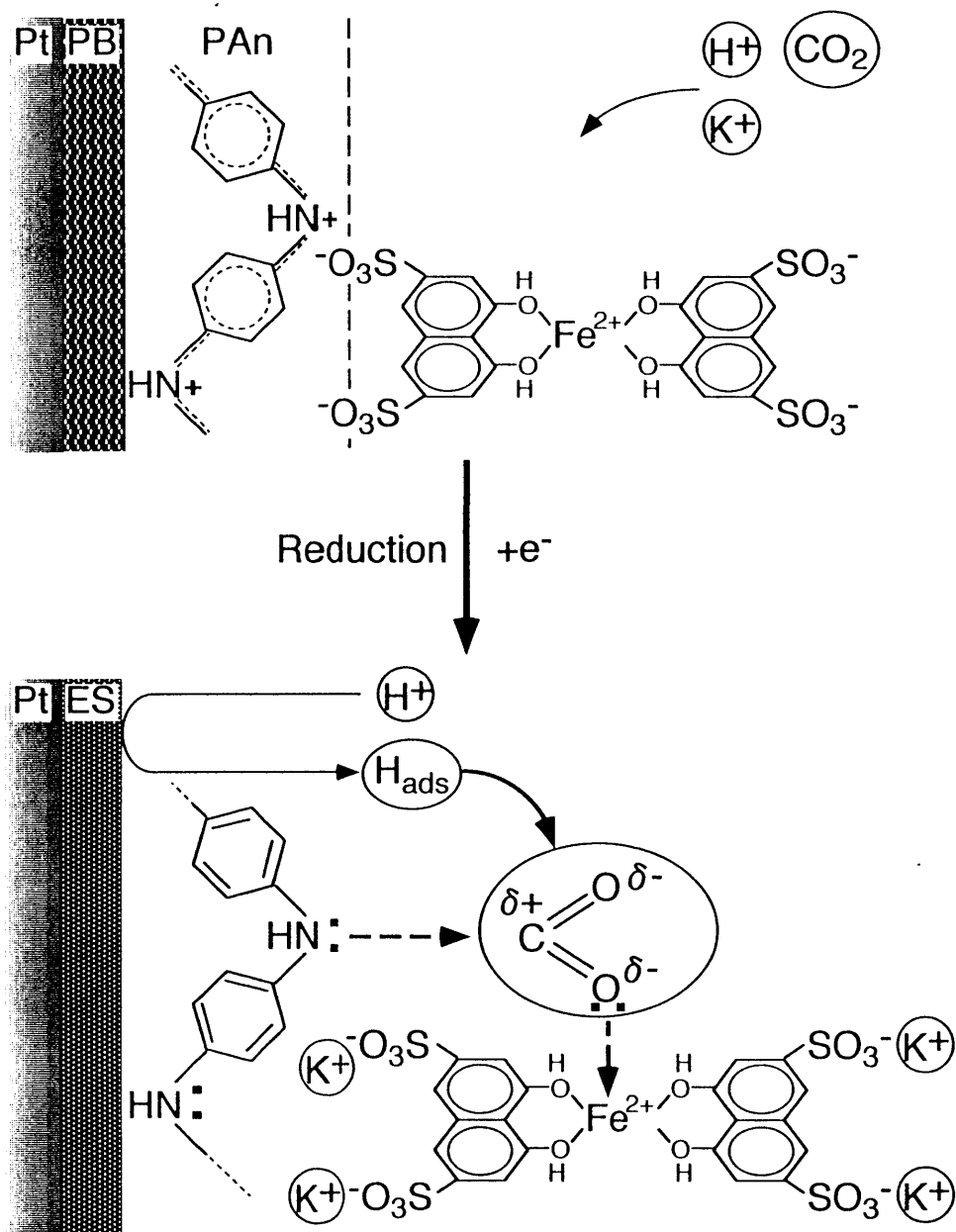


Fig.5-10 Schematic representation of the catalytic reduction of  $\text{CO}_2$  at a  $\text{FeC}$  fixed  $\text{Pt/PB/PAn}$  electrode.

