

令和元年度 博士論文

酸性溶液中での CO_2 電解還元を用いる白金系
電極触媒に関する研究

秋田大学大学院 理工学研究科

総合理工学専攻 物質科学領域

大久保 敬祐

目次

〈頁〉

第1章 緒言	1
1. CO ₂ を取り巻く環境問題	1
2. CCSによるCO ₂ 削減の試み	3
3. CO ₂ の利用および化学的変換による有用化	5
3.1 光触媒を用いたCO ₂ 還元反応	6
3.2 水素化によるCO ₂ から炭化水素の合成	6
3.3 ポリカーボネート原料としての活用	6
3.4 電気エネルギーを用いたCO ₂ の変換	7
4. 本論文の構成	13
参考文献	15
第2章 PtおよびPt酸化物のCO ₂ 電解還元活性	17
1. 緒言	17
2. 実験方法	19
2-1. スパッタによるPtおよびPt酸化物薄膜の作製	19
2-2. PtおよびPt酸化物の表面分析	21
2-2-1. EPMAによるO/Pt比の分析	21
2-2-2. XRDによる化合物相の同定	21
2-2-3. XPSによる化学結合状態の分析	21
2-2-4. TEMによる結晶組織の分析	22
2-3. PtおよびPt酸化物のCO ₂ 電解還元活性の評価	23
2-3-1. 回転ディスク電極法	23
2-3-2. サイクリックボルタンメトリーによる CO ₂ 電解還元活性の評価	24
2-3-3. 定電位保持によるCO ₂ 電解還元活性の評価	24
2-3-4. PtおよびPt酸化物のサイクリックボルタンメトリーによる 活性表面積の調査	25
2-3-5. GC-MSによるCO ₂ 電解還元生成物の分析	25
3. PtおよびPt酸化物薄膜の表面分析結果	26
3-1. PtおよびPt酸化物薄膜のO/Pt比	26
3-2. PtおよびPt酸化物薄膜の化合物相	28

3-3. Pt および Pt 酸化物薄膜の化学結合状態	29
3-4. Pt および Pt 酸化物薄膜の結晶構造	31
4. サイクリックボルタンメトリーによる CO ₂ 電解還元の評価結果	32
4.1. Pt および Pt 酸化物薄膜の CO ₂ 電解還元活性	32
4.2. CO ₂ 電解還元の電流効率の比較	40
5. 定電位保持による CO ₂ 電解還元活性の評価結果	41
5.1. CO ₂ 電解還元活性の電位依存性	41
5.2. Pt 薄膜と Pt 酸化物薄膜の CO ₂ 電解還元活性の比較	43
6. Pt および Pt 酸化物薄膜の活性表面積	44
6.1. Pt および Pt 酸化物薄膜の活性表面積の測定	44
6.2. Pt 酸化物薄膜における活性表面積増加の要因	47
6.3. Pt と Pt 酸化物の単位面積当たりの CO ₂ 電解還元活性	48
7. 電気化学測定後の表面状態と化学結合状態	49
8. CO ₂ 電解還元における生成物	53
9. CO ₂ 電解還元速度の温度依存性	55
10. Pt 酸化物電極の CO ₂ 電解還元活性に及ぼす残存酸素の影響	57
11. 結言	58
参考文献	60
第3章 SEIRAS による CO ₂ 電解還元時の表面吸着種のその場測定	63
1. 緒言	63
2. 実験方法	64
2.1. 触媒インクの調製	64
2.2. XRD による化合物相の同定	64
2.3. 赤外分光法による CO ₂ 電解還元反応のその場測定	65
2.3.1. 赤外分光測定用電極の作製	65
2.3.2. 電気化学セルと赤外分光システムの構築	67
2.3.3. CO ₂ 電解還元反応のその場赤外分光測定	69
3. Pt black の化合物相	71
4. サイクリックボルタンメトリーによる Au の清浄化	72
5. CO ₂ 電解還元における表面吸着種の電位依存性	73
6. Pt black 上の吸着 CO の酸化脱離挙動	79
7. メタノール酸化反応における IR スペクトル	83
8. Pt black の CO ₂ 電解還元反応時の吸着種の時間変化と反応経路の考察	85
9. 結言	87
参考文献	88

第 4 章 Pt および Pt 酸化物電極での CO ₂ 電解還元における表面吸着種	90
1. 緒言	90
2. 実験方法	92
2.1. Pt あるいは Pt 酸化物の触媒インクの調製	92
2.2. 赤外分光法による CO ₂ 電解還元のその場測定	92
3. Pt black および Pt oxide black の化合物相	93
4. Pt black および Pt oxide black の CO ₂ 電解還元反応時の 吸着種の経時変化	95
5. Pt および Pt 酸化物の化学結合状態と CO ₂ 還元活性の関係	99
5.1. Pt および Pt 酸化物の化学結合状態	99
5.2. 表面吸着種の吸着形態と反応経路の考察	101
6. 結言	104
参考文献	105
 第 5 章 Pt および Pt-Cu の CO ₂ 電解還元活性の評価	107
1. 緒言	107
2. 実験方法	108
2-1. スパッタによる Pt および Pt-Cu 薄膜の作製	108
2-2. 液相法による Pt および Pt-Cu に微粉末の作製	109
2.3. Pt および Pt-Cu の表面分析	110
2.3.1. XRD による化合物相の同定	110
2.3.2. XPS による化学結合状態の分析	110
2.3.3. TEM による結晶組織の分析	110
2.4. Pt および Pt-Cu の CO ₂ 電解還元活性の評価	111
2.4.1. 電気化学測定システム	111
2.4.2. サイクリックボルタンメトリーによる CO ₂ 電解還元活性の評価	111
2.4.3. 定電位保持による CO ₂ 電解還元活性の評価	111
2.4.4. CO ストリッピングボルタンメトリー	112
2.5. サイクリックボルタンメトリーによる 活性表面積の測定	113
2.6. 赤外分光法による CO ₂ 電解還元反応のその場測定	114
2.6.1. 赤外分光測定用電極の作製	114
2.6.2. その場赤外分光測定	114
3. Pt 薄膜および Pt-Cu 薄膜の化合物相	115

4. Pt 薄膜および Pt-Cu 薄膜の CO ₂ 電解還元活性	118
5. Pt-Cu 薄膜の CO ₂ 電解還元活性に及ぼす Cu 含有量の影響	121
5.1. 定電位保持による Pt および Pt-Cu 薄膜の CO ₂ 電解還元活性	121
5.2. 単位活性面積当たりの CO ₂ 電解還元活性	123
6. Pt および Pt/C 微粉末の特徴	126
6.1. Pt および Pt/C 微粉末の化合物相	126
6.2. Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末の化学結合状態	128
6.3. Pt/C および Pt-Cu /C 微粉末の結晶組織	130
7. Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末の CO ₂ 電解還元活性	132
8. Pt および Pt-Cu 微粉末における CO ₂ 電解還元反応の相違	134
9. Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末の CO ₂ 電解還元活性に及ぼす CO 吸着の影響	137
10. 結言	140
参考文献	141
 第 6 章 本研究の総括	 143

第1章 緒言

1. CO₂を取り巻く環境問題

CO₂は、常温常圧では気体状態で存在し、大気の成分の1つとして自然界に大量に分布している。炭酸水作製時や、ドライアイスとして食料などの保冷に使用するなど、我々の生活にも関係のある物質である。しかし、人類が近代文明の発展のため大量の化石資源を消費し続けた結果、化石資源はCO₂に姿を変え大気中へ大量に放出された。放出されたCO₂は大気中に蓄積され、徐々に大気中のCO₂の濃度を上昇させている。Fig. 1-1に示すように、大気中のCO₂濃度は増大し続け、2018年には400 ppmを上回った。1750年の工業以前のCO₂濃度は278 ppmであり、46%も増大している [1]。このCO₂濃度の上昇に伴う「地球温暖化」は、洪水や干ばつ、酷暑や台風などの過酷な気象現象として、その影響を顕在化させている [2]。さらに、生物種の大規模な絶滅を引き起こす可能性も指摘されている。2015年のCOP21で採択されたパリ協定[3]では、「今世紀後半に温室効果ガスの人為的な発生源による排出量と吸収源による除去量との間の均衡を達成する」という目標が掲げられ、全世界でCO₂排出量の削減が喫緊の課題となっている。我が国においては、2030年までに、2013年比で26%のCO₂削減が目標として掲げられている。これを受けて、世界各国では化石燃料に頼らず、CO₂を排出しない持続可能な社会の構築を目指して改革が進められている。2018年7月に閣議決定された第5次エネルギー基本計画においては、2050年に向けた対応として、温室効果ガス80%削減を目指し、エネルギー転換・脱炭素化への挑戦を明言している。しかしながら、再生可能エネルギーを経済的に自立し脱炭素化した主力電源化を目指すものの、過渡期においては化石燃料が主力であることに変わりはなく、依然としてCO₂削減技術の要望は高いと言える。

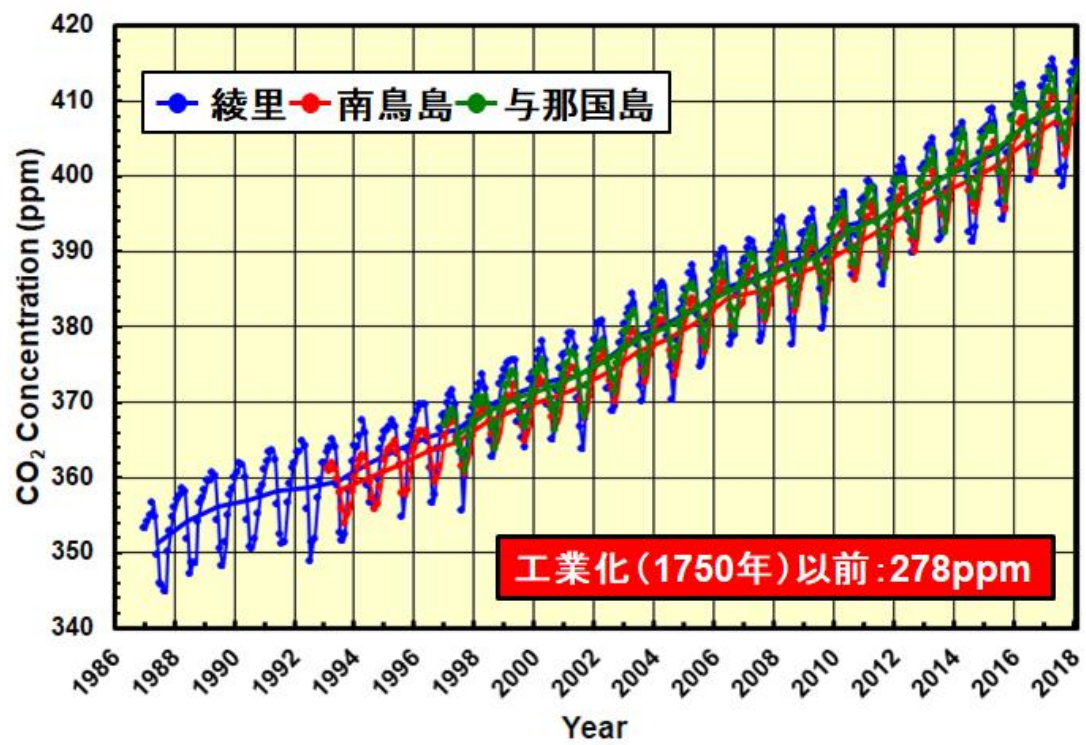


Fig. 1-1 Change in the CO₂ concentration in atmosphere (prepared from the data in the web site of Japan Meteorological Agency).

2. CCS による CO₂ 削減の試み

現在，最も進展している CO₂ 濃度増大の抑制手法は，CO₂ の回収・貯蔵（CCS，Carbon dioxide Capture and Storage）である．これは発電所や製鉄所などの大規模排出源から発生する CO₂ を分離・回収した後，地下の貯留層等に圧入・隔離することによって大気中への CO₂ の排出を抑制するものである [4-7]．

CO₂ の回収には，化学吸収法と物理吸収法がある．前者は，燃焼排ガスなどの低分圧 CO₂ にも適用できるが，化学的に強く結合した媒体（アミンなど）から CO₂ を再生するに大きなエネルギーを必要とする．これに対して，後者では物理的な溶解現象を利用して分離を行う．この際，CO₂ 再生のための消費エネルギーは小さいが，高い CO₂ 分圧が必要となるため，低 CO₂ 分圧の燃焼排ガスには不向きである．また，CO₂ と分離する物質とのサイズの差が大きい場合（CH₄ など）には，分子ふるいによる膜分離が適しており，サイズ差が小さい場合には親和性の差を利用することができ，駆動力としては圧力差を用いる．いずれの手法でも，回収時の多量な消費エネルギーを要するため，低エネルギー消費型の分離・回収技術が研究されている．回収した CO₂ を貯留層へ輸送する方法として，パイプライン，タンカー，ローリー輸送が考えられる．北米ではすでに年間 3000 万トンの CO₂ がパイプラインを通じて輸送されている．しかしこのパイプライン作製に膨大な費用が必要である．

CO₂ の地中貯留は，**Fig. 1-2** に示すように，CO₂ を地下の空間に圧入して閉じ込める．したがって，「CO₂ を貯留するための空間」，「CO₂ が逃げ出さないためのシール層」および「シール層のための構造」が必要となる．このため，貯留層の深度が，圧力・温度条件を満たす 800 m 以上であることが必要となる．また，以下の 3 つの課題があり，各国がこれらの解決をすることが必須となる．以下に課題を示す．（1）各国において気候変動に取り組むことが確固たる決定になっていないため，CO₂ 削減を支援する政策が十分でない．（2）CCS について，人々が十分理解

していると言い難く，CO₂の地中貯留などの安全や環境リスクについて十分説明することが必要となる．(3) CO₂回収を中心にコストが高い．また排出源と貯留先のマッチングが十分でなく，輸送にコストがかかる．また貯留場所の十分な調査が必要であり，圧入後のモニタリングについても費用が高い．

以上のことから，今後CCSに代わるCO₂削減方法の開発が求められている．さらに，CCSは超長期的な観点では，圧入されたCO₂が化石資源となるため資源的な利用ではあるが，短期的に見ると一旦貯蔵したに過ぎない．すなわち，自然界に豊富に存在するCO₂から，少ないエネルギーで資源的・環境的にメリットをもたらす物質を製造することが出来れば，将来的に大きな意義がある．

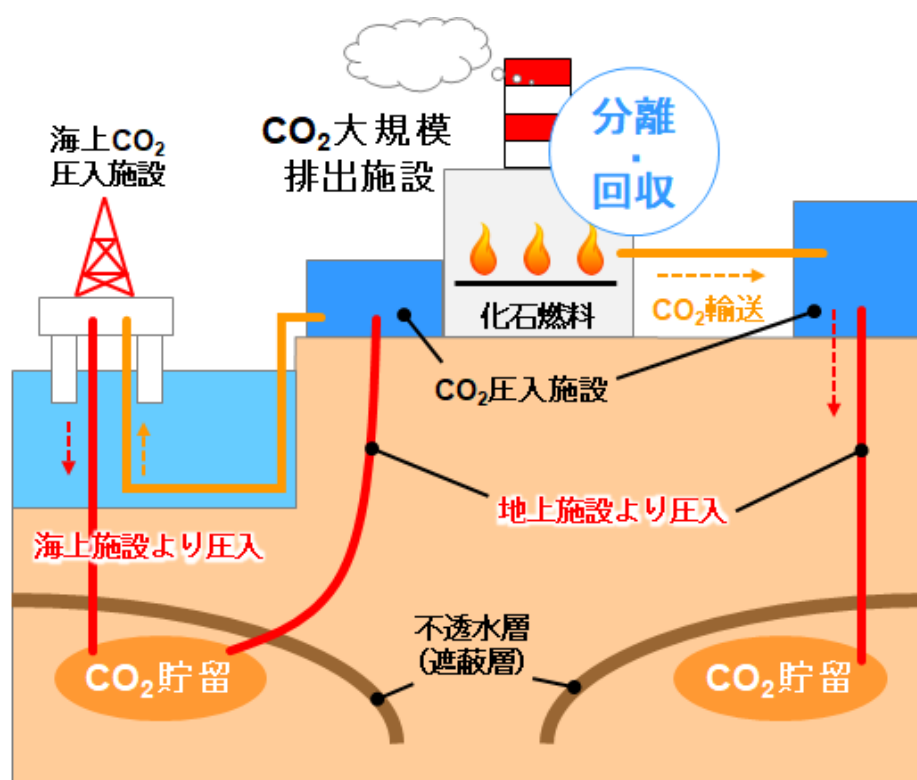


Fig. 1-2 Schematic illustration Of CCS

3. CO₂の利用および化学的変換による有用化

一般生活における CO₂の中で、思い浮かべやすい例は、ビールの泡やドライアイスなどである。他には、消火器の充填剤や溶接時のシールドガスとしての利用などがある。用途は、CO₂の状態に応じたもので、不燃性・不溶性ガスとしての気体状態での利用、冷却材としての固体状態での利用、そして溶剤としての臨界流体での利用である。いずれも CO₂の物理的特徴を利用した用途である [8]。

一方、CO₂を化学反応によって有用な化学種に変換する試みが精力的に行われている。しかし、CO₂の持つ炭素は最も酸化された状態（酸化数+IV）にあるため、CO₂は非常に安定で化学変化を起こしにくい。したがって、化学反応によって他の化学種に変換するためには何らかのエネルギーが必要である。石油や天然ガスから得られる化学種と同等のものへ変換するのであれば、還元しなければならず、それには大きなエネルギーを外部から与えなければならない [1]。そのため、同じ化学製品を製造できるのであれば、CO₂以外の炭素源から作る方が、大きなエネルギーを必要とせず、低コストとなる。それゆえに、エネルギー消費の観点からは、CO₂の化学的利用を疑問視する場合もある。このことが、二酸化炭素化学の確立を遅らせる一因となっている。しかしながら、大気中の CO₂量の増加に歯止めがかからない昨今、CO₂という「資源」の有効利用が不可欠である。そこで、現在行われている CO₂の化学的変換について述べる。

CO₂還元を考えた場合、エネルギーには熱・光・電気が使用される。また、反応を効率的に進行させるため、触媒が必須である。触媒は少量で化学反応速度を著しく増加させ、それ自身は反応の前後で変化しない物質である。そこで、以下に CO₂還元における触媒を概説する。

3.1 光触媒を用いた CO₂ 還元反応

エネルギーに光を用いて CO₂ を変換する際には、光触媒が必要となる。光触媒とは、光照射によって触媒として機能する物質・材料である。酸化チタン [9] や半導体/金属錯体ハイブリッド光触媒 [10] などが使用され、これらを使用すると、水と CO₂、太陽光から有機物を直接合成できると報告されている。CO₂ の還元生成物としては、CO、蟻酸、メタンやメタノールなどが挙げられる。事例として、触媒に N ドープ Ta₂O₅ と Ru 錯体のハイブリッド触媒に単色光 405 nm を照射することで CO₂ 還元反応が起こり、ギ酸が生成するという報告があるされている [9]。しかし、欠点として電子供与体が必要であることなどが挙げられる。

3.2 水素化による CO₂ から炭化水素の合成

CO₂ の水素化によるメタノール合成も、古くから検討されている [10]。この場合、Cu 系触媒の存在下で H₂ と CO₂ を反応させることでメタノールや種々の炭化水素が得られる。しかしながら、H₂ が必要であるため、CO₂ の排出を伴わない、あるいは CO₂ 排出量が少ない方法で製造された水素を用いる必要がある。

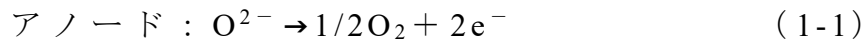
3.3 ポリカーボネート原料としての活用

近年 CO₂ とジオールを CeO₂ 系触媒の下で直接重合し、様々なプラスチック製品に用いられるポリカーボネートを合成する方法が開発された [11]。従来のポリカーボネート合成では有害なホスゲンなどを原料に使用するのに対し、無害な CO₂ とジオールから一段で合成が可能なることから、CO₂ の削減につながる画期的なプロセスとして期待される。

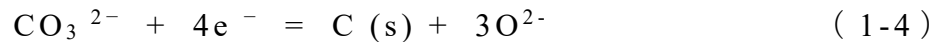
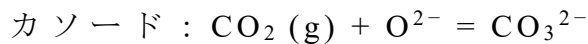
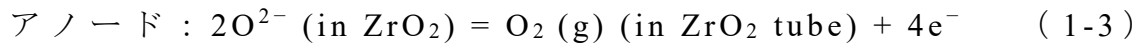
3.4 電気エネルギーを用いた CO₂ の変換

近年，余剰電気エネルギーを利用し CO₂ を有用な物質へ変換する電解還元法が注目を集めている。

1つ目が，電解質に YSZ などの酸化物イオン伝導体を用いた CO₂ 電解還元反応である。Ni-YSZ が代表的なカソード材料であり，GDC をカソードに用いた高温 CO₂ 電解還元も研究されている [13, 14]。この方法では，次の反応によって，CO₂ を，種々の有用化合物の原料である CO へ変換することが出来る。



2つ目は，熔融塩を電解質に用いた CO₂ 電解還元反応である。LiCl-Li₂O や CaCl₂-CaO 熔融塩を用いることで，熔融塩中で CO₂ ガスから機能性カーボン材料を作製できる [15]。



酸化物イオン伝導体を用いた CO₂ 電解還元反応においては，電解質のイオン伝導度を確保するため，熔融塩を用いた CO₂ 電解還元反応では塩を熔融させるために高温環境が必要となる。そのため，多くのエネルギーを要するという欠点がある。

3つ目は，水溶液中での CO₂ 電解還元反応である。この反応は，上記 2つの電解還元反応に比して，低温で実施可能であり，消費エネルギーの観点で利点を有する。そのため，古くから様々な電極触媒が検討されている。

Fig. 1-3 には，CO₂ 電解還元触媒としての単金属の分類を示す [16]。これらは大きく 3つのグループに分けられる。1つ目の分類は，ギ酸選択触媒 (Sn, In, Pb, Hg, Cd) である。これらの触媒は，水素発生過電圧が非常に大きく，電極触媒表面へ

の CO 吸着力が弱い．ここで，CO は，CO₂ 電解還元反応によって生じる．2 つ目の分類は，CO 選択触媒（Au, Ag, Zn, Cu）であり，水素発生過電圧が中程度であり，CO 吸着力が弱い．これらの触媒は，C-O 結合を開裂できるものの，生成した CO が脱着し，主な生成物となる．3 つ目の分類は，水素選択触媒（Pt, Ni, Fe, Ti）である．これらの触媒は，CO 吸着力が強いが，水素発生過電圧が小さい．これらの触媒を用いた CO₂ 電解還元反応では，CO₂ が還元され，触媒表面に CO が強く吸着するため [17, 18]，主な生成物が水素となる．

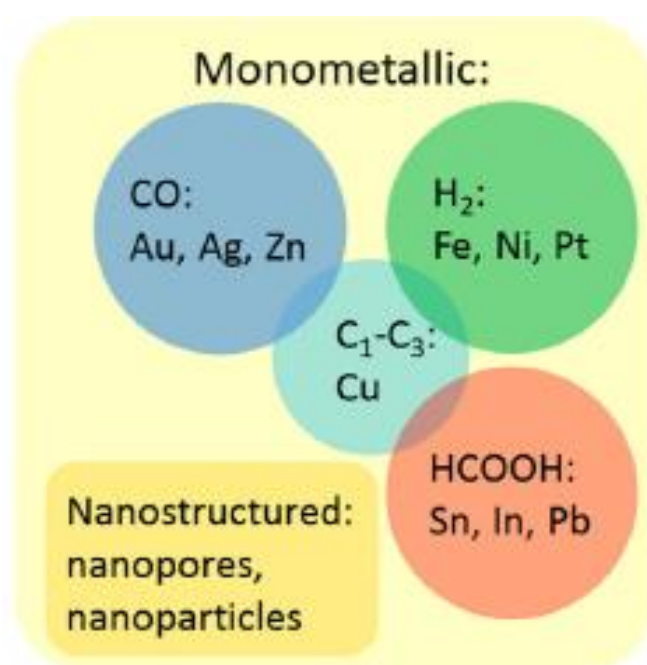
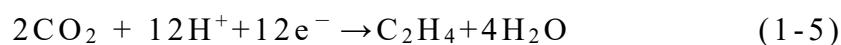
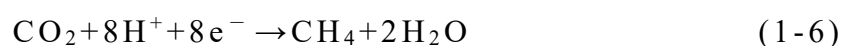


Fig. 1-3 An outline of three major categories of monometallic electrocatalysts for CO₂ reduction.

これらの触媒の中で, CuはCO選択触媒に属し, COやギ酸, エタノール, エチレンが得られるという特異な触媒特性を示す [19-21]. すなわち, 電極表面へのCO吸着力が適度であり, 吸着COがより還元された化学種に変換される. そのため, CO₂電解還元触媒としてはCuを用いた研究が多くなされてきた [22-24]. 以下にCu触媒を用いたときのCO₂電解還元反応を示す.



$$E^0 = 0.079 \text{ V vs. SHE}$$



$$E^0 = 0.169 \text{ V vs. SHE}$$



$$E^0 = -0.103 \text{ V vs. SHE}$$



$$E^0 = -0.225 \text{ V vs. SHE}$$

Fig. 1-4 には, Cu電極触媒によるCO₂電解還元時の電位と電流の関係を示す [24]. 生成物としては, エチレン, メタン, 一酸化炭素, ギ酸があり, (1-5)から(1-8)の反応が進行していると考えられる. 生成物の種類が多く, 多岐にわたる利用が期待できるが, これらの電気化学化反応は, -1.1 V vs. SHE以下の領域で進行することから, 過電圧が非常に大きいという欠点も存在する.

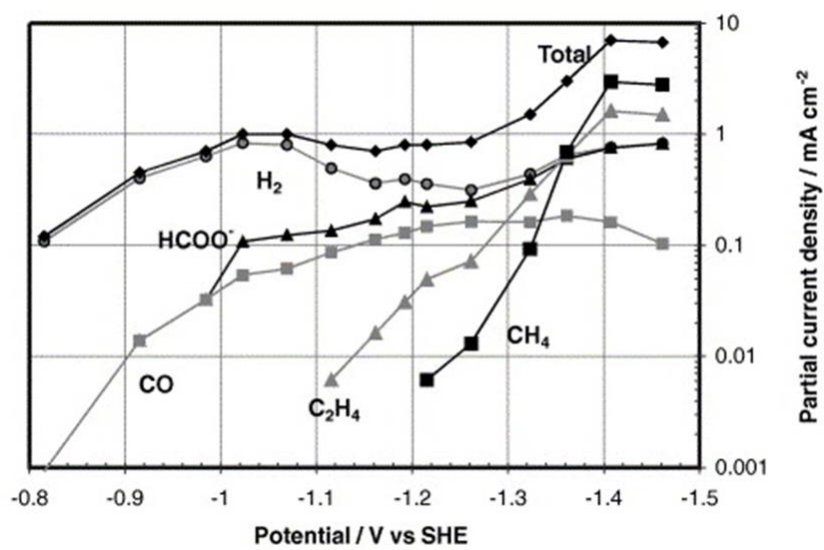


Fig. 1-4. Partial current data during CO₂ electroreduction reaction. (0.1M KHCO₃, 19°C, CO₂ bubbled, bulk [H⁺] = 1.55 × 10⁻⁷ M, bulk [CO₂] = 3.41 × 10⁻² M.

近年，梅田らは，Pt を電極触媒に使用することで，CO₂還元反応が極めて低過電圧で進行することを見出した [25, 26]. Fig. 1-5 に，Pt のサイクリックボルタモグラムを示す．CO₂飽和溶液（青の実線）において観測されるボルタモグラムには，CO₂を含まない溶液（黒の破線）では観測されなかったアノードピークが確認された．このことは，カソード分極時に CO₂が還元され，この還元体がアノード分極時に酸化されたことを示唆している．彼らの実験においては，電極電位は 0.06 V vs. SHE が下限であるため，極めて低過電圧で CO₂還元反応が進行していると判断できる．しかし，電流効率や還元生成物の生成量が十分高いとは言えない．そこで，さらに高活性な触媒が求められている．

上記のように，CO₂の利用技術は，基礎研究の段階にあるものから実用化に近づいているものまで様々である．また，化石資源からの直接的な化成品製造と比べてコストが高いこと，CO₂の安定的・持続的供給への疑念など，産業規模での CO₂利用には多くの課題が残っているため，実用化には時間がかかることが懸念される．しかしながら，持続可能な社会を目指す人類にとって，CO₂を有効に利用する技術は必須であり，更なる発展が期待されている．

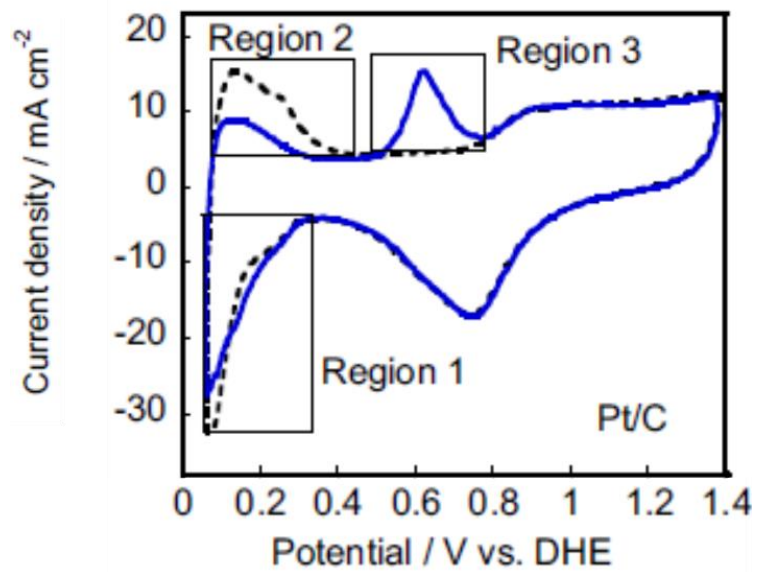


Fig. 1-5 Cyclic voltammograms obtained at Pt/C under CO₂ (solid lines) and N₂ (dotted lines) atmospheres at 40 °C. Sweep rate: 10 mV s⁻¹.

4. 本論文の構成

本研究では、CO₂濃度の削減ならびに有効利用を目指し、CO₂電解還元システム構築の実現を最終目的としている。そこで、Pt系カソード触媒のCO₂電解還元特性を調査した。本論文においては、酸性水溶液中でのCO₂電解還元の電極触媒として、Pt、Pt酸化物およびPt-Cu合金を用いた研究成果について報告した（Fig. 1-6 参照）。すなわち、Pt酸化物は直接形メタノール燃料電池の有用な電極触媒であり、メタノール酸化触媒として優れた活性を示す。このメタノール酸化反応はCO₂電解還元反応の逆反応であるため、CO₂電解還元電極触媒としても期待できる。また、Pt-Cu合金におけるCuには、高価なPtの使用量を低減すると同時に、合金化によって活性を向上させると考えられる。第2章以降の内容は、以下のようなになる。

第2章では、Pt薄膜電極とPt酸化物薄膜をスパッタ法で作製し、CO₂電解還元活性の評価を行った。水溶液中で両薄膜電極のCO₂電解還元活性を評価すると、Pt酸化物はPtに比べて4倍程度高いCO₂電解還元活性を有することが明らかとなった。この高いCO₂電解還元活性について、反応経路ならびに活性化エネルギーの観点から考察した。

第3章では、FT-IRを用いてCO₂電解還元反応における表面吸着種のその場測定を行い、Pt電極触媒上においてCO₂電解還元反応がどのような反応経路によって進行するかを考察した。その結果、FT-IRの中でも電極触媒/溶液界面の情報のみを選択的に観測し、反応過程を高感度に追跡できる表面増強赤外分光法SEIRASによって反応中間体および反応経路を考察できることを実証した。

第4章では、Pt酸化物がPtに比べ高いCO₂還元活性を有する要因について、FT-IRを用いた表面吸着種のその場解析より考察した。その結果、Pt酸化物の表面にはCO₂のO部分が吸着し、反応が進行すること考察できた。一方、PtではCO₂のC部分が吸着し、後続反応を阻害することを明らかにした。

第 5 章では、Pt に Cu を合金化させることで触媒活性の向上を図った。スパッタならびに液相法で Pt-Cu 薄膜ならびに Pt-Cu/C 微粉末を作製した。作製した各種組成 Pt-Cu 薄膜は合金化していることが確認でき、Pt-Cu 合金触媒は純 Pt 触媒に比較すると最大で 1.5 倍程度高い CO_2 電解還元活性を発現することが明らかとなった。また、液相法によって調製した Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末においても、 CO_2 電解還元活性には 1.5 倍程度の差異が生じることが明らかとなった。そのため、Pt と Cu の合金化は CO_2 電解還元活性の向上と Pt 使用量の削減に有効であり、その要因について CO 被覆率等のデータから考察できた。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章までの総括を行い、結論としてまとめるとともに、高活性触媒開発に関する今後の展望を述べた。

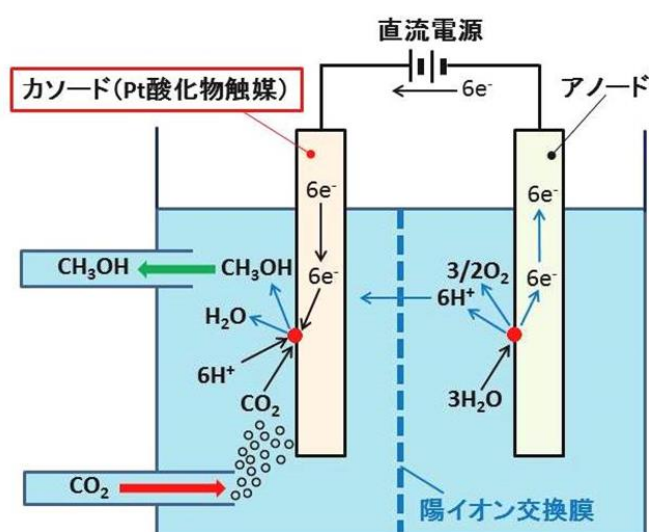


Fig. 1-6 electrochemical reduction system of carbon dioxide.

参考文献

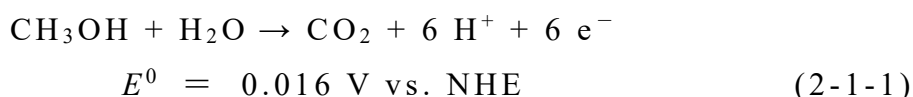
1. Japan Meteorological Agency web site (https://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/co2_trend.html).
2. Abnormal weather report 2014, (Japan Meteorological Agency, Tokyo, 2014), pp.2.
3. Paris Agreement, Article 4, Paragraph 1, (2015).
4. D.Y.C. Leung, G. Caramanna, M.M.M. Valer, Renewable Sustainable Energy Rev. 39 (2014) 426.
5. M. Pehnt, J. Henkel, Int. J. Greenhouse Gas Control 3 (2009) 49.
6. J. Gibbins, H. Chalmers, Energy Policy 36 (2008) 4317.
7. S.L. Seigo, S. Dohle, M. Siegrist, Renewable Sustainable Energy Rev. 38 (2014) 848.
8. 吉田 隆：二酸化炭素の直接利用最新技術，株式会社エヌ・ティール・エス(2013)，1-7
9. Y. Xua, Y. Jiaa, Y. Zhanga, R. Nie, Z. Zhu, J. Wang, H. Jing, Applied Catalysis, B: Environmental 205, (2017), 254–261
10. M. Saito, Catal. Surveys from Jpn., 2 (1998), 175-184.
11. M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, S. Sonehara, K. Suzuki, K. Fujimoto and K. Tomishige, ChemSusChem, 6 (2013), 1341-1344.
12. S. Sato, T. Morikawa, S. Saeki, T. Kajino, T. Motohiro, Angewandte Chemie, International Edition 49, (2010), 5101 – 5105
13. Z. Liang, Z. Lin Zhao, J. Power Sources 195 (2010) 7250.
14. R.D. Green, C.C. Liu, S.B. Adler, Carbon dioxide reduction on gadolinia-doped ceria cathodes, Solid State Ionics 179 (2008) 647.
15. K. Otake, H. Kinoshita, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, Electrochim. Acta 100 (2013) 293.
16. Q. Lu and F. Jiao, Nano Energy, 29 (2016) 439-456.
17. Y. Hori and A. Murata, Electrochim. Acta, 35 (11/12), 1777

- (1990).
18. S. Taguchi and A. Aramata, *Electrochim. Acta*, 39(17), 2533 (1994).
 19. K.P. Kuhl, T. Hatsukade, E.R. Cave, D.N. Abram, J. Kibsgaard, and T.F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 14107 (2014).
 20. Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, and O. Koga, *Electrochim. Acta*, 39(11-12), 1833 (1994).
 21. M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanbe, and T. Sakata, *J. Electrochem. Soc.*, 137(6), 1772 (1990).
 22. Y. Hori, H. Konishi, T. Futamura, A. Murata, O. Koga, H. Sakurai, K. Oguma, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5354.
 23. P. Dubé, G.M. Brisard, *J. Electroanal. Chem.* 582 (2005) 230.
 24. M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J. Electroanal. Chem.* 594 (2006) 1.
 25. S. Shironita, K. Karasuda, M. Sato, M. Umeda, *J. Power Sources* 228 (2013) 68.
 26. S. Shironita, K. Karasuda, K. Sato, M. Umeda, *J. Power Sources* 240 (2013) 404.

第 2 章 Pt および Pt 酸化物の CO₂ 電解還元活性

1. 緒言

第 1 章で述べたように，大気中の CO₂ 濃度の削減および CO₂ から CH₃OH 等の有用な物質への変換プロセスとして CO₂ 電解還元が注目されている．CO₂ 電解還元にあたり，Pt をベースとした触媒は Cu 等に比較して低過電圧で反応が進行するため有用であるとされている [1-3]．しかし，Pt を触媒に用いると CO₂ 電解還元反応の中間体である CO が Pt 表面に強く吸着する「CO 被毒」が起こり，後続反応を阻害する問題も存在する [4-9]．また，Pt は高価であるためコストの面での課題も存在する．そこで，本研究では，低過電圧で反応が進行し，CO 被毒も少ないと考えられる Pt 酸化物に着目した．Pt 酸化物は PtO₂ の状態では触媒活性が乏しいが，電気化学還元，すなわちマイナス電流を印加することによって活性が発現し，Pt を上まわる触媒活性を発現する．以前の研究でも，電気化学還元された Pt 酸化物を用いることで高いメタノール酸化活性を示すことや [10]，エタノール酸化活性が Pt に比べ高いといった報告がなされている [11]．本研究では，以下に示すメタノール酸化反応に対して，電気化学還元された Pt 酸化物が Pt に比べ高い触媒活性を有することに着目した．



この反応は CO₂ 電解還元反応の逆反応と解釈できる．そのためメタノール酸化反応において優れた活性を示した Pt 酸化物は，その逆反応である CO₂ 還元反応でも高活性であることが期待できると考えた．

そこで，本章では，反応性スパッタにより Pt 薄膜あるいは Pt

酸化物薄膜を作製し，回転ディスク電極法によって CO_2 電解還元活性を調査することにした．また，Pt 薄膜と Pt 酸化物薄膜の CO_2 還元活性の相違の要因を，活性表面積ならびに電気化学測定後の化合物相と化学結合状態から考察した．

2. 実験方法

2-1. スパッタによる Pt および Pt 酸化物薄膜の作製

図 2-1 には, Pt および Pt 酸化物薄膜を作製した高周波マグネトロンスパッタ装置 (旭商会, ATA-210) を示す. Ti 棒 (純度 99.5 mass%, 直径 $\phi 5.0$ mm, 高さ 10.0 mm) あるいは Ti 箔 (純度 99.5 mass%, 厚さ 0.5 mm) をスパッタ用基板として用いた. Ti 棒は, 成膜側断面を耐水研磨紙 #800, #1000 および #1200 で順次研磨した. Ti 箔は, 10 mm \times 10 mm の正方形に切り出した. それぞれの基板は, 超音波洗浄器 (エヌエヌディ, US-101) を用いて, アセトン (和光純薬工業, 純度 99.5 mass%) 中で 600 s の洗浄を 2 回行った. 基板を取り付けた試料ホルダーをスパッタ装置の真空チャンバーに設置した後, チャンバー内を真空排気した. チャンバー内の真空度が 2.0×10^{-4} Pa 以下に到達したところで, マスフローコントローラーにより流量を調整した反応ガスを導入した. Pt 薄膜を作製する際には反応ガスに純 Ar (純度 99.999 vol.%) を, Pt 酸化物薄膜を作製する際には純 O₂ (純度 99.999 vol.%) を用いた. 流量はいずれも 10.0 ml min⁻¹ とした. ターゲットには純 Pt (純度 99.99 mass%, 直径 75.0 mm, 厚さ 0.75 mm) を用い, 出力 100 W でプラズマを発生させ, 600 s プレスパッタを実施した後, 1.2 ks の本スパッタを行なうことで, 基板上に試料薄膜を析出させた.

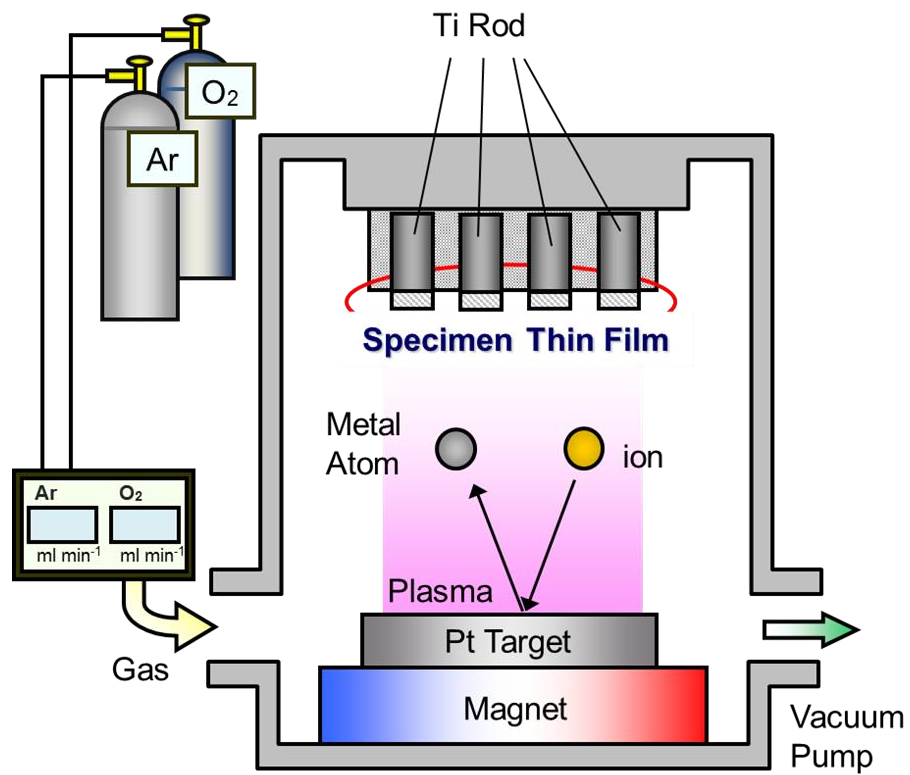


Fig. 2-1 Schematic illustration of RF magnetron sputtering system.