され、反応性が高められていると推察される。そしてPBの還元体であるESにおいて生成した活性な吸着水素と反応することによって中間体へと転換される。これは電気化学的測定およびin situ FTIR測定からギ酸中間体であると示されている。そして還元の進行によってC-C結合が形成され、高次の生成物へと転換されていくものと考えられる。

この一方で、CO<sub>2</sub>還元中間体と考えられているHCHOを電解液に添加して、三相帯を形成した板電極によって電解を行ってみた。その結果をTable5-1に示した。このとき、残念ながら本実験で用いた分析装置ではHCHOを検出できなかった。このことは今までの電解においてもHCHOが生成している可能性があることを示しているが、HCHOは非常に不安定であること、および低次の生成物の選択性が低いことから、生成量および電流効率に占める割合は大きくないと考えられる。電解結果を見ると、加えたHCHO濃度を高くしていくにしたがってトータルカーボンは増大しており、添加しない場合と生成物分布がほとんど変化していないことが示された。このことはCO<sub>2</sub>の電解還元の初期においてHCHOに類似した中間体が生成していることを示唆している。また同時に、トータルカーボンの増加に対して、通電量が増大していないことも、その推測を支持している。さらに電流効率の向上は乳酸、酢酸において顕著に現れたが、ギ酸の電流効率はほとんど変化していなかった。これはギ酸が還元されてHCHO中間体を生成するためと推察することができる。したがって活性化されたCO<sub>2</sub>は還元されることでギ酸中間体へと転換され、さらなる反応によってHCHO中間体へと転換されることを示している。そして前項で述べたように、CO<sub>2</sub>の挿入反応によってC-C結合が形成され、高次の生成物へと転換されていくものと考えられる。

今回、存在が示されたCO<sub>2</sub>還元中間体、および反応経路をもととして、検出された生成物の生成経路を今までの結果から考察した。その反応経路をFig.5-11に示した。

Table 5-1 Faradaic efficiencies for the products obtained in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in 0.5M KCl solution with and without formaldehyde.<sup>a)</sup>

Run	Electrolyte	Faradaic efficiency / %					ΣC <sub>t</sub> <sup>b)</sup> (μM)	V <sup>c)</sup> (cm <sup>3</sup> )	Q <sup>d)</sup> (C)	η <sup>e)</sup> (%)		
		Methanol	Ethanol	Acetone	2-propanol	Formic					Acetic	Lactic
1	0.5MKCl	1.6	0.9	1.7	0.2	1.5	2.0	9.8	34.5	88	6.5	17.7
2	0.5MKCl 0.05mMHCHO	0.7	2.4	3.5	0.0	1.7	2.7	16.8	50.8	87	5.4	27.8
3	0.5MKCl 0.1mMHCHO	1.0	0.7	2.6	0.2	1.1	4.8	15.4	51.6	78	6.1	25.7
4	0.5MKCl 1.0mMHCHO	3.3	0.7	1.4	0.3	2.3	5.9	18.1	54.6	90	5.8	32.0

a) Electrolysis potential, -0.8V vs Ag/AgCl; electrolysis time; 3h; surface area of the Pt plate, 21.19cm<sup>2</sup>.

b) Total concentration of the products on the basis of C content.

ΣC<sub>t</sub> = [CH<sub>3</sub>OH] + [HCOOH] + 2( [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH] + [CH<sub>3</sub>COOH] ) + 3( [CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>] + [CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH] + [CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>] )

c) Volume of the catholyte after electrolysis.

d) Electric charge passed during the electrolysis.

e) Faradaic efficiency for the reduction of CO<sub>2</sub>.