2-2. Pt および Pt 酸化物の表面分析

2-2-1. EPMA による O/Pt 比の分析

反応性スパッタで作製した Pt および Pt 酸化物薄膜の化学組成は、波長分散型 EPMA (JEOL, JXA-8230) により定量分析を行った。電子源には LaB₆ フィラメントを用いて、加速電圧 15 kV, エミッション電流 20 mA, 照射電流 1.0×10^{-8} A, 倍率 $\times 3000$ の条件で、試料薄膜の任意の 5 箇所 O および Pt の原子濃度 (at.%) を点分析した。O/Pt 比を求め、最大と最小を除いた 3 箇所について平均値を算出した。

2-2-2. XRD による化合物相の同定

反応性スパッタで作製した Pt および Pt 酸化物薄膜における化合物相を、X 線回析装置 (JEOL, JDX3530) を用いて分析した。X 線光源には Cu 管球 (CuK α , 1.5418 Å) を用い、管電圧 45 kV, 管電流 200 mA, ステップ 0.02 deg, 測定速度 1.00 deg min⁻¹, 測定範囲 $2\theta = 20 \sim 100^\circ$ の条件で測定を行った。

2-2-3. XPS による化学結合状態の分析

反応性スパッタにより作製した Pt および Pt 酸化物薄膜の化学結合状態を、X 線光電子分光装置 (KRATOSANALYTICAL, AXIS-ULTRA) により分析した。X 線源として Al を用い、加速電圧 15 kV, エミッション電流 10 mA の条件で試料薄膜に X 線を照射し、C1s, O1s および Pt4f 準位の X 線光電子スペクトルを測定した。測定したスペクトルは、C1s 準位の結合エネルギーを用いて帯電補正を行った後、解析ソフト XPS Peak4.1[12] を用い Lorentz-Gauss 関数に基づく波形分離を行った。そして、バックグラウンドを Shirley 法[13]により補正した後、スペクトルの波形分離を行い、それぞれのピークの結合エネルギーから Pt および Pt 酸化物薄膜の化学結合状態を決定した。

2-2-4. TEM による結晶組織の分析

Pt 酸化物薄膜を高分解透過型電子顕微鏡 (TEM) で分析を行った。試料は、Ti 板 (純度 99.5%, 5×5 mm, 厚さ 0.1 mm) 上に作製した Pt 酸化物薄膜である。この試料をエポキシ樹脂に埋め込んだ後、ロースピードカッターで切断し、断面を垂直方向に FIB 加工して TEM 観察用試料とした。なお、高分解透過型電子顕微鏡は JOEL ARM200F と EFI Titan80-300 から構成されており、倍率 150 万倍で観察を行った。

2-3. Pt および Pt 酸化物の CO₂ 電解還元活性の評価

2-3-1. 回転ディスク電極法

Pt 薄膜または Pt 酸化物を析出させた直径 $\phi 5.0$ mm の Ti 棒を回転ディスク電極（反応面積： 0.196 cm^2 ）に設置し，**図 2-2** に示す電極回転システム（北斗電工，HR-502）の作用極に取り付けた．対極には Pt black スパイラルを，参照極には Ag/AgCl (3.33 kmol m^{-3} KCl) 電極を用いた．測定溶液には，特級試薬（ナカライテスク，純度 97 mass%）から調製した 0.5 kmol m^{-3} H₂SO₄ 水溶液を用いた．電気化学測定前に，純 Ar ガスを流量 150 ml min^{-1} で 1.8 ks 導入することで，溶液中の溶存酸素を除去した．その後，純 CO₂ ガスを流量 150 ml min^{-1} で 1.8 ks 導入することで，CO₂ 飽和溶液とした．

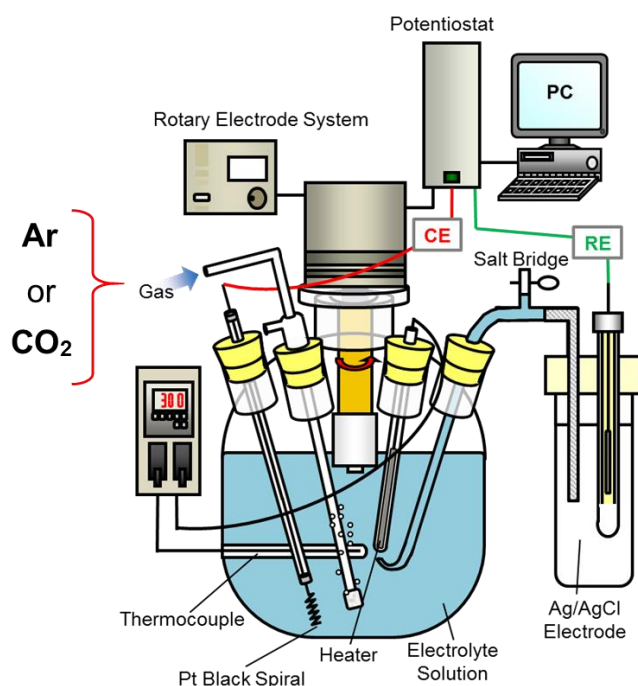


Fig. 2-2 Electrochemical measurement system using rotating disk electrode.

2-3-2. サイクリックボルタンメトリーによる CO₂ 電解還元活性の評価

Pt 薄膜あるいは Pt 酸化物薄膜の CO₂ 電解還元活性を，サイクリックボルタンメトリーによって評価した．サイクリックボルタンメトリーでは，初めに，自然浸漬電位を 60 s 測定した．その後，ポテンショガルバナスタット（北斗電工，HZ-5000）を用いて，電極電位を 0.05 V vs. SHE から 1.2 V vs. SHE まで貴方向に掃引した後，折り返し 0.05 V vs. SHE まで掃引した際の反応電流を計測した．これを 5 サイクル繰り返し，電流波形が安定した 5 サイクル目の結果を比較した．なお，電極電位の掃引速度は 10 mV s⁻¹ とし，溶液温度は温度調節器（山武ハネウエル，SA90）を用いて 298 K に保持した．

2-3-3. 定電位保持による CO₂ 電解還元活性の評価

Pt 薄膜あるいは Pt 酸化物薄膜の CO₂ 電解還元活性を，電位を一定に保持した後の CO₂ 電解還元生成物の酸化電気量から評価した．純 CO₂ ガスを流量 150 ml min⁻¹ で 1.8 ks 導入することで，測定溶液を CO₂ 飽和溶液とした．溶液温度は 298K に保持した．ポテンショガルバナスタット（北斗電工，HZ-5000）を用いて，電極電位を 900 s 一定に保持することで，CO₂ 電解還元反応を進行させた．保持する電極電位は 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 V vs. SHE に変化させた．その後，アノード分極測定，すなわち，0.4 ~ 1.2 V vs. SHE の範囲で電位を貴な方向に 10 mV s⁻¹ で掃引し，反応電流の計測した．

2-3-4. Pt および Pt 酸化物のサイクリックボルタンメトリーによる 活性表面積の調査

Pt 薄膜あるいは Pt 酸化物薄膜の活性表面積を, Ar 飽和溶液におけるサイクリックボルタンメトリーによって算出した. ポテンショガルバナノスタット (北斗電工, HZ-5000) を用いて自然浸漬電位を 60 s 測定した後, 電極電位を 0.05 V vs. SHE から 1.2 V vs. SHE まで貴方向に掃引し, 折り返し 0.05 V vs. SHE まで掃引した際の反応電流を計測した. この操作を 5 サイクル行い, 電流波形が安定した 5 サイクル目の水素脱着の電気量から活性表面積を計算した. なお, 電極電位の掃引速度は 10 mV s^{-1} であり, 溶液温度は 298 K とした.

2-3-5. GC-MS による CO_2 電解還元生成物の分析

生成物分析に使用するサンプルは, CO_2 還元反応が起こっている 0.05 V vs. SHE で 6 hrs 保持し, CO_2 電解還元反応を進行させた溶液を用いた. ここで, Pt 酸化物を析出させた $3 \times 3 \text{ cm}$ の Ti 箔を試料電極とし, その他の条件は 2-3-1 と同様とし, 溶液温度は室温とした.

CO_2 還元反応で得られた電解液をサンプル瓶に 50 ml 採取し, ドライオーブンにて 90°C に加熱し, サンプルの気化を行った. その後, 注射器でサンプル瓶内の揮発成分を 200 cc を採取し, GC-MS (Agilent, 5973W) へ注入した. GC-MS では, 揮発成分を一旦液体窒素にてトラップすることで液体とし, GC 内に取り付けているオーブンで再度ガス化して分析した. この操作は, サンプルに硫酸が含まれており, カラムを破損させる可能性があるため, それを防ぐ目的で行っている. なお, カラムには HP-1 を用いた.

3. Pt および Pt 酸化物薄膜の表面分析結果

3-1. Pt および Pt 酸化物薄膜の O/Pt 比

波長分散型 EPMA により Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜の定量および定性分析をおこなった。

図 2-3-1 には Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜表面における Pt および O の元素マッピングを示す。100%Ar 中で作製した Pt 薄膜では、Pt に関しては全体的に緑色、すなわち Pt 元素が多く存在する。しかし、O に関しては青色、すなわち O 元素の存在は確認できない。定量分析の結果、Pt が 99.97 at.%、O が 0.03 at.% であり、100%Ar 雰囲気下でスパッタした薄膜は主に金属 Pt であると判断できた。一方、100%O₂ 中で作製した Pt 酸化物薄膜では、Pt 元素に比べて O 元素の量が多いことが元素マッピングから分かる。定量分析の結果、Pt が 36.27 at.%、O が 63.73 at.% となり、O/Pt 比は 1.76 であった。このことから、100%O₂ 雰囲気下でスパッタすると、PtO₂ に近い組成の薄膜が形成されると判断された。

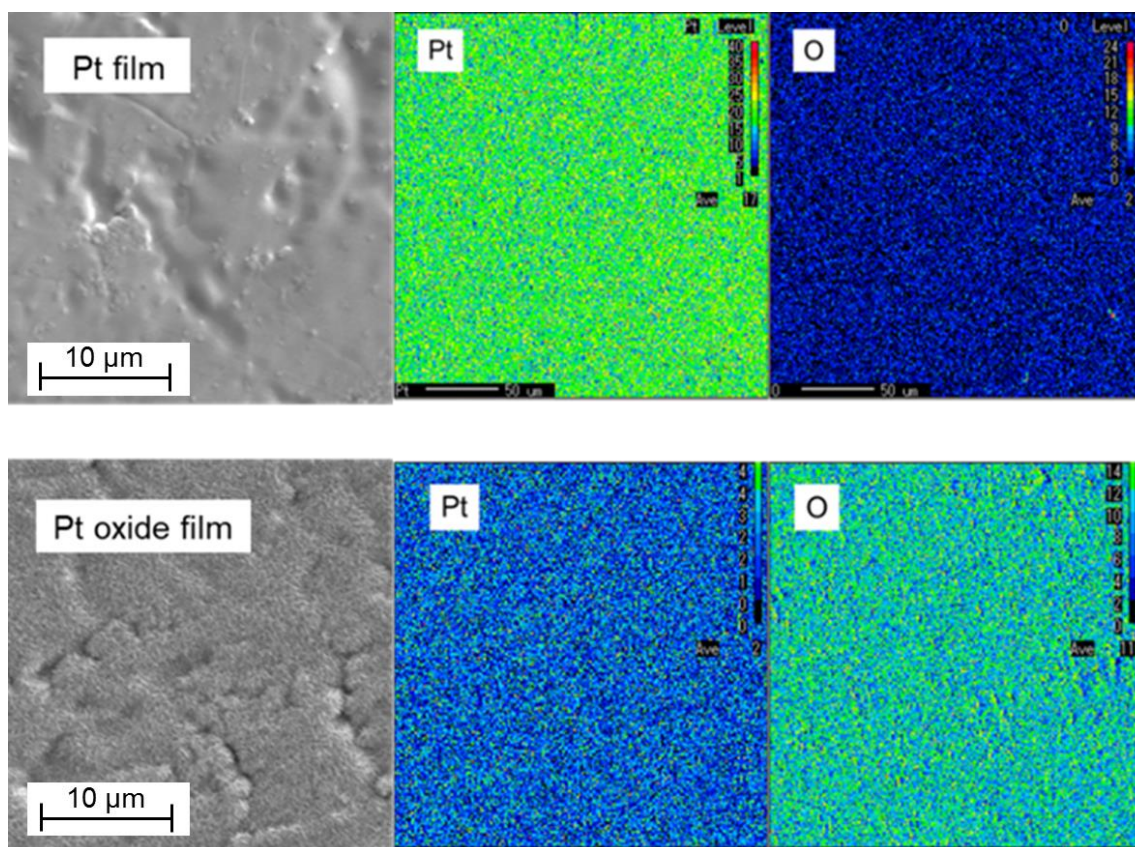


Fig. 2-3-1 SEM images and characteristic X-ray maps of Pt and Pt oxide thin films.

3-2. Pt および Pt 酸化物薄膜の化合物相

図 2-3-2 には, Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜の XRD パターンを示す. 基板である Ti のピークがいずれの試料においても観察されるが, Pt 薄膜においては Pt(111)面に起因する $2\theta = 40^\circ$ 付近に明瞭な回折ピークが現われた. また, Pt(200), Pt(220), Pt(311) および Pt(222)面の回折ピークが, それぞれ 47° , 68° , 83° , 87° 付近に確認された. これらは立方晶の Pt (No. 04-0802) に起因する回折ピークである. 一方, Pt 酸化物薄膜の XRD パターンでは Pt の回折ピークは見られず, 六方晶の PtO_2 (No. 38-1355) が $2\theta = 35^\circ$ と 60° 付近に, PtO (No. 10-1100) の回折ピークが 76° 付近に確認された. このことから, $100\% \text{O}_2$ 中で作製した Pt 酸化物薄膜は PtO_2 と PtO から成る薄膜であることが示された.

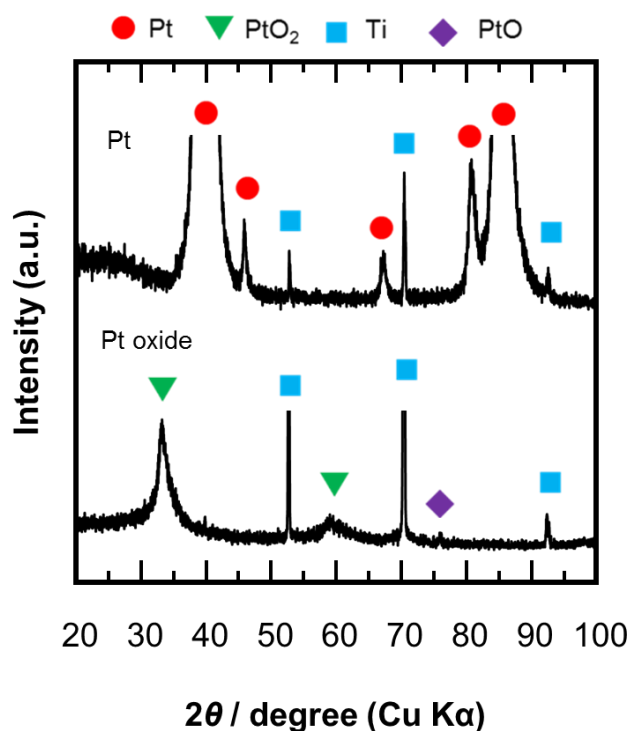


Fig. 2-3-2 XRD patterns of Pt and Pt oxide thin films.

3-3. Pt および Pt 酸化物薄膜の化学結合状態

図 2-3-3(a)には, Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜の Pt4f 準位の光電子スペクトルを示す. 光電子スペクトルは 71.34 eV [14], 72.34 eV [15]および 75.24 eV [16]にピークを有する 3 つの波形に分離できる. これらはそれぞれ, 金属 Pt の結合エネルギー 71.3 eV, PtO の結合エネルギー 72.3 eV, PtO₂ の結合エネルギー 74.2 eV に相当する. 分離した個々の波形のピーク面積を比較した結果, Pt : PtO : PtO₂ = 3.6 : 2.4 : 1 となり, Pt の割合が多いことが明らかとなった. そのため 100%Ar 中で作製した Pt 薄膜は主として金属 Pt から構成されると判断できた. 一方, 100%O₂ 中で作製した Pt 酸化物薄膜では Pt : PtO : PtO₂ = 0 : 0.3 : 1 と PtO₂ の波形が大きく現れていたため, 主に PtO₂ で構成されていると判断された.

図 2-3-3 (b)には, Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜の O1s 準位の光電子スペクトルを示す. O1s 準位における光電子スペクトルは 530.38 eV [16, 17], 531.28 eV [17]および 532.18 eV[17]の 3 つの波形に分離できる. これはそれぞれ, Pt-O の結合エネルギー 530.4 eV, Pt-OH_{ads} の結合エネルギー 531.5 eV, free O の結合エネルギー 532.7 eV の相当する. 波形分離の結果, 100%Ar 中で作製した Pt 薄膜は, Pt-O の光電子スペクトルが小さいことから, Pt 薄膜であると判断できた. 一方, 100%O₂ 中で作製した Pt 酸化物薄膜は, Pt-O が主要な波形であり, Pt 薄膜に比べて高い強度を示した. そのため, 100%O₂ 中では, Pt 酸化物が生成していると判断できた.

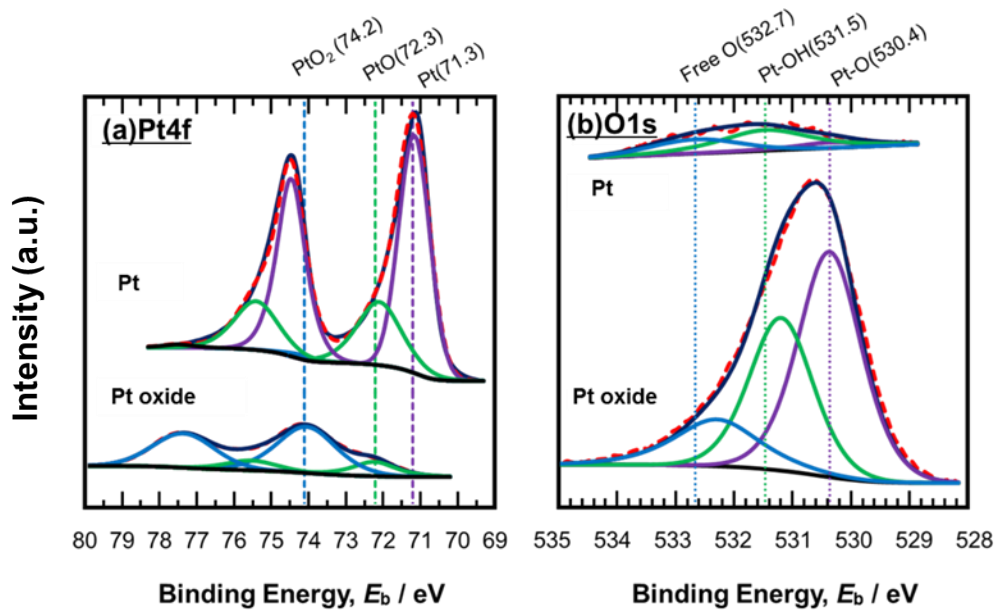


Fig. 2-3-3 X-ray photoelectron spectra of (a) Pt4f level and (b) O1s level on the Pt and Pt oxide thin films.

3-4. Pt および Pt 酸化物薄膜の結晶構造

a

図 2-3-4 には Pt 酸化物薄膜の表面近傍の電子回折パターンと HAADF-STEM 像を示す。電子線回折パターンから、スパッタで作製した Pt 酸化物は多結晶であり、格子面間隔が 0.237 nm であることが分かった。また、HAADF-STEM 像からは原子間距離 0.23 nm の結晶構造を有していることが示された。これらの値は、六方最密構造を有する PtO_2 の(011)面の格子間距離のほぼ一致する。そのため、Pt 酸化物薄膜は六方最密構造を有する PtO_2 と同定できた。

前述の EPMA, XRD, XPS の分析結果に加えて、電子回折パターンおよび HAADF-STEM 像からは、作製した Pt 酸化物が六方最密構造を有する PtO_2 であると判断できた。

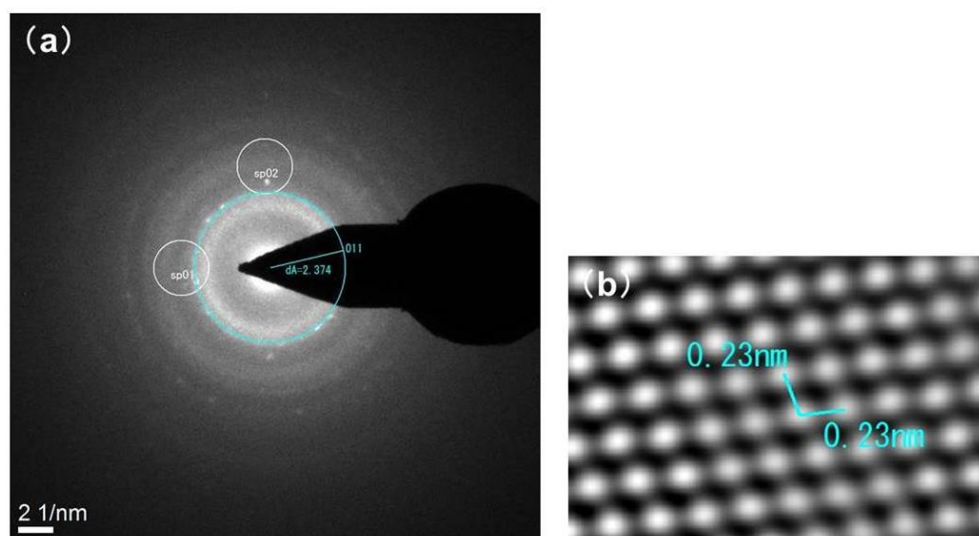


Fig. 2-3-4 (a) Electron diffraction pattern and (b) HAADF-STEM image near the surface of the Pt oxide thin film.