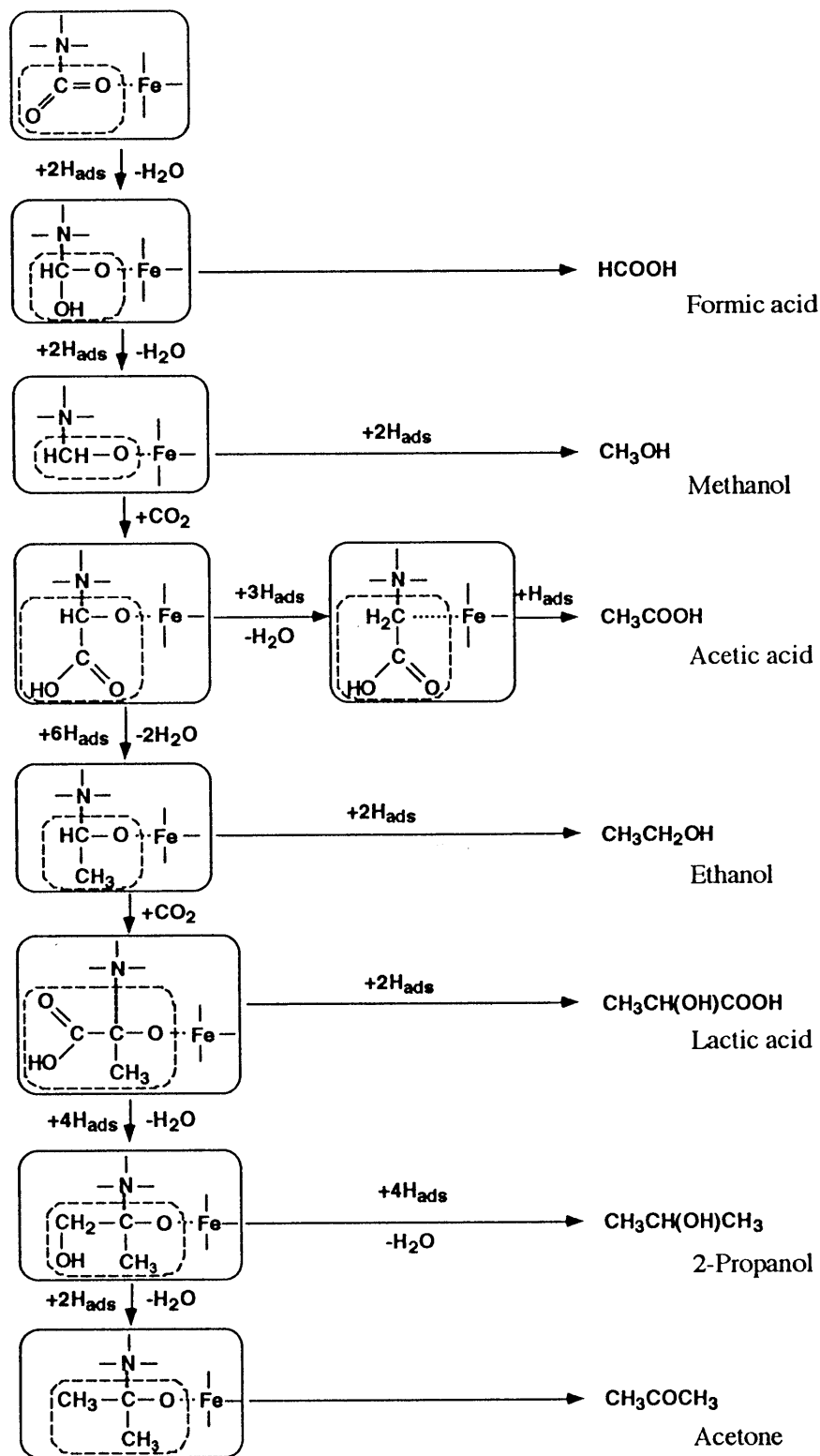


Fig.5-11 Reaction route for the formation of all products.