4. サイクリックボルタンメトリーによる CO₂ 電解還元の評価結果

4-1. Pt および Pt 酸化物薄膜の CO₂ 電解還元活性

図 2-4-1 には Pt 薄膜の Ar 飽和溶液，すなわち CO₂ が存在しない状態でのサイクリックボルタモグラムを示す．縦軸は見かけの反応面積（0.196 cm²）当たりの電流値であり，横軸には電位である．電極回転数は 900 rpm とした．図 2-4-1 のサイクリックボルタモグラムには 0.0～0.4 V vs. SHE においてカソード分極では H⁺イオンの吸着： $H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$ に関連する電流値が，アノード分極では吸着 H の脱着反応： $H_{ad} \rightarrow H^+ + e^-$ に関連する電流値が見られる[18]．また，0.8～1.2 V vs. SHE ではアノード電流が，0.8 V vs. SHE 付近にはカソード電流が観測できる．これは Pt 電極のサイクリックボルタモグラムに特有な現象であり，アノード電流は Pt が Pt 酸化物になる酸化反応に，カソード電流は生成した Pt 酸化物の Pt への還元反応に起因する[19]．これらの結果より，Ar 飽和溶液中の Pt 薄膜のサイクリックボルタモグラムは典型的な Pt 電極の波形であり，電気化学測定が正しく行われていると判断できる．

図 2-4-2 には Pt 薄膜における CO₂ 飽和溶液でのサイクリックボルタモグラムを示す，図 2-4-2 においても図 2-4-1 と同様に，水素の吸脱着に起因するピークと Pt の酸化還元に起因するピークが観測された．しかしながら，それらのピークに加えて，0.6～0.8 V vs. SHE に酸化ピークが確認された．このピークは，Ar 飽和溶液中では存在しないため，CO₂ に関係する酸化ピークであると考えられる．

図 2-4-3 に，図 2-4-1 と 2-4-2 のサイクリックボルタモグラムを重ねたものを示す．CO₂ の有無による電流波形の違いは 2 つ確認できる．1 つは，CO₂ 飽和溶液中では 0.6～0.8 V vs. SHE にアノードピークが存在すること，もう 1 つは水素の脱着に起因するピークが，Ar 飽和溶液中に比べて CO₂ 飽和溶液中の方が小さいことである．後者からは，水素脱着量，すなわち触媒表面

に水素が吸着している量が、CO₂飽和溶液では Ar 飽和溶液に比べ少ないと判断できる。このことは、本来水素が吸着する部分に CO₂が吸着することを示唆している。吸着した CO₂は、隣接する吸着サイトに存在する吸着水素と反応し、CO₂は還元されると考えられる。そのため、後続するアノード分極において、0.6～0.8 V vs. SHE にアノードピークが出現する。そして、このアノード電流が CO₂還元生成物の再酸化に関係すると解釈される。

ところで、CO₂還元生成物は CO や CH₄, C₂H₄, CH₃OH, C₂H₅OH, HCOOH など様々である [20-27]。しかし、測定は 0.5 kmol m⁻³ H₂SO₄ 水溶液内で行っており、常に CO₂をバブリングしている状態である。そのため、揮発性物質が生成していたとしても触媒表面に強力に吸着していなければ、反応電流として検知する前に大気中へ放出される可能性が高い。よって、本電気化学測定において酸化電流として観測された CO₂還元生成物は、液体として 0.5 kmol m⁻³ H₂SO₄ 水溶液内に存在している、または触媒表面に吸着していると考えられる。また、酸化電位の範囲から CH₃OH, C₂H₅OH, HCOOH が還元生成物である可能性が高い。さらに CO は Pt 触媒表面に強く吸着するため、CO が還元生成物である可能性も考えられる。

図 2-4-4 には Pt 酸化物薄膜の Ar 飽和溶液のサイクリックボルタモグラム、図 2-4-5 には Pt 酸化物薄膜における CO₂飽和溶液でのサイクリックボルタモグラムを示す。また、図 2-4-6 には図 2-4-4 と図 2-4-5 を重ねたものをそれぞれ示す。いずれの図においても、Pt 薄膜と同様の結果が得られた。したがって、Pt 薄膜と同様に、Pt 酸化物薄膜においても CO₂飽和溶液中では CO₂の還元反応が起こっていると判断できる。しかし、Pt 薄膜と Pt 酸化物薄膜のアノードピークの電流密度を比較すると、Pt 薄膜に比べ Pt 酸化物薄膜は約 20 倍高い値であることが明らかとなった。アノードピークの電流密度が大きいということは、多くの還元生成物が存在すると考えることができる。そのため、Pt 酸化物は Pt に比べ高い CO₂電解還元活性を有することが明

らかになった。

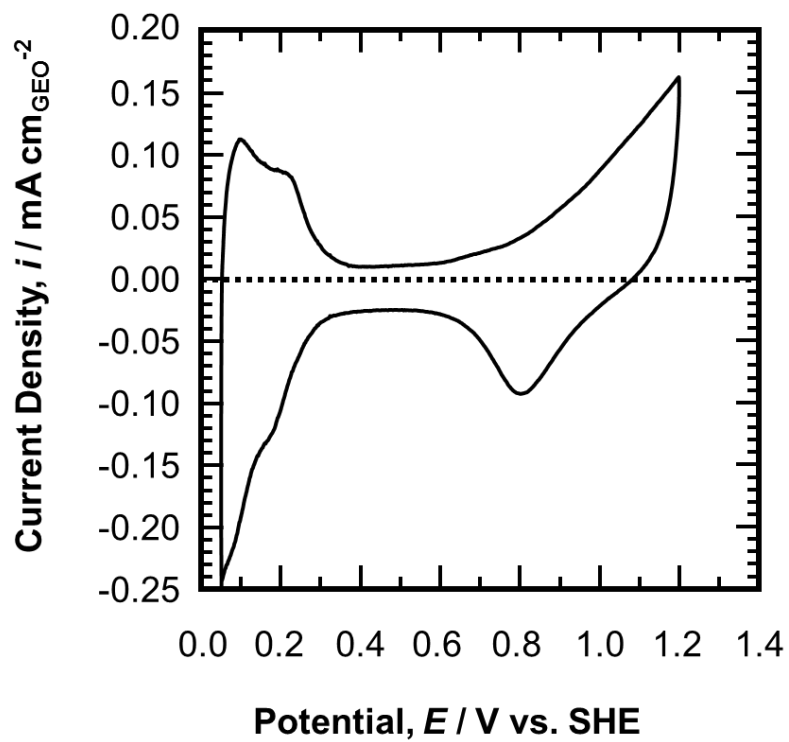


Fig. 2-4-1 Cyclic voltammogram of Pt electrode in Ar-deaerated electrolytic solution (900 rpm, 0.5 M H₂SO₄, 5 cycle, 298 K).

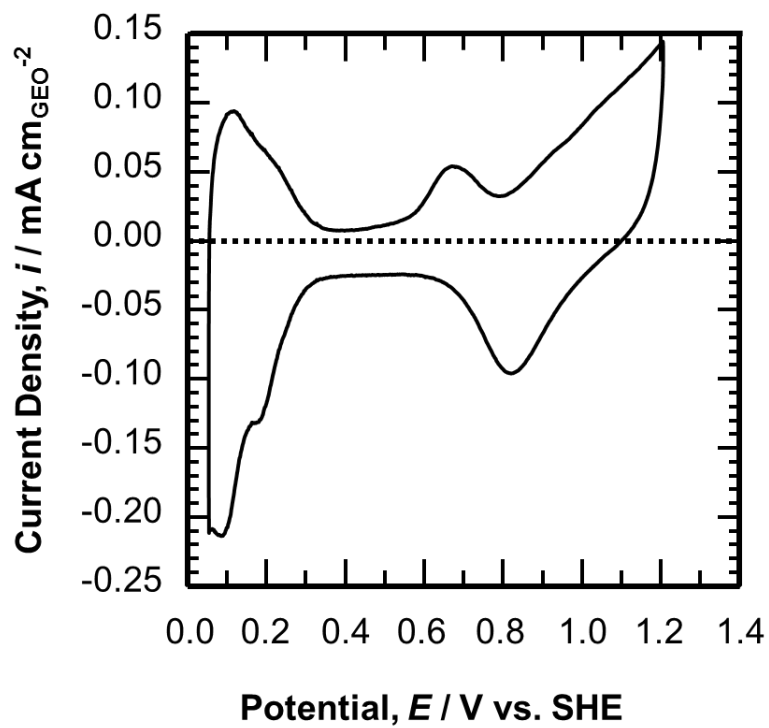


Fig. 2-4-2 Cyclic voltammogram of Pt electrode in CO₂-saturated electrolytic solution (900 rpm, 0.5 M H₂SO₄, 5 cycle, 298 K).

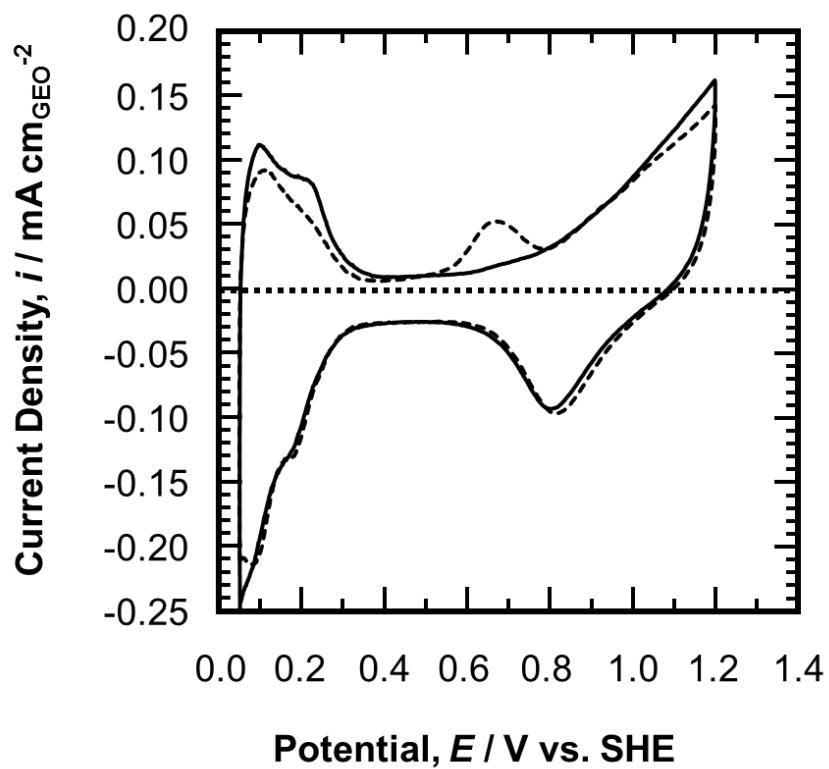


Fig. 2-4-3 Cyclic voltammogram of Pt electrode in Ar-deaerated (solid line) and CO₂-saturated (dotted line) electrolytic solution (900 rpm, 0.5 M H₂SO₄, 5 cycle, 298 K).

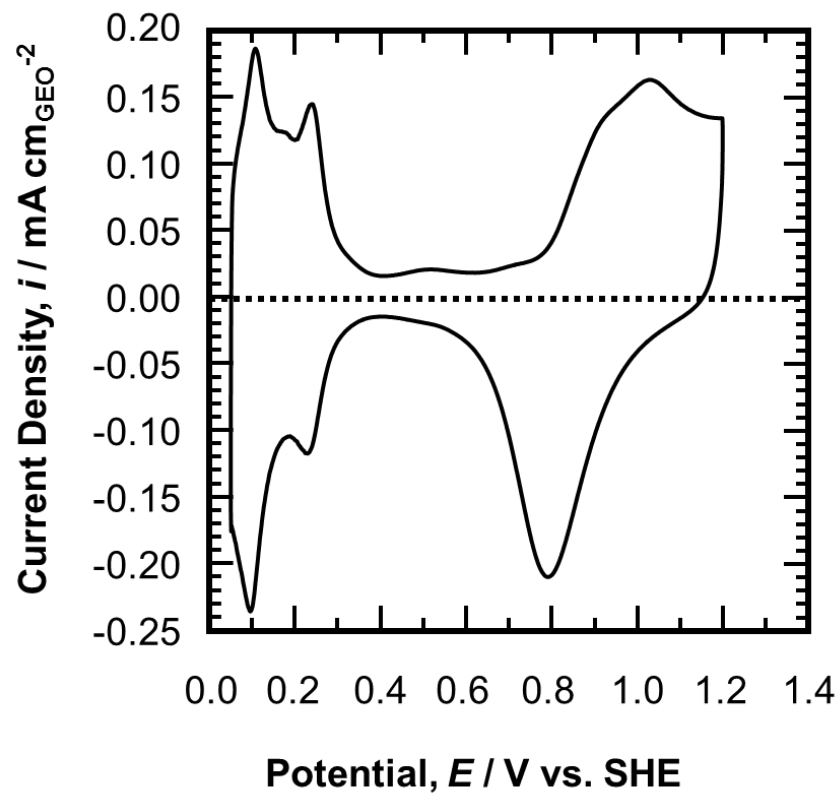


Fig. 2-4-4 Cyclic voltammogram of Pt oxide electrode in Ar-deaerated electrolytic solution (900 rpm, 0.5 M H₂SO₄, 5 cycle, 298 K).

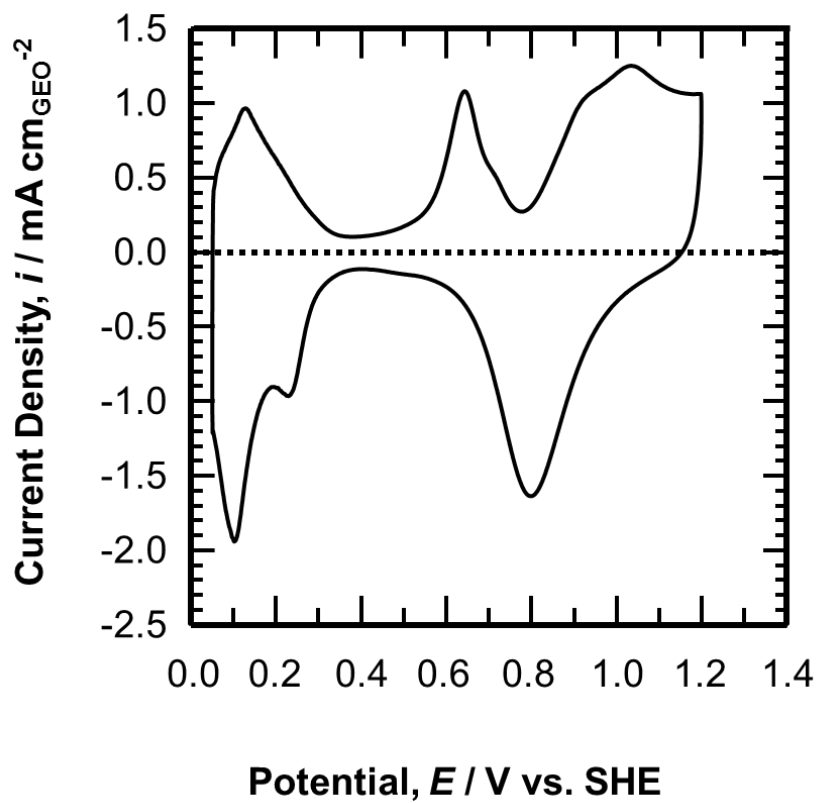


Fig. 2-4-5 Cyclic voltammogram of Pt oxide electrode in CO₂-saturated electrolytic solution (900 rpm, 0.5 M H₂SO₄, 5 cycle, 298 K).

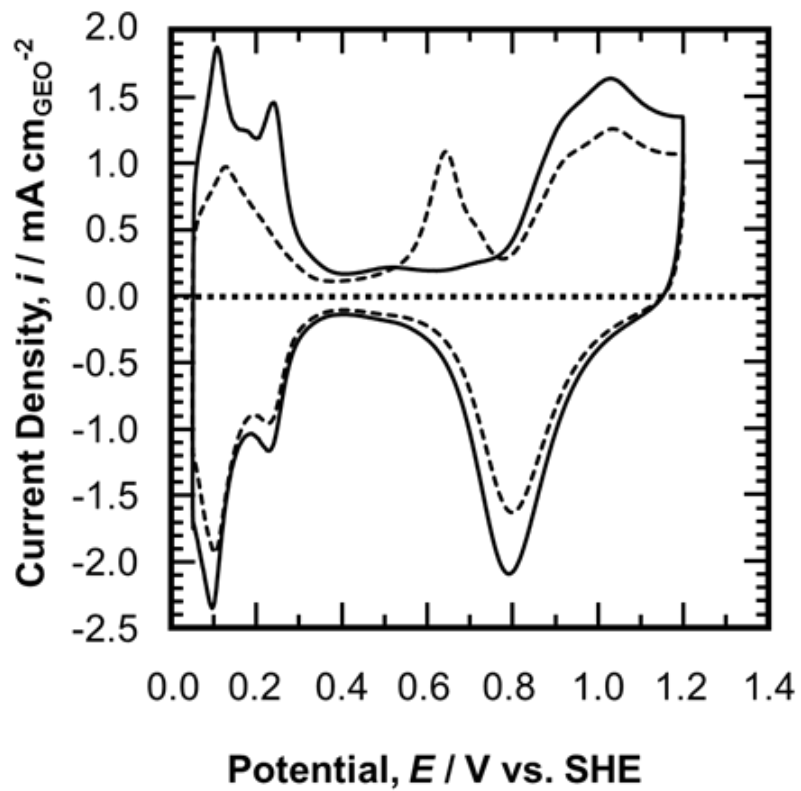


Fig. 2-4-6 Cyclic voltammogram of Pt oxide electrode in Ar-deaerated (solid line) and CO_2 -saturated (dotted line) electrolytic solution (900 rpm, 0.5 M H_2SO_4 , 5 cycle, 298 K).

4-2. CO₂ 電解還元 の電流効率の比較

CO₂ 飽和溶液中において, CO₂ 電解還元は 0.05~0.4 V vs. SHE で起こることが報告されている [1-3]. また, 0.5~0.8 V vs. NHE の酸化電気量は 0.05~0.4 V vs. NHE の電解還元によってできた CO₂ 電解還元生成物の再酸化電気量であると考えられる. そこで, 0.05~0.4 V vs. NHE の還元電気量 Q_1 (C) と 0.5~0.8 V vs. NHE の酸化電気量 Q_2 (C) を算出し, CO₂ 電解還元 の電流効率 C_{eff} を算出した.

$$C_{\text{eff}} = Q_1 \text{ (C)} / Q_2 \text{ (C)} \times 100 \quad (2-4-1)$$

その結果, Pt 薄膜では 298 K で電流効率が 16%であるのに対し, Pt 酸化物薄膜では 36%となり, Pt 酸化物薄膜は Pt 薄膜に比べ 2 倍以上の高い電流効率であることが示された. これは 0.05~0.4 V vs. NHE の還元電気量の内, CO₂ 電解還元 に使用される電気量の割合が, Pt 薄膜に比べて Pt 酸化物薄膜の方が高いことを意味する. すなわち, Pt 酸化物では, Pt よりも CO₂ の還元反応が優先的に起こり, 多量の CO₂ 還元生成物が得られると判断できる.

5. 定電位保持による CO₂ 電解還元活性の評価結果

5-1. CO₂ 電解還元活性の電位依存性

図 2-5-1 には、Pt 酸化物薄膜の 0.05 V vs. SHE 保持後のアノード分極曲線を示す。すなわち、CO₂ 飽和溶液においてサイクリックボルタメトリーを行った Pt 酸化物薄膜を 0.05 V vs. SHE で 900 s で保持した後、アノード分極測定を 2 回行った。1 回目のアノード分極曲線では、0.6~0.8 V vs. SHE に酸化ピークが観測された。この酸化ピークは CO₂ 電解還元反応によって生成した還元生成物の酸化電流である。したがって、0.05 V vs. SHE で 900 s で保持した際に CO₂ 電解還元反応が起こっている。一方、2 回目のアノード分極曲線では同範囲において酸化ピークは観測されなかった。これは、1 回目のアノード分極によって還元生成物が全て酸化して消失したためと解釈できる。そのため、1 回目のアノード分極曲線の酸化ピークの電気量を試料薄膜の CO₂ 電解還元活性として評価することにした。

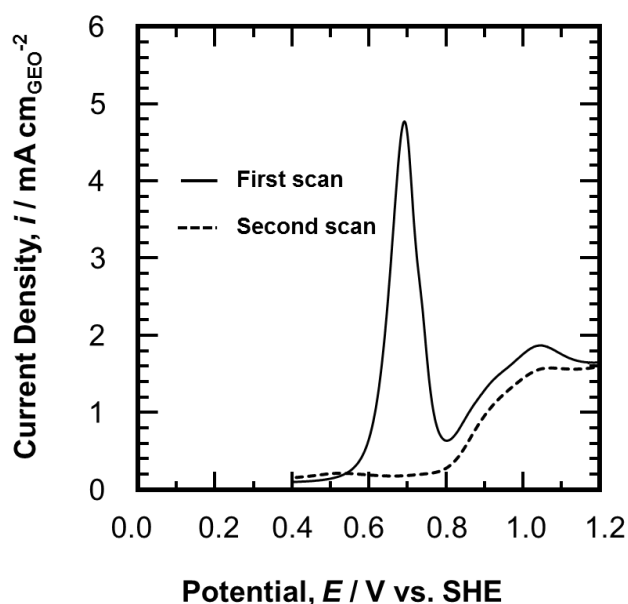


Fig. 2-5-1 Anodic polarization curves of Pt oxide electrode after CO₂ reduction at 0.05 V vs. SHE (900 rpm, CO₂-saturated 0.5 M H₂SO₄, 298 K).

図 2-5-2 には, (a)Pt 薄膜および(b)Pt 酸化物薄膜の CO₂ 電解還元活性の電位依存性を示す. Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜のどちらの電極でも 0.05 V vs. SHE で保持した際に最も高い CO₂ 電解還元活性を示した. しかし, 保持電位を高くするほど CO₂ 電解還元活性が低下した. そして, 0.3 V vs. SHE より高い電位に保持すると, 還元生成物の酸化電流は観測されなかった. そのため, CO₂ 電解還元反応は 0.3 V vs. SHE より低い電位で起こることが明らかとなった. さらに, CO₂ 電解還元反応は最も卑な 0.05 V vs. SHE において最大となるが, Pt 酸化物電極における再酸化電気量が 3.36×10^{-3} mC であるのに対し, Pt 電極におけるそれは 0.04×10^{-3} mC となり, 両電極の CO₂ 電解還元活性に大きな差があることが確認できた.

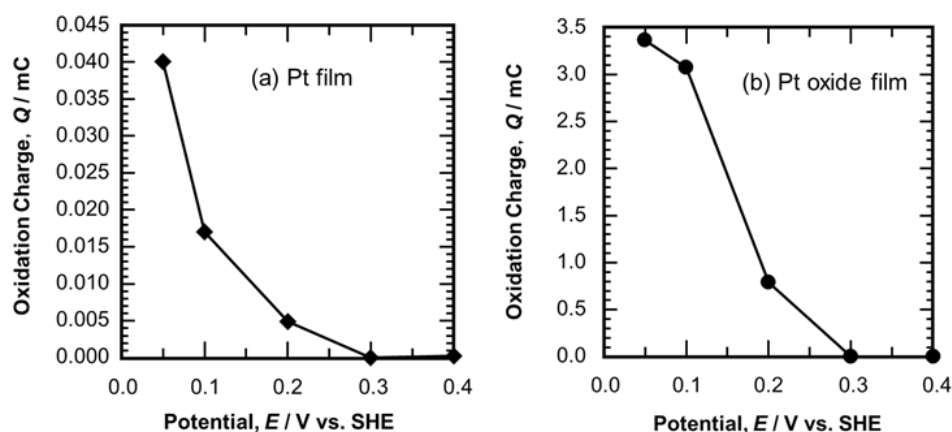


Fig. 2-5-2 Relationship between reduction potential and oxidation charge of CO₂ electroreduction products of (a) Pt and (b) Pt oxide thin films.

5-2. Pt 薄膜と Pt 酸化物薄膜の CO₂ 電解還元活性の比較

図 2-5-3 には 0.05 V vs. SHE に保持した際の Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜の CO₂ 電解還元活性の比較を示す。Pt 薄膜に比べ Pt 酸化物薄膜の CO₂ 電解還元活性がきわめて高いことが示された。これらの事実から、Pt 酸化物電極を CO₂ 電解還元反応が急速に進行する 0.05 V vs. SHE に保持することで、Pt 電極よりも多量の還元生成物が得られると判断された。

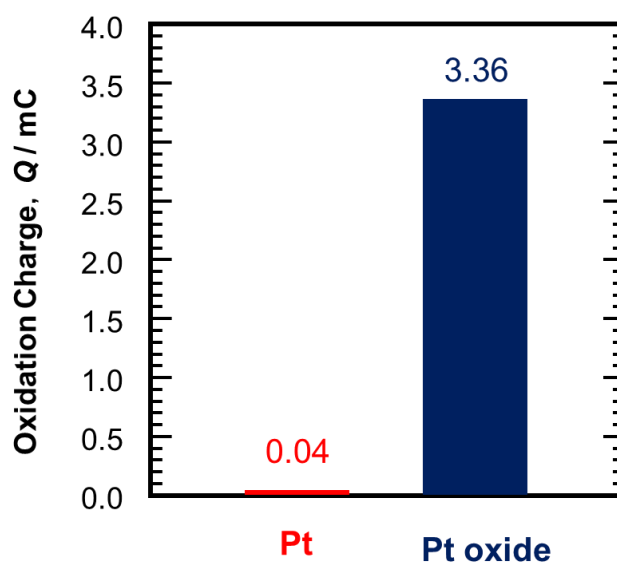


Fig. 2-5-3 Oxidation charges of CO₂ electroreduction products of Pt and Pt oxide thin films after CO₂ reduction at 0.05 V vs. SHE (900 rpm, CO₂-saturated 0.5 M H₂SO₄, 298 K).

6. Pt および Pt 酸化物薄膜の活性表面積

6-1. Pt および Pt 酸化物薄膜の活性表面積の測定

サイクリックボルタンメトリーは，作用電極の電位を変化させて観測される電流値から，どの電位で，どのような反応が進行するかを分析する手法である．通常，微粉末の比表面積は BET 吸着法で測定するが，Pt 系電極触媒の場合には，このサイクリックボルタンメトリーで得られる水素の吸脱着電気量から活性表面積を評価することが可能である．

図 2-6-1 に Pt 酸化物薄膜のサイクリックボルタモグラムを示す．ここで得られた水素脱離の電気量 Q_H から以下の式で活性表面積 S_H を算出できる [27]．

$$S_H[\text{cm}^2] = \frac{Q_H[\mu\text{C}]}{210[\mu\text{C cm}^{-2}]} \quad (6-1)$$

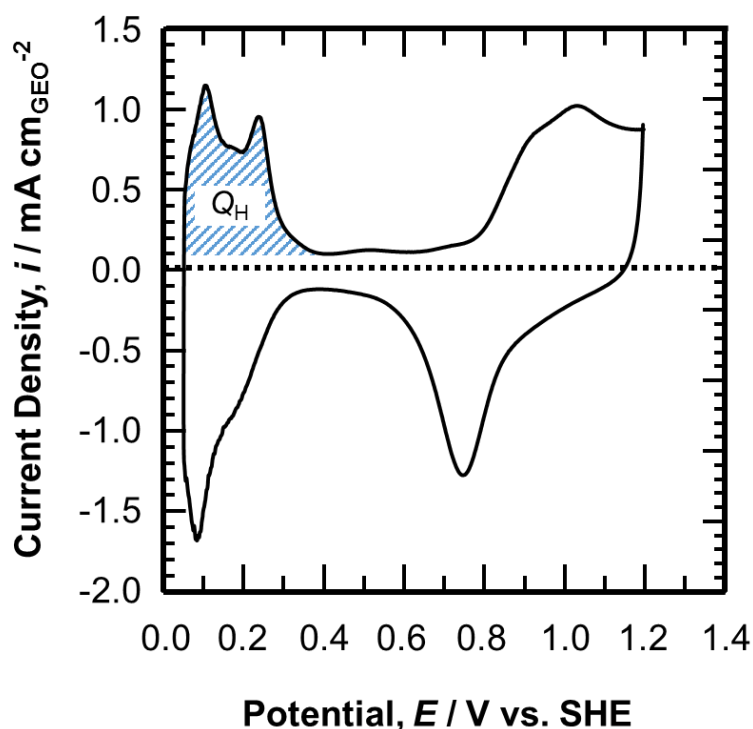


Fig. 2-6-1 Cyclic voltammogram of Pt oxide electrode in Ar-deaerated electrolytic solution (0.5 M H_2SO_4 , 5 cycle, 298 K). H desorption region was indicated by hatching.

図 2-6-2 には Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜の活性表面積を示す。Pt 薄膜では 0.61 cm^2 、Pt 酸化物では 11.78 cm^2 となった。すなわち、両者を比べると、Pt 酸化物薄膜の活性表面積が約 19 倍大きいことが明らかとなった。活性表面積は触媒の性能に大きく関わる因子であり、活性表面積が広ければ反応が促進する部分が広く、より多くの生成物が得られることを意味する。

図 2-6-3 には Pt 薄膜および Pt 酸化物の活性表面積ならびに CO_2 電解還元活性を比較して示す。この図からは、活性表面積の増大が CO_2 電解還元活性に影響を及ぼしていることが見て取れる。そのため、Pt 酸化物薄膜が CO_2 還元活性に優れている要因の 1 つとして活性表面積の増大が考えられる。

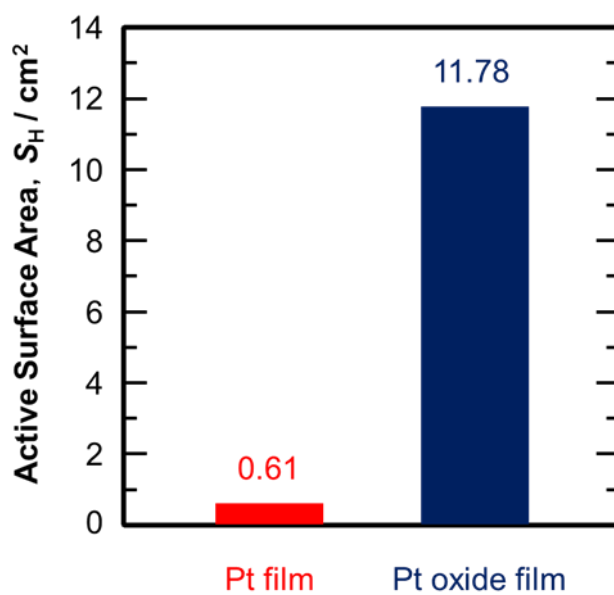


Fig. 2-6-2 Active surface areas of Pt and Pt oxide thin films.

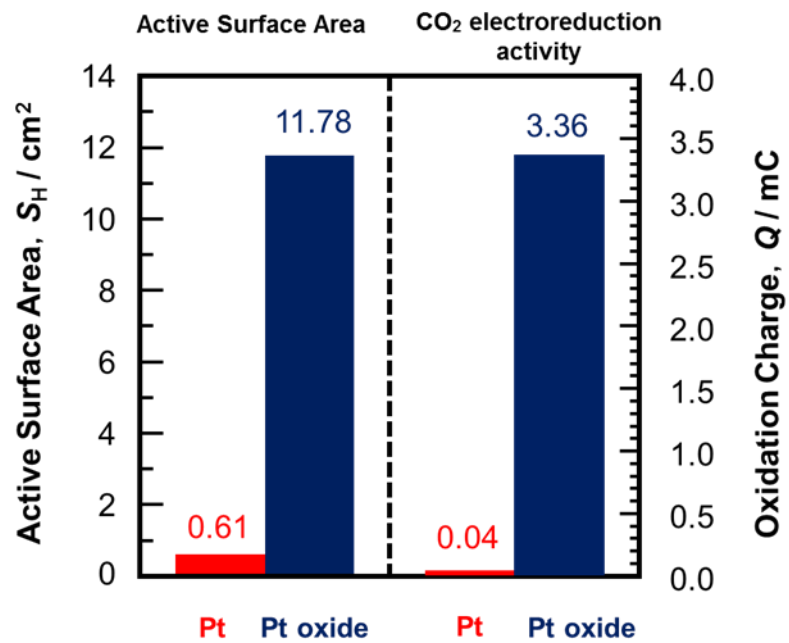


Fig. 2-6-3 Active surface areas and CO₂ electroreduction activities of Pt and Pt oxide thin films.

6-2. Pt 酸化物薄膜における活性表面積増加の要因

図 2-6-4 には，(a)Pt 酸化物薄膜と(b)-0.3 C で電気化学還元された Pt 酸化物薄膜の STEM 像を示す．電気化学還元前の Pt 酸化物は，比較的大きな結晶で構成されている．なお，STEM 像の格子面間隔および電子線回折像から，この Pt 酸化物薄膜は六方晶の PtO₂ で構成されていることが確認されている．一方，電気化学還元された Pt 酸化物は，5 nm 程度の結晶子に分割されていることがわかった．そのため，それぞれの結晶子が溶液界面を形成すると，Pt 酸化物の表面積は電気化学還元によって大きく増大すると考えられる．電気化学還元された Pt 酸化物の結晶子が 5 nm 程度と微細であることから，著しい活性表面積の増大が期待でき，その結果として CO₂ 還元活性が向上したと推定できる．

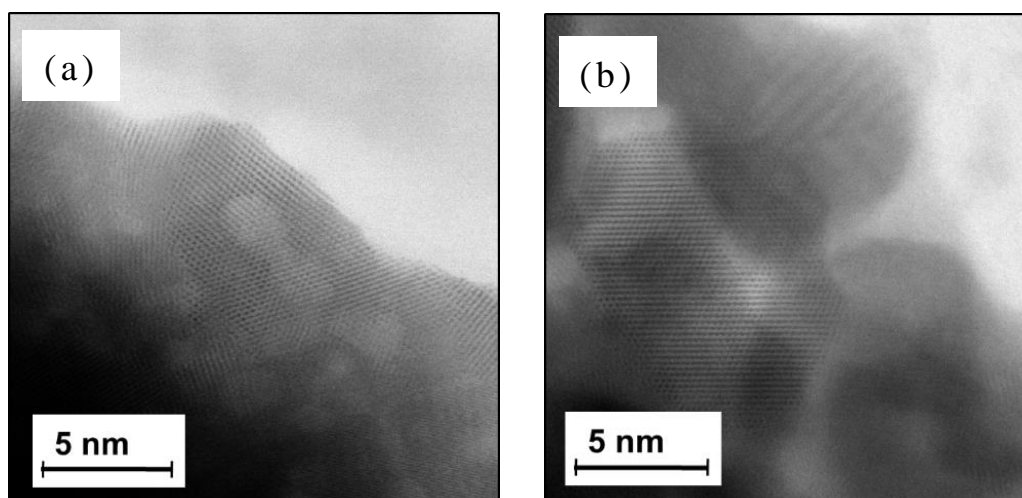


Fig. 2-6-4 TEM images of Pt oxide thin film (a) as-received and (b) after electrochemical reduction of -0.3 C.

6-3 Pt と Pt 酸化物の単位面積当たりの CO₂ 電解還元活性

図 2-6-5 には Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜の単位活性面積当たりの CO₂ 電解還元活性を示す。この値は図 2-5-3 に示す CO₂ 電解還元活性を、図 2-6-2 に示す活性表面積で割ったものである。この値から、同じ面積すなわち同じ活性サイトあたりの CO₂ 電解還元活性が評価できる。Pt と Pt 酸化物を比較すると、CO₂ 電解還元活性は Pt 酸化物が 5 倍ほど高い値となった。すなわち、活性サイトあたりで比較しても Pt 酸化物が Pt よりも CO₂ 還元活性に優れていることを意味する。これは、後述するように、Pt 酸化物上で CO₂ 還元反応がより活発に進行することや、反応中間体の触媒表面への吸着力の差異などが要因であると推察される。

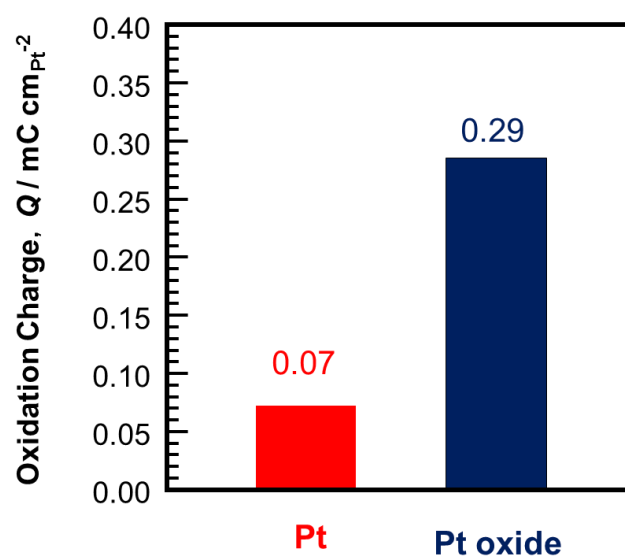


Fig. 2-6-5 CO₂ electroreduction activities per active surface area of Pt and Pt oxide thin films. (900 rpm, CO₂-saturated 0.5 M H₂SO₄, 298 K).

7. 電気化学測定後の表面状態と化学結合状態

図 2-7-1 には, (a)Pt 薄膜, (b)クロノアンペロメトリー後の Pt 酸化物薄膜, (c) Pt 酸化物薄膜の XRD パターンを示す. なおクロノアンペロメトリーは 0.05 V vs. SHE に 15 min 保持した. すべてのパターンにおいて基板である Ti のピークが見られる. Pt 薄膜においては $2\theta = 40^\circ$ 付近に Pt(111)面からの明瞭な回折ピークが現われた. また, 2θ がそれぞれ 47° , 68° , 83° , 87° 付近に Pt(200), Pt(220), Pt(311)および Pt(222)面の回折ピークが確認された. これは立方晶の Pt (No. 04-0802) に起因する回折ピークである. 一方, Pt 酸化物薄膜の XRD パターンでは, Pt の回折ピークは見られないが, $2\theta = 35^\circ$ と 60° 付近に PtO₂ (No. 38-1355), 76° 付近に PtO (No. 10-1100) の回折ピークが確認された. このことから, 100%O₂ 中で作製した Pt 酸化物薄膜は, PtO₂ と PtO からなる薄膜であることが示された. これに対して, クロノアンペロメトリー後の Pt 酸化物薄膜の XRD パターンには, PtO₂ に由来するピークは存在せず, Pt 薄膜と同様に Pt(111), Pt(200), Pt(220), Pt(311)および Pt(222)面のピークと, 微弱な PtO のピークが確認された. そのため, Pt 酸化物薄膜は, CO₂ 電解還元を行う際に Pt 薄膜に近い状態, つまり金属 Pt が主な化合物相に変化していることが推察できた.

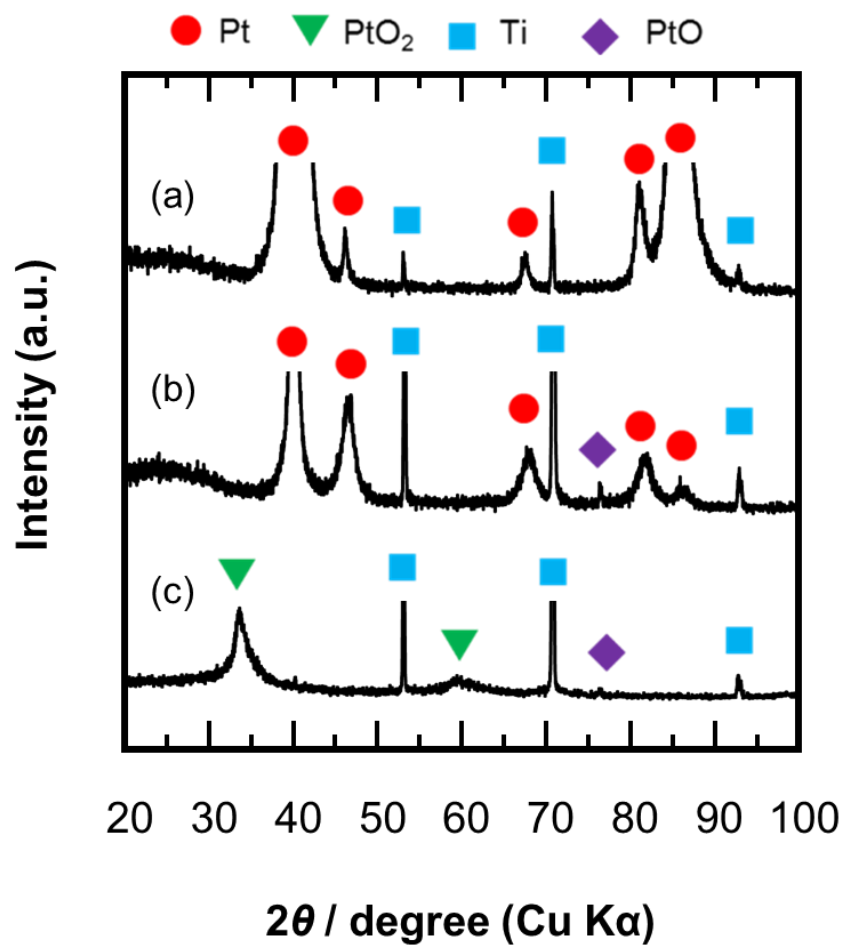


Fig. 2-7-1 XRD patterns of (a) Pt thin film, (b) Pt oxide thin film after CO₂ electroreduction measurements, and (c) Pt oxide thin film as prepared.