## 5.4 結言

同位体<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>を添加したCO<sub>2</sub>還元の質量分析計による分析から、乳酸、ギ酸がCO<sub>2</sub>の還元によって生成していることが明らかとなった。

in situ FTIR分析によって積層膜電極内にCO<sub>2</sub>はPAnとFeCの双方によって捕捉されていることが示された。PAnは-CO•NH-結合の吸収から、電子の局在化したPAnの窒素原子とCO<sub>2</sub>の親電子的炭素が相互作用していることが示された。FeCは同時にCO<sub>2</sub>の酸素原子を自身の鉄原子に配位していると推察される。CO<sub>2</sub>はPAnとFeCの双方に結合することでバイファンクショナルに活性化されていると考えられる。

捕捉された後に-0.6Vに分極することでカルボキシル基が形成されていることが示された。近い条件における電気化学的測定からは、CO<sub>2</sub>還元生成物であるギ酸中間体の再酸化による酸化電流の増大が観察され、CO<sub>2</sub>還元によってギ酸中間体が生成していることが明らかとなった。さらに-0.9Vに分極することでCH<sub>3</sub>-C結合が形成されていることが示され、卑な電位においてはC-C結合が形成されて、高次の生成物を生成することが再確認された。

さらにHCHOを電解液に添加して電解を行うと、トータルカーボンはその濃度に対して増大しており、そのときの生成物分布への影響が小さいことから、CO<sub>2</sub>還元の初期において、ホルムアルデヒド中間体が生成していることが示唆された。また、ギ酸の電流効率の増大が見られないことから、CO<sub>2</sub>還元によってギ酸中間体が生成し、さらなる反応によってホルムアルデヒド中間体を経て高次の生成物へと転換される反応経路の存在が示唆された。

## 参考文献

1. C. U. Maier, A. Bandi, and M. Specht, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L4 (1994)
2. J. Tang, X. Jing, B. Wang, and F. Wang, *Synth. Met.*, **24**, 231 (1988)
3. I. Harada, F. Furukawa, and F. Ueda, *Synth. Met.*, **29**, E303 (1989)
4. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd edn., Chapman & Hall, London (1975)
5. T. Hirao, M. Higuchi, I. Ikeda, and Y. Ohshiro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 194 (1993)
6. M. V. Rosenthal, T. A. Skothein, and C. K. Linkous, *Synth. Met.*, **15**, 219 (1996)
7. H. Huang, C. Fierro, D. Scherson, and E. B. Yeager, *Langmuir*, **7**, 1155 (1991)



## 第6章 総括

CO<sub>2</sub>の電気化学的還元のための過電圧を低減化するために、白金電極上に無機導電体と導電性高分子を修飾した積層膜電極を作成して電解還元を行った。さらに積層膜電極を三相帯を電極内に形成するガス拡散電極系に適用することで、CO<sub>2</sub>の電解還元の電流効率のさらなる向上を目指した。また、電解還元の結果に加えて、in situ FTIR測定や電気化学的測定を併用することで、積層膜電極をCO<sub>2</sub>の電気化学的還元に応用した場合の反応機構および生成物の生成メカニズムについて考察した。以下に各章で得られた結果を要約した。

第2章では無機導電体としてプルシアンブルー(PB)、導電性高分子としてポリアニリン(PAn)を積層化し、さらに遷移金属錯体を固定化した電極を用いた。この電極を用いた電解還元では-0.2Vという非常に貴な電位において生成物の生成が確認され、最適な電位であった-0.8Vにおいては高次なC<sub>3</sub>生成物である乳酸が主生成物として得られた。この結果は、この修飾電極がCO<sub>2</sub>の電解還元に対する非常に高い触媒活性を持つことを示した。この触媒能は長時間の電解においても保持された。この電極においてCO<sub>2</sub>はPAnとFeC錯体によって捕捉、活性化され、PBの還元体であるエベリット塩(ES)において生成された吸着水素によって還元されることが示され、吸着水素の生成に電解液カチオンが関与していることも明らかとなった。

第3章では無機導電体としてタングステンブルー(WO<sub>3</sub>)、導電性高分子としてPAnを積層化し、さらにポリビニル硫酸(PVS)を固定化した電極を用いた。この電極を-0.6Vで分極した後に測定した電流電位曲線より、分極時間に対応して増大する不可逆な酸化電流が観察された。これはCOOH<sub>ads</sub>の再酸化によるものと帰属され、生成した吸着水素の減少にも対応していることから、CO<sub>2</sub>還元生成物としてギ酸中間体が生成していることが示された。またこの電極においてもPAnとCO<sub>2</sub>の相互作用の存在が示され、PVSが持つ疎水的雰囲気は中間体を保持するこ