図 2-7-2 には, (a)Pt 酸化物薄膜, (b)クロノアンペロメトリー後の Pt 酸化物薄膜, (c) Pt 薄膜における Pt4f 準位の X 線光電子スペクトルを示す. なおクロノアンペロメトリーは 0.05 V vs. SHE に 15 min 保持した. (a)Pt 酸化物薄膜は PtO と PtO₂ から構成され, (c) Pt 薄膜は主として金属 Pt から構成されると判断できた. また, (b)クロノアンペロメトリー後の Pt 酸化物薄膜は, (a)で示すような PtO と PtO₂ で構成された Pt 酸化物薄膜ではなく, (c)Pt 薄膜に類似したスペクトルを示した. そのため, CO₂ 電解還元の際には化学結合状態が金属 Pt に近い状態に変化することが分かった. この結果は, 前述の XRD 分析の結果とよく一致している. さらに, 同図には, (a) Pt 酸化物薄膜, (b)クロノアンペロメトリー後の Pt 酸化物薄膜, (c) Pt 薄膜における O1s 準位の X 線光電子スペクトルも示している. (a)Pt 酸化物薄膜と (b)クロノアンペロメトリー後の Pt 酸化物薄膜の化学結合状態に明確な相違があることが示された. すなわち, (c)Pt 薄膜においては Pt-O に由来するスペクトルが非常に小さいが, (b)クロノアンペロメトリー後の Pt 酸化物薄膜では, (a)Pt 酸化物薄膜の化学結合状態で大部分を占めた Pt-O に由来するスペクトルが残存している. したがって, 電気化学測定後の Pt 酸化物薄膜では, Pt 近傍に O が残存し, その残存する O が活性を向上させた可能性がある. つまり, CO₂ の電解還元生成物としては CO や CH₄, C₂H₄, CH₃OH, C₂H₅OH など [20-26]が挙げられるが, これらの吸着または中間生成物の吸着による被毒を, Pt 近傍に存在する O が緩和する可能性が示唆された.

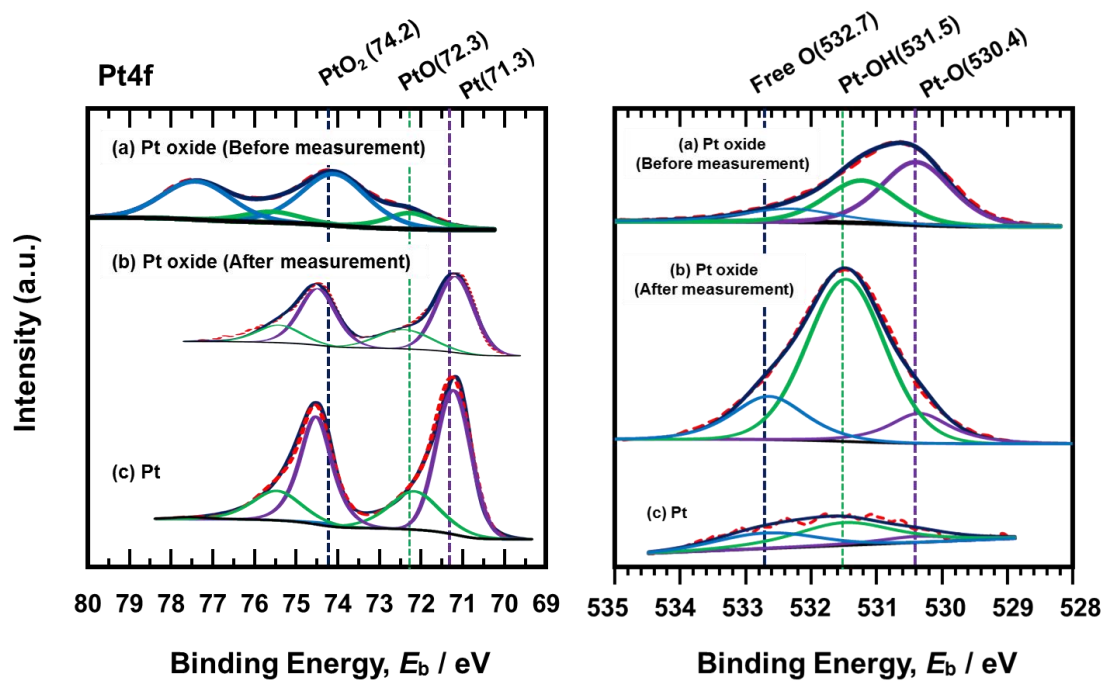


Fig. 2-7-2 X-ray photoelectron spectra of Pt4f and O1s levels in Pt oxide before (a) and after CO₂ electroreduction measurement (b) and Pt (c).

8. CO₂ 電解還元における生成物

Pt 酸化物電極を用いた際の CO₂ 電解還元生成物の同定を GC-MS を用いて試みた。GC-MS は有機化合物の同定などに用いられる装置で、GC(ガスクロマトグラフ)部分で化合物を分離し、MS(質量分析計)を用いて化合物の質量を計測する。こうして得られたマススペクトルから CO₂ 電解還元における生成物を同定することが可能である。

図 2-8-1 に CO₂ 電解還元試験後の電解液の (a) トータルイオンクロマトグラムと (b) マススペクトルを示す。この装置には HP-1 カラムを用いており、分子の大きさが小さいほど素早く通過できる。この透過速度の違いから物質の分離を行っている。(a) トータルイオンクロマトグラムでは、2.5~3.0 s にピークが確認された。そのため、この時間にどのような物質が検知されたかを、(b) マススペクトルによって調査した。その結果、 m/z が 32 と 44 にピークが確認された。前者は CH₃OH、後者は溶液内に溶け込んだ CO₂ と同定できる [28]。このことから、CO₂ 還元において以下の反応が進行することで CH₃OH が生成していることが推定できた。



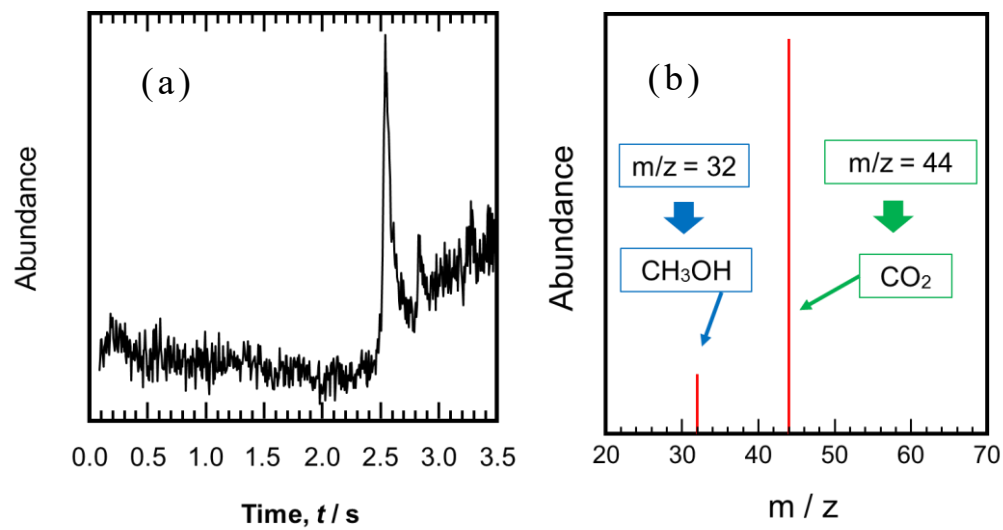


Fig. 2-8-1 (a) Total ion chromatogram and (b) Mass spectrum of CO_2 electrolytic reduction product.

9. CO₂ 電解還元速度の温度依存性

図 2-9-1 には Pt および Pt 酸化物の活性表面積当たりの CO₂ 電解還元活性の温度依存性を示す。いずれの試料電極においても、温度が上昇すると CO₂ 電解還元活性が上昇する傾向が見られた。Pt と Pt 酸化物を比較すると、CO₂ 電解還元活性は Pt 酸化物が 5 倍ほど高い値となった。したがって、活性サイトあたりで比較しても Pt 酸化物が Pt よりも CO₂ 還元活性に優れている。これは Pt 酸化物上で CO₂ 還元反応がより活発に進行することや反応中間体の触媒表面への吸着力などが要因であると推察される。さらに、CO₂ 還元活性の温度依存性から活性化エネルギーを算出した。活性化エネルギーは反応におけるエネルギー障壁である。このエネルギー障壁が高いほど反応によりエネルギーが必要であり、エネルギー障壁が低ければ反応がより容易に進行する。また、活性化エネルギーは反応経路に深く関わることが報告されている [29-32]。そこで、Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜の CO₂ 電解還元反応に関する活性化エネルギーを算出した。

図 2-9-2 には Pt および Pt 酸化物における CO₂ 電解還元反応のアレニウスプロットを示す。反応速度として、CO₂ 電解還元生成物の酸化電気量を測定時間で割った値を採用した。アレニウスの式は下式で表され、 k は反応速度、 E_a は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度、 A は頻度因子である。そこで、直線部の傾きから活性化エネルギー E_a を算出した。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R T} \quad (2-9-1)$$

その結果、Pt 薄膜の場合、活性化エネルギーは 43 kJ mol⁻¹ となった。一方、Pt 酸化物薄膜の活性化エネルギーは 12 kJ mol⁻¹ となり、Pt 薄膜に比べ大幅に低い値となった。そのため、CO₂ 還元反応における進行のし易さは、Pt 薄膜電極よりも Pt 酸化物薄膜電極の方が優れていることが明らかとなった。

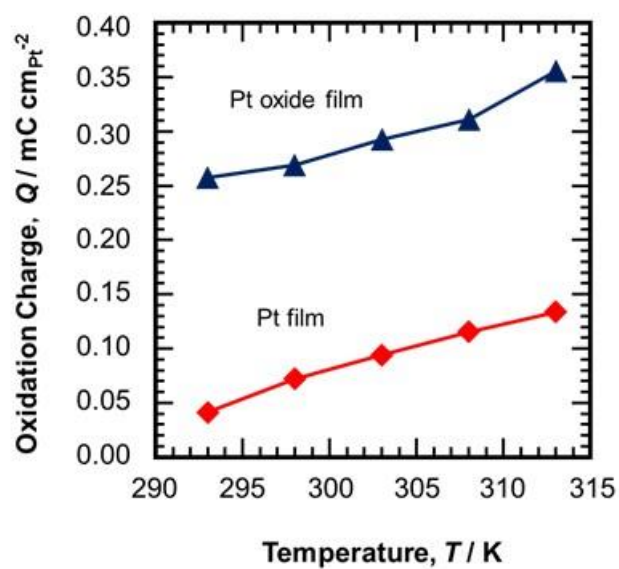


Fig. 2-9-1 Relationship between temperature and CO₂ electroreduction activities per active surface area of Pt and Pt oxide thin films.

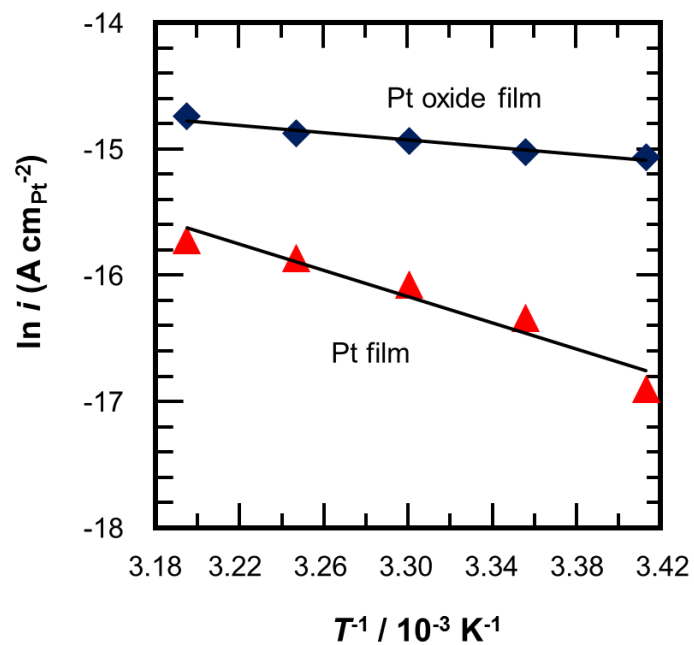


Fig. 2-9-2 Arrhenius plot of CO₂ reduction current on Pt and Pt oxide thin films.

10. Pt 酸化物電極の CO₂ 電解還元活性に及ぼす残存酸素の影響

EPMA 分析の結果から，Pt 酸化物電極にマイナス電流を印加すると，表面層から O が抜け出し，O/Pt 原子比が 0.1 程度まで低下することが明らかにされた．また，それに伴って表層が 5～10 nm の結晶子に分割され，活性表面積は著しく増大することが，TEM 観察で判明した．CO₂ 電解還元はこの活性表面で生起することから，Pt 酸化物電極での CO₂ 電解還元活性は Pt 電極に比して上昇すると解釈できる．

ところが，単位活性表面積当たりの CO₂ 電解還元活性を比較した場合でも，Pt 酸化物電極の方が Pt 電極に比して 4～5 倍大きいことが分かった．また，Pt 酸化物電極での CO₂ 電解還元の活性化エネルギーは，Pt 電極のそれに比較して低い値を示した．CO₂ 電解還元の反応過程は，初めに CO₂→CO の反応が生起して最終的に CH₃OH が生成するルートと，初めに CO₂→HCOOH の反応が生起して CH₃OH になるルートに大別されると考えられる [33, 34]．CO は Pt 表面に強く吸着して後続反応を阻害する触媒毒となることがよく知られている [4-9]．そのため，初めに CO₂→CO の反応が生起した場合，Pt 電極においては吸着 CO によって後続の CO₂ 電解還元反応が容易には進行しなくなると推察される．一方，電気化学測定中の Pt 酸化物電極は金属状の Pt に近いが，その内部に酸素 O が残存している．この残存酸素 O は，Pt と CO の吸着力を脆弱にすることが，FT-IR によるその場観察によって明らかにされつつある [35]．したがって，単位活性表面積当たりの CO₂ 電解還元活性を比較しても Pt 酸化物電極が高い CO₂ 還元活性を発現する要因として，Pt 酸化物電極内部に残存する O の影響をあげることができる．

11. 結言

第 2 章では，反応性スパッタによって Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜を作製し，回転ディスク法によりそれらの CO₂ 還元活性を調査した．さらに，X 線回折法による化合相の同定，X 線光電子分光による化学結合状態の調査を行い，Pt 酸化物の優れた触媒活性の要因を解明することを試みた．

Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜は XRD 測定より，100%Ar 中においては立方晶の Pt，100%O₂ 中においては六方晶の PtO₂ からなる薄膜が形成される．XPS 測定より，100%Ar 中で作製した Pt 薄膜は金属 Pt 主体の化学結合状態であり，Pt-O 結合はほとんど確認できない．一方，100%O₂ 中で作製した Pt 酸化物薄膜は PtO₂ が主体の化学結合状態であり，Pt-O 結合が多く存在していた．EPMA による定量分析から得られた Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜の O/Pt 比は，それぞれ 0.00 および 1.76 であり，XPS と同様の結果が確認された．

Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜はサイクリックボルタモグラムにおいて，CO₂ 飽和溶液では 0.6~0.8 V vs. NHE において酸化ピークが観測された．これは，カソード分極時の 0.05~0.4 V vs. NHE で生成した CO₂ 電解還元生成物の酸化ピークであると考えられる．また，CO₂ 電解還元生成物の酸化ピークの電流密度は，Pt 酸化物薄膜の方が Pt 薄膜よりも 20 倍ほど高く，Pt 酸化物は優れた CO₂ 電解還元を示すことが明らかになった．CO₂ 電解還元後の電解液を GC-MS で分析した結果，CO₂ 電解還元生成物の 1 つは CH₃OH であることが明らかになった．

Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜は，0.05 V vs. NHE で保持した際に最も高い CO₂ 電解還元活性を示した．電位を高くすると CO₂ 電解還元活性は低下し，0.3 V vs. NHE より高い電位に保持すると CO₂ 電解還元反応は起こらなくなった．そのため，CO₂ 電解還元は 0.3 V vs. NHE より低い電位で生起すると判断された．Pt 酸化物は Pt に比べて活性表面積が大きいことから，広い活性表面を有することが Pt 酸化物の優れた CO₂ 還元活性の要因の 1

つであることが示唆された。しかし、Pt 薄膜と Pt 酸化物薄膜を活性表面積当たりで比較した結果、Pt 酸化物の CO₂ 電解還元活性は Pt に比べ 5 倍ほど高かった。また、Pt 薄膜と Pt 酸化物薄膜の活性化エネルギーはそれぞれ 43 kJ mol⁻¹ と 12 kJ mol⁻¹ となった。Pt 酸化物薄膜の活性化エネルギーは Pt 薄膜に比べ大幅に低く、CO₂ 還元反応がより活発に起こることが示唆された。

以上を総括すると、Pt 酸化物薄膜は Pt 薄膜よりも還元生成物の生成量と電流効率の両面で高い CO₂ 電解還元活性を示すことが明らかになった。このことは、Pt 酸化物薄膜は Pt 薄膜よりも CO₂ 電解還元反応の活性化エネルギーが低いことから確認できた。その要因は、活性表面積の増大と残存酸素の影響であると考えられる。前者は、活性サイトの増大を意味することから、還元生成物の生成量に直接関与するパラメーターである。一方、後者について、活性表面積あたりの CO₂ 電解還元活性で比べても、Pt 酸化物薄膜は Pt 薄膜よりも優れていることから、Pt 酸化物中の残存酸素が CO₂ 電解還元反応を促進していると推察した。CO₂ 電解還元反応のその場赤外分光測定によって CO が生成されることがわかったことから、残存酸素は Pt 酸化物の CO 被覆率を低減することで CO₂ 電解還元活性を向上させたと考えられる。

参考文献

1. S. Jia, S. Matsuda, S. Tamura, S. Shironita, M. Umeda, *Electrochim. Acta* 261 (2018) 340-345.
2. S. Shironita, K. Karasuda, M. Sato, M. Umeda, *J. Power Sources* 228 (2013) 68.
3. S. Shironita, K. Karasuda, K. Sato, M. Umeda, *J. Power Sources* 240 (2013) 404.
4. J. He, Y. liShen, M. Yang, H. Zhang, Q. Deng, Y. Ding, *J. Catal.* 350 (2017) 212-217.
5. H. Narayanan, S. Basu, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 23814-23820.
6. E. Urbańczyk, A. Jaroń, W. Simka, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 17156-17163.
7. N. Wagner, E. Gülzow, *J. Power Sources* 127 (2004) 341.
8. W. Zhong, D. Zhang, *Catal. Commun.* 29 (2012), 82-86.
9. H. Ren, M. P. Humbert, C. A. Menning, J. G. Chen, Y. Shu, U. G. Singh, W. C. Cheng, *Appl. Catal., A*, 375 (2010), 303-309.
10. M. Taguchi, H. Takahashi and S. Nakajima, *Mater. Trans.*, 54 (2013), 582-587.
11. H. Takahashi, M. Sagihara and M. Taguchi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014), 18424-18423.
12. J. Endres, I. Pelczer, B. P. Rand and A. Kahn, *Chem. Mater.*, 28 (2016), 794-801.
13. R. Matsumoto, Y. Nishizawa, N. Kataoka, H. Tanaka, H. Yoshikawa, S. Tanuma and K. Yoshihara, *J. Surf. Anal.*, 22 (2016), 155-167.
14. S. Wei, Y. Zhao, G. Fan, L. Yang and F. Li, *Chem. Eng. J.*, 322 (2017), 234-245.
15. Y. Abe, M. Kawamura and K. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38 (1999), 2092-2096.

16. B.R. Sathe, M.S. Risbud, S. Patil, K.S. Ajayakumar, R.C. Naik, I.S. Mulla and V.K. Pillai, *Sens. Actuators*, A138 (2007), 376-83.
17. V. Alderucci, L. Pino, P.L. Antonucci, W. Roh, J. Cho, H. Kim, D.L. Cocke, V. Antonucci, *Mater. Chem. Phys.* 41 (1995), 9-14.
18. A. Pozio, M. D. Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini and L. Giorgi, *J. Power Sources*, 105 (2002), 13-19.
19. L. Xing, M. A. Hossain, M. Tian, D. Beauchemin, K. T. Adjemian and G. Jerkiewicz, *Electrocatalysis*, 5 (2014), 96-112.
20. T. Ogata, S. Yanagida, B.S. Brunschwig and E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995), 6708-6716.
21. M. Saito, *Catal. Surveys from Jpn.*, 2 (1998), 175-184.
22. M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, S. Sonehara, K. Suzuki, K. Fujimoto and K. Tomishige, *ChemSusChem*, 6 (2013), 1341-1344.
23. K. Otake, H. Kinoshita, T. Kikuchi and R. O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, 100 (2013), 293-299.
24. S. Back, H. Kim and Y. Jung, *ACS Catal.*, 5 (2015), 965-971.
25. P. Dubé and M. G. Brisard, *J. Electroanal. Chem.*, 582 (2005), 230-240.
26. S. Shironita, K. Karasuda, M. Sato and M. Umeda, *J. Power Sources*, 228 (2013), 68-74.
27. H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochemistry*, 75 (2007), 489-493.
28. E. Schuhfried, E. Betta, L. Cappellin, E. Aprea, F. Gasperi, T. D. Märk and F. Biasioli, *Postharvest Biol. Technol.*, 123 (2017), 1-11.
29. J. Wei and E. Iglesia, *J. Catal.*, 225 (2004), 116-127
30. D.A.H. Cunninghama, W. Vogel and M. Haruta, *Catal. Lett.*, 63 (1999) 43-47
31. M. Ojeda, R. Nabar, A. U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, E. Iglesia, *J. Catal.*, 272 (2010), 287-297
32. M. Mavrikakis, M. A. Barteau, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 131

(1998), 135-147

33. E. A. Batista, G. R. P. Malpass, A. J. Motheo and T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 571 (2004), 273-282.
34. Y. X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai and M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003), 3680-3681.
35. H. Takahashi, K. Ohkubo and M. Taguchi, *Proceedings of The Eighth International Conference on Materials Engineering for Resources*, (2017), 468-472.

第 3 章 SEIRAS による CO₂ 電解還元時の表面吸着種のその場測定

1. 緒言

第 2 章において，Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜上では低過電圧で CO₂ 電解還元反応が進行することを明らかにした．しかし，その反応経路や活性向上の要因については未だ不明である．そこで，フーリエ変換赤外分光法 (Fourier-transform infrared spectroscopy: FT-IR) の 1 つである表面増強赤外分光法 (Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy : SEIRAS) を用いて電極反応を解析することにした．

表面増強赤外分光法(以下 SEIRAS と呼称する)とは，表面増強赤外吸収を活用した赤外分光法である．金属薄膜を適当な方法で作製すると，その上に吸着した分子の赤外吸収が $10 \sim 10^3$ 倍も増強される現象を表面増強赤外吸収と言う．すなわち，金属微粒子で形成される薄膜を，赤外線を透過するプリズム上に作製し，その上に電極触媒を配置することで，従来の手法よりも高感度で触媒の表面吸着種をその場観察できるものである [1]．SEIRAS の原理としては，赤外光が金属微粒子に入射することでプラズモン励起により微粒子が分極され，その周りに強い電場が形成される．この強い電場によって吸着分子の振動が励起される．吸着分子の振動と金属微粒子は相互作用の結果，金属薄膜の透過率ならびに反射率が分子振動の周波数で大きく変化する．すなわち，SEIRAS では金属微粒子は赤外吸収の増幅器として作用することによって吸着分子の振動をより高感度で観測できる．メリットとしては，高感度で測定が行えることに加えて，測定時の増強の範囲が触媒の表面で著しく高くなる，すなわち表面のみの情報を観察できることも挙げられる [2-5]．

本章では，この SEIRAS を CO₂ 電解還元の解析に適用することにした．具体的には，Pt 薄膜および Pt 酸化物薄膜上での CO₂ 電解還元反応の表面吸着種をその場観察することを試みた．

2. 実験方法

2.1 触媒インクの調製

Si プリズム上に滴下する触媒インクを調製した。Pt black (田中貴金属, 96.4 mass%) 2.21 mg あるいは Pt oxide black (Wako, 99 mass%) 2.48 mg とカーボン粉末 (Vulcan VC-72R) 0.5 mg をサンプル瓶に採取した。そこに, マイクロピペッタ (Eppendorf, 71-0784-6) で超純水 4.75 mL と 2-プロパノール (Wako, 99.9 mass%) 1.50 mL, Nafion 溶液 (Du Pont, 5wt%) 25 μ L を加えた。そして, 超音波攪拌機 (エヌエスディ, US-101) を用いて氷水中で 1.8 ks 混合し, 触媒インクとした。

2.2 XRD による化合物相の同定

用いた粉末触媒の化合物相を, X 線回析装置 (JEOL, JDX3530) を用いて分析した。X 線光源には Cu 管球 (CuK α , 1.5418Å) を用い, 管電圧 45kV, 管電流 200 mA, ステップ 0.02 deg, 測定速度 1.00 deg min⁻¹, 測定範囲 $2\theta = 20 \sim 100^\circ$ の条件で測定を行った。

2.3 赤外分光法による CO₂ 電解還元反応のその場測定

2.3.1 赤外分光測定用電極の作製

(1) Au めっき溶液の調製

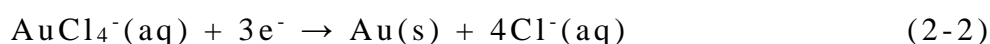
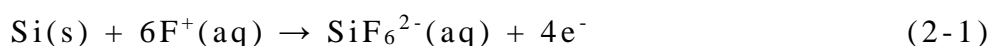
その場赤外分光測定では、赤外線透過率が高い半円筒状の Si プリズム(ピアーオプティックス, 直径 25 mm, 高さ 12.5 mm, 純度 99.995 mass%) を用いた。この半円筒状の Si プリズムに基板として Au 薄膜を作製し、それに触媒を担持することで試料電極とした。Au 薄膜の作製には無電解メッキを用いた。

メッキに用いる Au コロイド溶液の作製では、NH₄Cl (Wako, 99.5%) 27 mg, Na₂SO₃ (Wako, 97%) 195 mg, Na₂S₂O₃·5H₂O (Wako, 98%) 125 mg をサンプル瓶に採取し、超純水 2.5 mL を加えて溶解させた。これを溶液①とする。次に、Na(AuCl₄)·2H₂O (Wako, 95%) 125 mg を超純水 2.5 mL に溶解させた溶液を作製し、これを溶液②とする。溶液①をスターラーで攪拌しながら、溶液②を 30 s ごとに 40 μL ずつ滴下して混合した。このとき、混合を急速に実施すると、Au イオンが還元されて Au の析出が起こってしまうため、混合はゆっくりと行う必要がある。最後に、溶液①と②の混合溶液に超純水 2.5 mL を加えて希釈し、Au コロイド溶液とした。

(2) 無電解メッキによる Si プリズム上への Au 薄膜の作製

Au の無電解メッキでは、最初に Si プリズムの平面を研磨し、洗浄する。研磨は、アルミナ研磨剤 (バイカロックス, 純度 99.98%, 粒度 1.0 μm) と研磨布 (マルトー, #773) を用いて行った。その後、超純水で 600 s, アセトン中で 600 s を 2 回、超音波洗浄機 (エヌエスディ, US-101) を用いて洗浄を行った。次に、Si プリズム表面の疎水化のため、NH₄F (Wako, 97.0 mass%) から調製した 40% NH₄F 溶液に Si プリズムの電極面を浸漬した。このとき、表面の疎水性を確認しながら浸漬時間を調整した。その後、超純水でリンスした。次に、Au コロイド溶液と 2% HF を体積比 2 : 1 で混合した溶液を作製した。作製した溶液と

Si プリズムは水浴を用いて 60°C に加熱した。加熱時間は Si プリズムが 1.2 ks, 混合溶液は 600 s とした。加熱後, Si プリズムの電極面に混合溶液 600 μ L を滴下した。このとき, Si プリズムの側面および入射面に Au 膜が析出して赤外光の行路を塞がないように, 混合溶液を滴下した。Au コロイド溶液を滴下して 60 s 後に超純水でリンスし, プリズム表面に Au 薄膜が無電解メッキされていることを確認した。なお, Si プリズム表面で起こる反応は以下のようなになる [6]。



(3) Au 表面の清浄化ならびに触媒の担持

Au 薄膜上に触媒を担持する前に, Au 表面の清浄化を行った。これは, メッキは Au 表面上に有機物が残存すると, CO₂ の電解還元反応に電気化学的影響を及ぼすためである。清浄化は, 電気化学セル, ポテンショガルバナスタット (北斗電工, HA-151), ファンクションジェネレーター (北斗電工, HB-111) を用いたサイクリックボルタンメトリーによって行った。電解液には 0.5 M H₂SO₄, 対極には Pt スパイラル, 参照極には Ag/AgCl (飽和 KCl) 電極を用いた。Au メッキを施した Si プリズムをあらかじめ電解液で満たされた金メッキ清浄化用の電気化学セルに設置し, 作用極との導通には Au 箔を用いた。サイクリックボルタンメトリーにおける初期電位は 0.2 V vs. SHE とし, そこから貴な方向へ 1.6 V vs. SHE まで掃引速度 50 mV s⁻¹ で掃引し, その後折り返して再び 0.2 V vs. SHE へと電位を掃引する操作を, 波形が安定する 20 サイクルまで行った。Au の清浄化が完了した後, Si プリズムの電極面中心部に Pt black 触媒インクを 39 μ L ずつ 6 回滴下し, 室温で乾燥させて赤外分光測定用電極とした。なお, この時の Pt 担持量は 80 μ g である。

2.3.2 電気化学セルと赤外分光システムの構築

図 3-2-1 に、その場赤外分光測定に用いた電気化学システムを示す。測定には、赤外分光装置（日本分光，FT/IR-6200）、ポテンショガルバノスタット（北斗電工，HA-151）、ファンクションジェネレーター（北斗電工，HB-111）を用いた。電解液には 0.5 M H₂SO₄，対極には Pt スパイラル，参照極には Ag/AgCl（飽和 KCl）電極を用いた。触媒を担持した Si プリズムと専用の電気化学セルを，O-リング，導通用 Au 箔，アクリル製ホルダー，ダイフロン製電気化学セル支持体と組み合わせ，ねじで固定した。このとき，セル内に少量の純水を入れ，液漏れがないことを確認した。電解液 30 mL をセルに入れた後，セルと電気化学測定器の結線を行った。赤外分光装置の分解能は 4.0 cm⁻¹であり，測定積算回数は 256 回，測定波数は 1000-4000 cm⁻¹とした。また，検出器には，液体窒素で冷却した MCT 検出器を用いた。

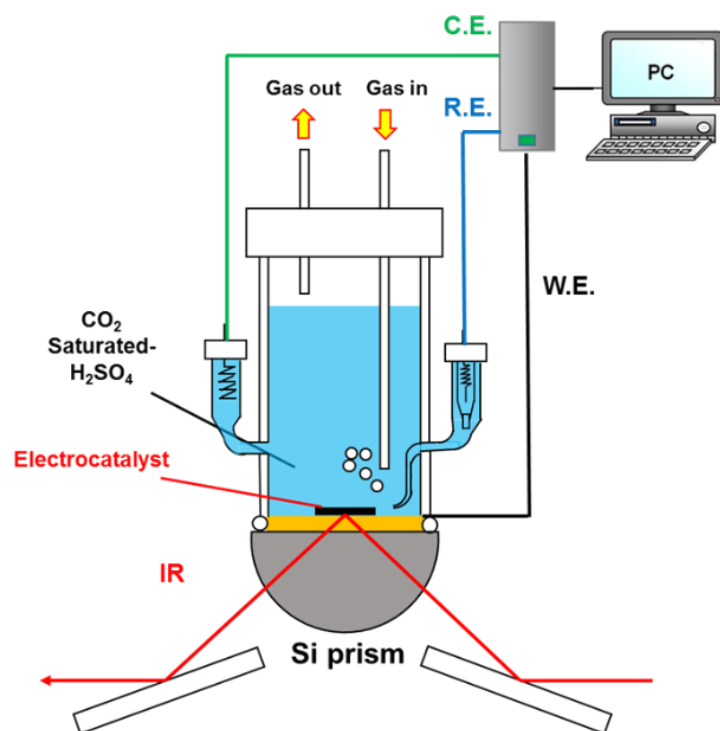


Fig. 3-2-1 Schematic illustration of electrochemical cell for in situ analysis of adsorption species by SEIRAS.

2.3.3 CO₂ 電解還元反応のその場赤外分光測定

赤外分光装置の試料室に電気化学セルを設置した後，反射鏡の角度を調整して検出器の赤外光強度が最大となるように光路の最適化を行った．そして，セル内に N₂ ガスを 150 mL min⁻¹ で 1.2 ks 導入することで，電解液中の溶存酸素を除去した．その後，セル内に CO₂ ガスあるいは Ar + CO ガスを 150 mL min⁻¹ で 1.2 ks セル内に導入することによって，電解液を目的気体の飽和溶液とした．その場赤外分光測定は，(1) Pt black 電極上の吸着 CO の脱離挙動，(2) CO₂ 電解還元反応および (3) メタノール酸化反応に関して実施した．

(1) Pt black 電極上の吸着 CO の脱離挙動のその場赤外分光測定は，以下の手順で行った．初めに，電解液を CO 飽和溶液とし，CO ガスを導入しながら電極電位を 0.2 V vs. SHE に 1.2 ks 保持して電極表面に CO を吸着させた．その後，N₂ ガスを 150 mL min⁻¹ で 1.8 ks 導入して，溶液中に存在する CO を除去した．この操作によって，Pt black 電極表面にのみ CO が吸着している状態となる．次に，電極電位を 206 mV vs. SHE に保持して IR 測定を行い，そこから 100 mV ずつ電位を上昇させていき，206 ~ 806 mV vs. SHE の各電位で IR 測定を行った．なお，吸着 CO が完全に酸化除去される 806 mV vs. SHE の電位で得られた IR スペクトルを基準スペクトル (Reference) とした．

(2) CO₂ 電解還元反応のその場赤外分光測定は，以下の手順で行った．電解液を CO₂ 飽和溶液とした後，1206 mV vs. SHE で IR 測定を行い，このスペクトルを基準とした．その後，406 mV vs. SHE で IR 測定を行い，そこから 50 mV ずつ電位を低下させていき，406 ~ 56 mV vs. SHE の各電位で IR 測定を行った．さらに，CO₂ 電解還元の経時変化を分析する目的で，電極電位を 50 mV vs. SHE に保持し，3 min 毎に IR 測定を行った．

(3) メタノール酸化挙動のその場赤外分光測定では，電解液として 0.5 kmol m⁻³ H₂SO₄ 溶液 30ml にメタノール 3 ml を混合した溶液を用いた．測定は 500 ~ 800 mV vs. RHE にかけて 50 mV おきに電位を保持し，IR 測定を行った．基準スペクトルは

メタノール酸化の起こっていない開回路電位のスペクトルを用いた。これらの測定はいずれも室温で行った。

3. Pt black の化合物相

図 3-3-1 に SEIRAS で使用した Pt black の XRD パターンを示す。Pt black では、 $2\theta = 40^\circ$ 付近に Pt(111)面に起因する明瞭な回折ピークが現われた。また、Pt(200)、Pt(220)、Pt(311)および Pt(222)面の回折ピークが、それぞれ $2\theta = 47^\circ$, 68° , 83° , 87° 付近に確認された。これは立方晶の Pt (PDF No. 04-0802) に起因する回折ピークであり、第 2 章の Pt 薄膜で得られた XRD パターンと類似している。Pt 以外にもピークが存在するが、これは担体として混合した C に起因するピークである。

なお、 CO_2 飽和溶液下での Pt black のサイクリックボルタンメトリーでは、 $0.6 \sim 0.8 \text{ V vs. SHE}$ においてアノード電流が観測できることから、 CO_2 電解還元反応が進行すると判断できる。そのため、Pt black でのその場赤外分光の結果から Pt 薄膜での CO_2 電解還元を類推できると考えられる

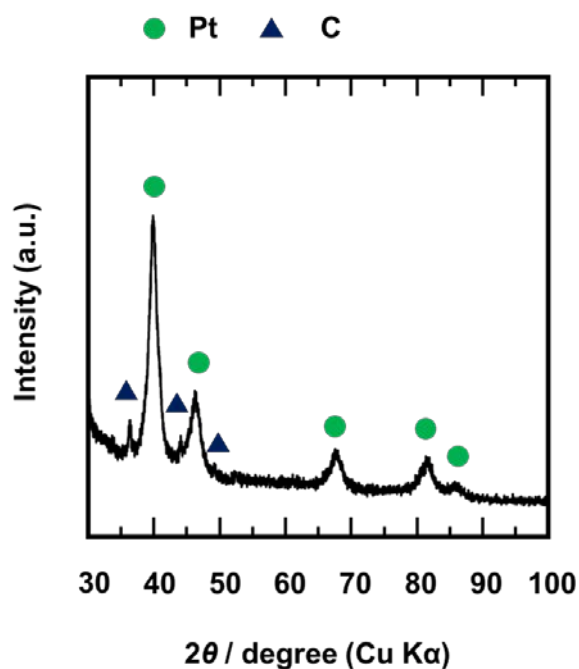


Fig. 3-3-1 XRD pattern of commercial Pt black.

4. サイクリックボルタンメトリーによる Au の清浄化

Si プリズムに触媒を担持する前に CV によって Au 薄膜の清浄化を行った. 図 3-4-1 に Si プリズム上の Au 薄膜のサイクリックボルタモグラムを示す. 1 サイクル目の波形には大きな酸化電流が見られる. これは Au 表面の有機化合物が酸化除去されていることを示す. 全ての波形においてアノード電流では 1.5 V vs. SHE 付近において大きなピークが見られ, カソード電流では 1.0 V vs. SHE 付近においてピークが見られる. これらは Au の酸化還元に起因するもので, サイクルを重ねる毎に収束していることがわかる. したがって, サイクリックボルタモグラムによって Au 表面の清浄化, また表面状態の安定化が行われていると判断できる. そのため, CV による清浄化処理後の IR スペクトルの測定では, Au 薄膜に付着した不純物の影響は無視できると考える.

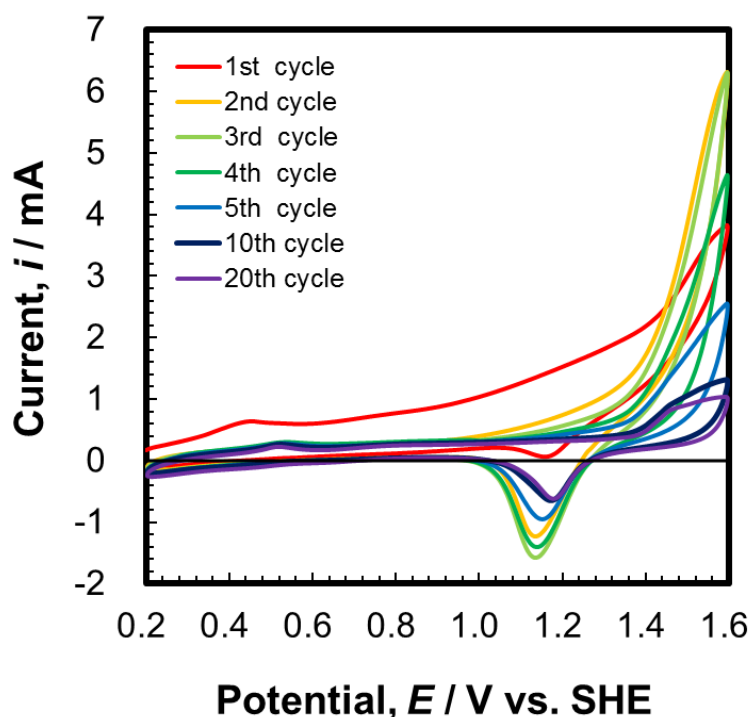


Fig. 3-4-1 Cyclic voltammograms of Au thin film prepared by electroless plating process (0.5 M H_2SO_4 , 298 K, 50 mV s^{-1}).

5. CO₂ 電解還元における表面吸着種の電位依存性

図 3-5-1 は Pt black 上での CO₂ 電解還元反応における 1000-2200 cm⁻¹ の IR スペクトルを示す．横軸には波数を，縦軸は吸光度を表している．ここで，吸光度 A は，基準スペクトル I_0 ，測定スペクトル I から，以下の式を用いて求めた．

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3-5-1)$$

なお，大気中に存在する水蒸気や CO₂ 由来の振動の影響を除去するため，IR 装置内を N₂ で満たしたスペクトル I'_0 の測定と大気中でのスペクトル I' の測定を行い，両者から算出した吸光度 A' を各測定結果から差し引いた．また全ての測定スペクトルは，スムージング処理をスペクトル分析用のソフトウェア Spectra Manager（日本分光）を用いて施した．ここでは，1206 mV vs. SHE を IR スペクトルを基準として用いた．これは CO₂ 還元が起こらず，なおかつ電極表面への吸着物が吸着しないと考えられるためである．CO₂ 電解還元において 1206 mV vs. SHE で保持した際 CO₂ 電解還元生成物の再酸化ピークは見られなかった．そのため，1206 mV vs. SHE では CO₂ 電解還元反応が起こっていないことがわかる．図 3-5-2 には表面吸着種をその場観察した電極電位を示す．これらの電極電位は，第 2 章において CO₂ 電解還元反応が生起していることが確認された電位である．

図 3-5-1 を見ると，スペクトルが上向きのバンドが散見される．上向きのバンドの存在はその波数帯に属する化学種が基準である 1206 mV vs. SHE における化学種に対して増加していることを意味する．一方，下にバンドが存在する場合は基準に対して表面化学種が減少していることを意味する．また，電極電位の変化に対してバンドがシフトしているものも見られる．これは電気化学反応に関与する吸着種であり，電磁気学の要因であるスターク効果 [7,8] および化学的要因の電子供与-吸引効果 [9] の相乗効果とされている．電子供与-吸引効果とは電位を変化させることにより，反応が進行し電子の量が増加するもので

ある．この効果により IR スペクトルでは電気化学的要因が存在するとバンドがシフトする．そのため， CO_2 電解還元反応が進行すると， CO_2 電解還元反応の吸着種に当たる波数帯のバンドがシフトすると考えられる．これらの知見を踏まえて図 3-5-1 を検討すると， 2000 cm^{-1} 付近にバンドシフトが確認できる．

図 3-5-3 には，図 3-5-1 の横軸 $1900\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ の拡大図を示す． 406 mV vs. SHE 以下の電位において $1950\text{-}2060\text{ cm}^{-1}$ にブロードな上向きのバンドが観測された．これは過去の文献から CO の振動に起因するものと考えられる．また，電位が高いほど吸着 CO の波数が大きくなることがわかった．

図 3-5-4(a)に， CO_2 電解還元における CO の波数と電極電位の関係を示す．電位が貴であるほど高波数側にシフトする電位応答性を示したことから， CO_2 電解還元によって生じた CO は，電極触媒に吸着していると判断できる．また，図 3-5-4(b)には CO のバンド面積と電位の関係を示す． 406 mV vs. SHE からバンド面積が確認され， 56 mV vs. SHE で最大となった．このことから，保持電位が卑であるほど CO が多く生成していると判断できる．このことは，第 2 章で述べたように CO_2 電解還元速度が 50 mV vs. SHE 付近で最大になることに関係する．このような結果から，Pt black 表面には CO_2 電解還元反応時の吸着種として CO が存在すると結論できる．

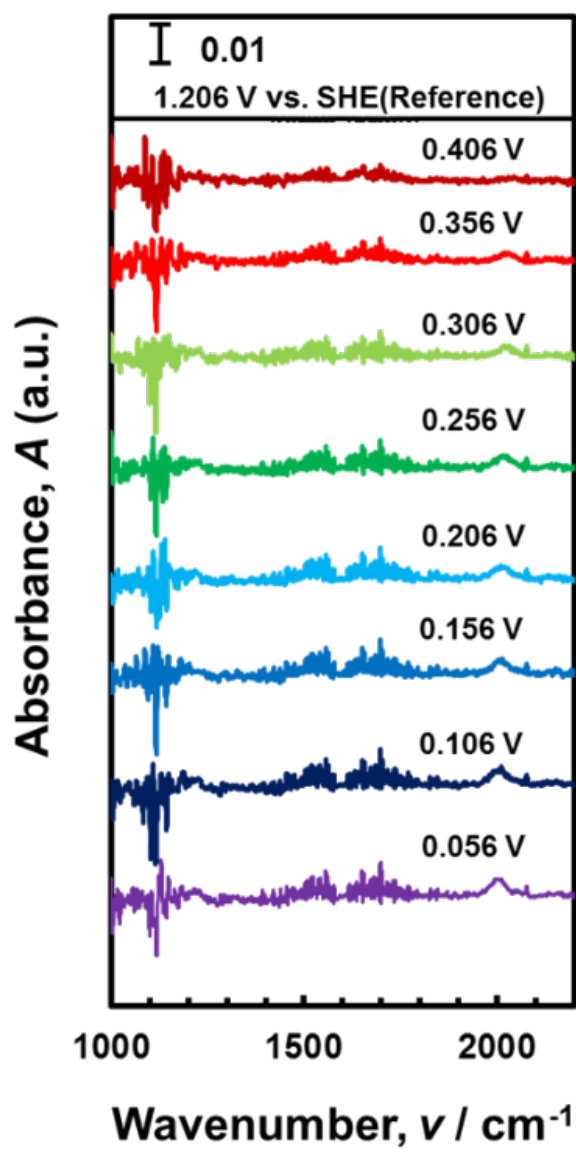


Fig. 3-5-1 In situ IR spectra on Pt black at various electrode potential (CO_2 -saturated 0.5 M H_2SO_4 , 298 K).