とで高次な生成物への転換を促進していることが示された。

第4章では第2章で用いたPt/PB/PAn-FeC電極をガス拡散電極系に組み込むことで反応速度および電流効率の向上を目指した。ガス拡散電極系を用いることによって反応速度および電流効率は大幅に向上した。これはガス拡散電極内に形成された電解液、電極、CO<sub>2</sub>が共存する三相帯が、電極表面へ十分な量のCO<sub>2</sub>を直接的に供給できるためと考えられる。また電解液にプロピレンカーボネート(PC)を添加することによってさらに向上した。これはPCがCO<sub>2</sub>に対する高い親和性を持つために、電解液とCO<sub>2</sub>が共存した三相帯が形成されているためと、疎水的雰囲気を与えられた電解液と生成物の親和性が高まることで電極に吸着した生成物が除かれ、電極の活性が回復しているためと推察される。また、そのPCの疎水的雰囲気によってエタノールの生成が促進されている可能性が示唆された。

第5章ではPt/PB/PAn-FeC電極におけるCO<sub>2</sub>還元反応機構および反応経路についての考察を行った。in situ FTIR測定からCO<sub>2</sub>の捕捉にともなう-CO•NH-結合の形成およびFeCのCO<sub>2</sub>捕捉への関与が確認された。さらに分極によってカルボキシル基の形成が示され、電気化学的測定の結果をあわせて行うことで、ギ酸中間体の生成が確認された。またより卑な電位に分極することでC-C結合の形成も示された。さらにHCHOを添加した電解によって、CO<sub>2</sub>還元によってギ酸中間体が生成し、さらなる反応によってHCHO中間体を経て高次な還元生成物へと至る反応経路の存在が示唆された。

CO<sub>2</sub>の質的変換をとともなう固定化では、エネルギーを印加する必要があるため、実用化を考慮する場合、コストを考慮する必要がある。電気化学的手法による水系でのCO<sub>2</sub>還元では、水素を水の電気分解によってCO<sub>2</sub>還元と同時に行うため、1プロセスのみで生成物を得ることができる。このようなプロセスを減らすことも非常に重要なことである。すなわち理想的には、必要な生成物を、直接的に、高い選択性を持って、高効率で生成する必要がある。それを考慮すると、反応生成

物の制御が非常に大きな問題となる。

この問題の解決には反応メカニズムの分析が不可欠となるが、従来のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元の研究においては長時間電解における生成物の定量分析や電気化学的手法による分析をもとにして議論が行われてきている。これらの手法に関しては技術的蓄積もなされているため、かなり確立されてきている感があるが、この方法では十分な観察が行えないために、反応メカニズムや電極触媒の役割については推論の域を出ていないのが現状である。本研究で用いたin situ FTIR法による分析は膜構造および接触した溶液層の変化を同時に直接的に観察できるため、電気化学的手法では得られなかった溶媒やイオンの移動などの知見が得られた。本研究ではこれらの知見を従来の定量分析および電気化学的測定を併用することで、電気化学的反応の反応機構および反応経路を確立するための議論が可能となることを示した。このようなメカニズムの解析をもとに反応制御が可能となれば、より実用的な系の構築が容易になるものと期待される。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始適切な御指導と御助言を賜りました山口大学大学院理工学研究科 物質工学専攻 小倉興太郎教授に深く感謝いたします。

また有益な御助言を頂きました山口大学大学院理工学研究科 物質工学専攻 長岡 勉助教授、中山雅晴助手に心より感謝いたします。

本論文の作成にあたり、貴重な御意見、御指摘を頂きました山口大学大学院理工学研究科 物質工学専攻 大石 勉教授、森田昌行教授、松崎浩司教授に心より感謝いたします。

共同実験者として実験面でご助力くださいました日笠聖之氏、中島秀彦氏、堀川忠義氏、宮脇美香氏、矢野 啓氏に感謝いたします。

最後に椎木 弘氏をはじめとする山口大学工学部 応用化学工学科 分子反応化学研究室の学生およびOB各位に感謝いたします。