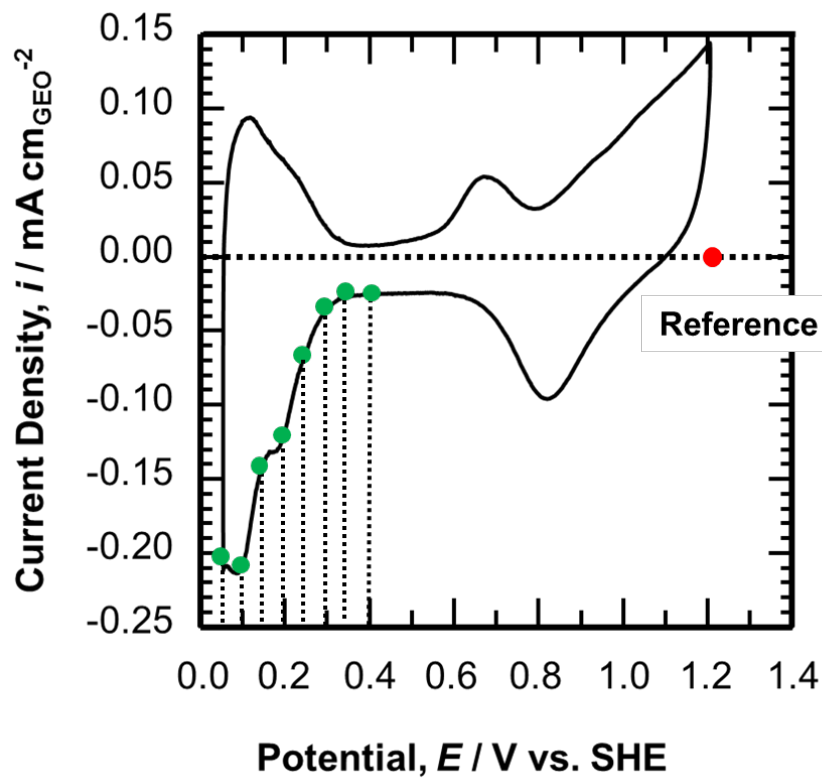


Fig. 3-5-2 Cyclic voltammogram of Pt thin film in Ar-deaerated 0.5 M H_2SO_4 . The potential at which IR spectra measured was noted by red dot (reference) and green dot.

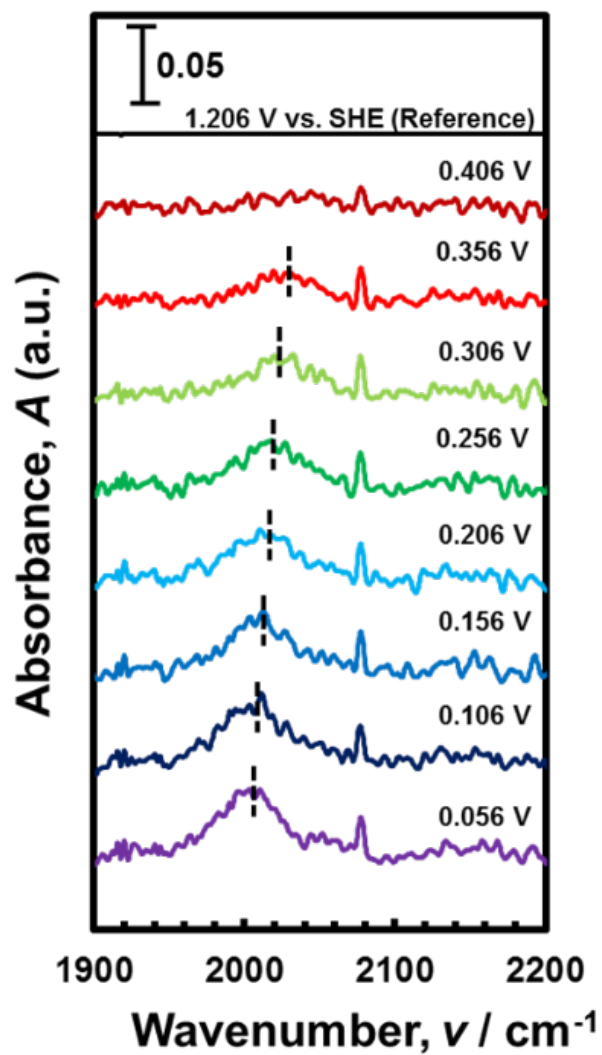


Fig. 3-5-3 In situ IR spectra of adsorbed Linear CO on Pt black at various electrode potential in CO_2 -saturated 0.5 M H_2SO_4 at 298 K.

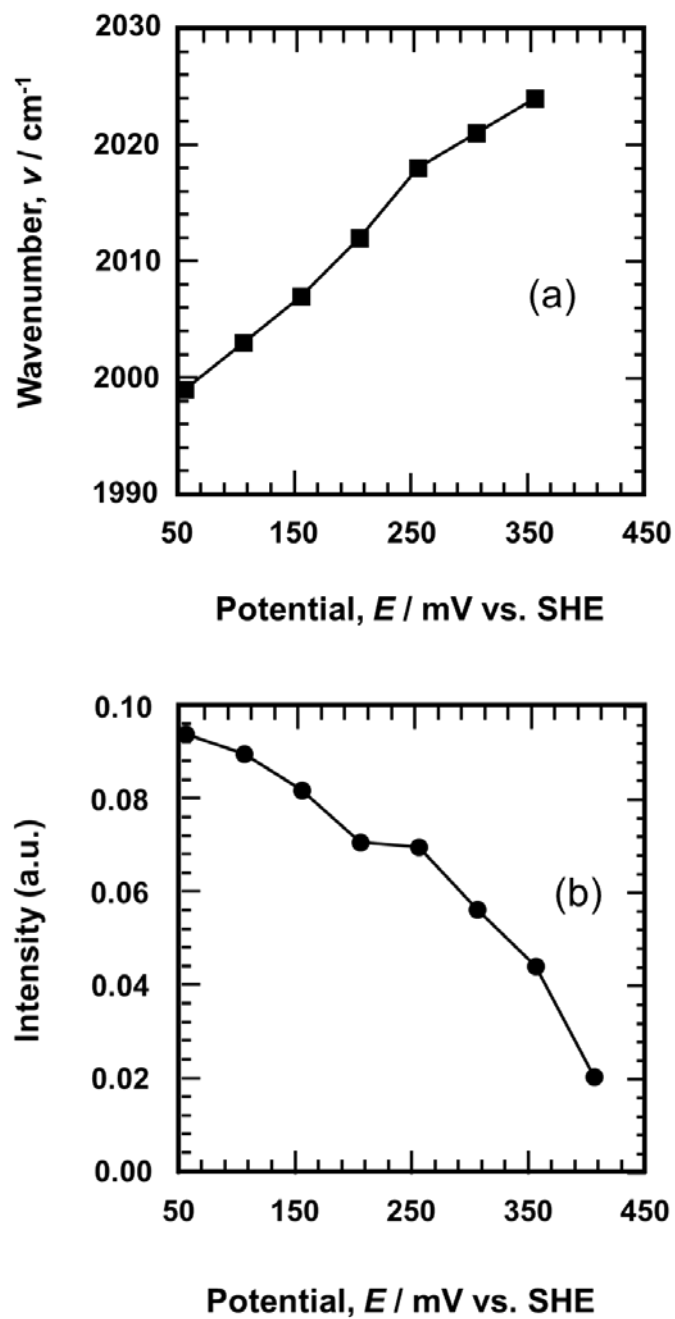


Fig. 3-5-4 (a) Wavenumber and (b) intensity of linear-CO on Pt black at various electrode potentials in CO₂-saturated 0.5 M H₂SO₄.

6. Pt black 上の吸着 CO の酸化脱離挙動

前節では, Pt black 上で CO₂ 電解還元反応が進行する際に CO 吸着が起こることを明らかにした. しかし, CO の吸着形態は複数存在することも知られている [10-14]. そこで, Pt black 上に予め CO を吸着させ, 酸化除去過程を SEIRAS によりその場測定することにした. これにより各種 CO の吸着形態に対応する波数帯を調査し, そこで得られた知見から CO₂ 電解反応時の吸着 CO の吸着形態を解析した.

図 3-6-1 に Pt black 上の吸着 CO の IR スペクトルを示す. 横軸は波数を, 縦軸は吸光度を表している. 206 mV vs. SHE において, 1850-1910 cm⁻¹ と 2000-2080 cm⁻¹ に上向きのバンドが観測された. ここでは, CO が酸化除去される電位である 806 mV vs. SHE の IR スペクトルを基準としている. そのため, 1850-1910 cm⁻¹ と 2000-2080 cm⁻¹ において認められる上向きのバンドは吸着種が存在していることを意味する. さらに, 2000-2080 cm⁻¹ のバンドは Linear 吸着型 CO, 1850-1910 cm⁻¹ のバンドは Bridge 吸着型 CO に起因すると考えられる [15-20].

図 3-6-2(a)に, 吸着 CO の波数と電極電位の関係を示す. 保持電位が貴であるほどにバンドが高波数側にシフトしていることが分かった. その場赤外分光測定において, 電位が貴であるほど高波数側にシフトする電位応答は, そのバンドに対応する化学種が電極に吸着していることを意味する. すなわち, ここで観測された吸着 CO は電気化学的に酸化除去される化学種であると判断できる. 図 3-6-2(b)にバンド面積と電位の関係を示す. Linear 吸着型 CO ならびに Bridge 吸着型 CO の面積は 206 mV vs. SHE および 306 mV vs. SHE の電位で最大値となり, 406 mV vs. SHE から徐々に減少した. バンド面積の減少は吸着種の減少, すなわち吸着 CO の酸化脱離反応が起こっていることを示す. Bridge 吸着型 CO は 606 mV vs. SHE で, Linear 吸着型 CO のバンドは 706 mV vs. SHE でバンド面積がほぼゼロになった. Pt black 上では 2000-2080 cm⁻¹ のバンドでは Linear 吸着型 CO

が、 $1850\text{-}1910\text{ cm}^{-1}$ のバンドでは **Bridge** 吸着型 **CO** が吸着することが明らかとなった。既に述べたように、 CO_2 電解還元時の **CO** は $1950\text{-}2060\text{ cm}^{-1}$ に存在している。これらの結果を踏まえると、 CO_2 電解還元時に表面に吸着していた化学種は **Linear** 吸着型 **CO** であると言える。

以上から **SEIRAS** を用いて CO_2 電解還元反応時の吸着種をその場測定することができたと判断できる。

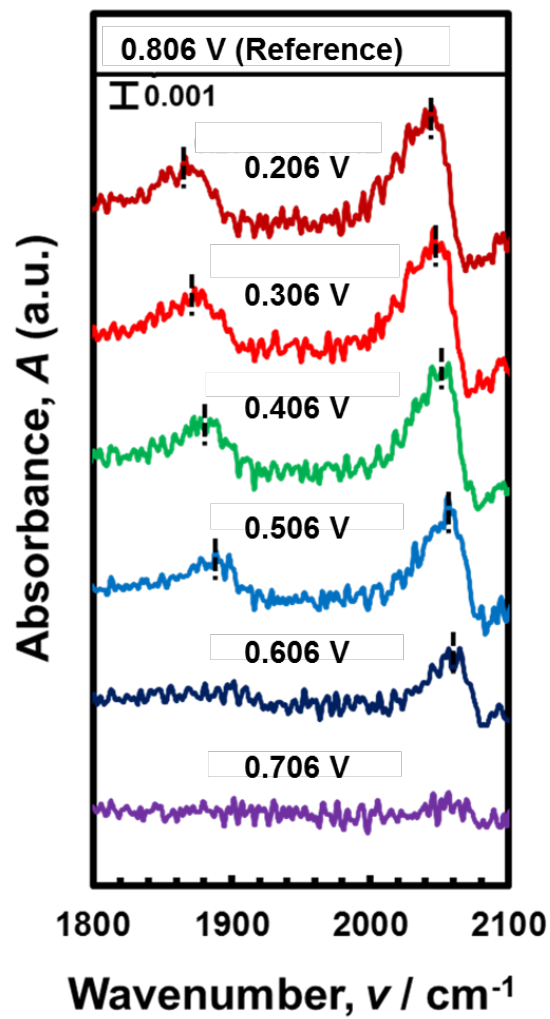


Fig. 3-6-1 IR spectra on Pt black at various electrode potential after CO adsorption at 0.2 V vs. SHE for 30 min (0.5 M H_2SO_4 , 298 K).

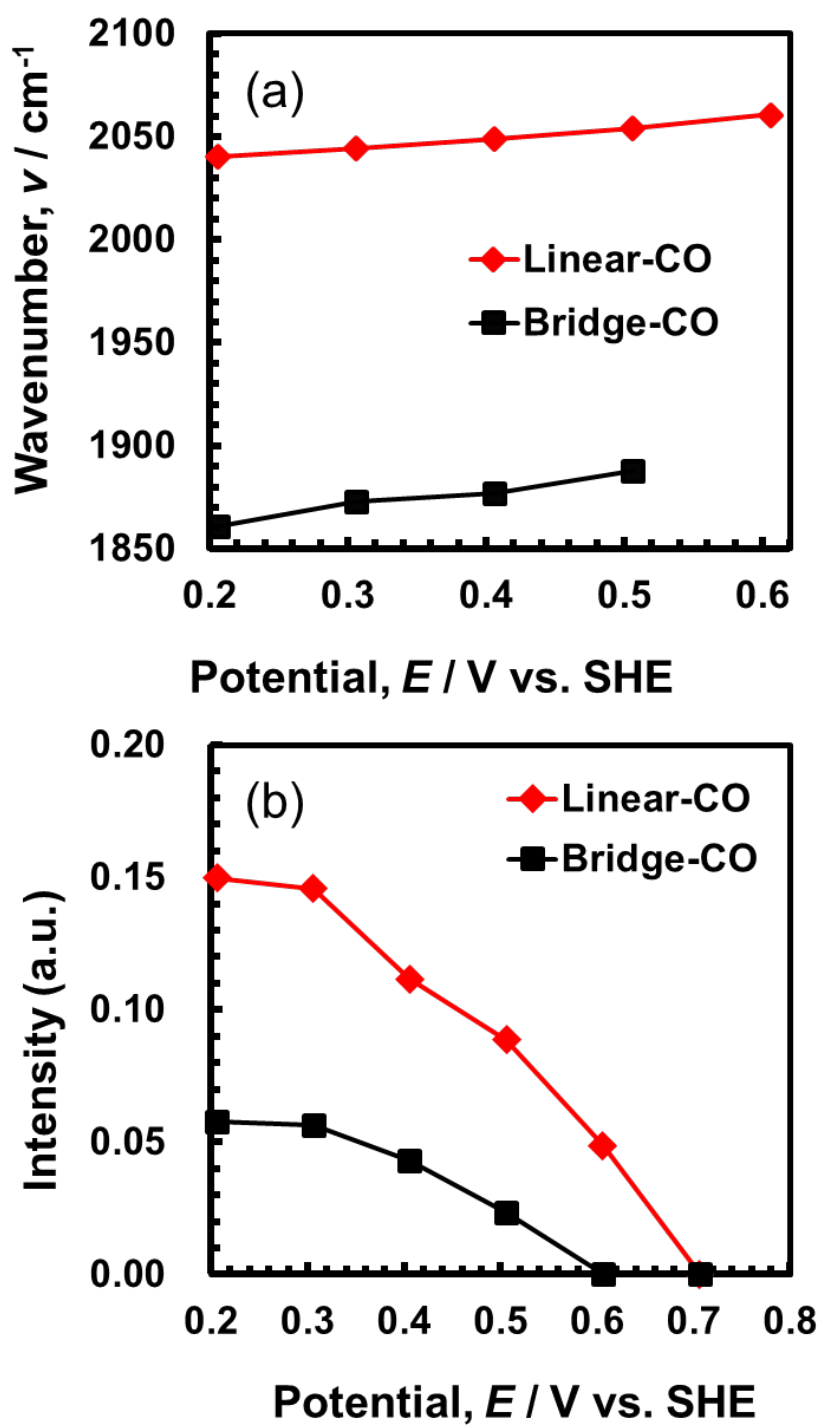


Fig. 3-6-2 (a) Wavenumber and (b) intensity of linear-CO of linear-CO and bridge-CO on Pt black at various electrode potentials in 0.5 M H₂SO₄.

7. メタノール酸化反応における IR スペクトル

第 2 章において CO_2 電解還元生成物として CH_3OH が存在することが明らかとなった。しかし、本章第 5 節において CO_2 電解還元反応の吸着種として確認できたのは Linear 吸着型 CO (以下 Linear- CO と称す) である。そこで、メタノールが IR スペクトルにおいてどの波数帯に発現するのか調査することにした。本測定においてはメタノール酸化触媒として Pt black より優れている Pt oxide black を用いた。Pt black および Pt oxide black における再酸化ピークの電位に大きな差はないことから、Pt oxide black を用いても問題ないと判断できる。

図 3-7-1 には Pt oxide black のメタノール酸化における IR スペクトルを示す。横軸は波数を、縦軸は吸光度を表している。500 mV vs. SHE の時点で 1100 cm^{-1} 付近の振動が減少している。また、保持電位が貴になるにつれピークがさらに減少している。これは電位が貴になるにつれ電極表面のメタノールが酸化除去され、吸着量が減ったことを意味している。そのため 1100 cm^{-1} 付近の振動は CH_3OH に起因すると判断できる。

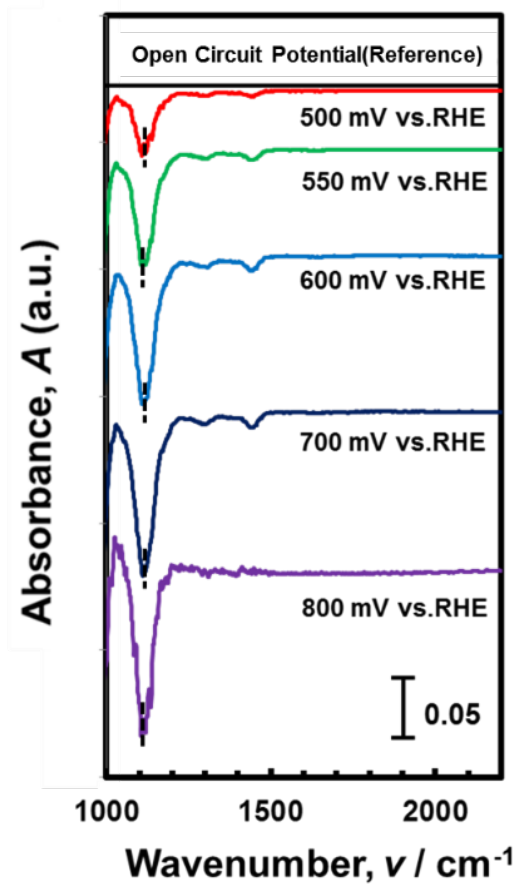


Fig. 3-7-1 IR spectra on Pt oxide black at various electrode potentials in (0.5 M H_2SO_4 + 1.33 M CH_3OH) mixed solution at 298K.

8. Pt black の CO₂ 電解還元反応時の吸着種の時間変化と反応経路の考察

第 5 節において、電極電位を変化させた際の CO₂ 電解還元時の IR スペクトルにおいて CH₃OH に起因するバンドは確認できなかった。この要因として、電位変化の際、電位保持時間が 3 min 程度と短かったため CO₂ 電解還元反応が最終生成物であるメタノールの生成まで達しなかった可能性がある。そこで、最も CO₂ 電解還元反応が進行する 0.05 V vs. SHE に 900 s 保持し、180 s ごとに IR 測定を行うことで表面吸着種を観察することにした。そして、測定で得られる CO₂ 電解還元時の表面吸着種から、最終生成物の CH₃OH までどのような反応経路を辿るかを考察した。

図 3-8-1 には CO₂ 飽和溶液中で Pt black を 0.05 V vs. SHE に保持した際の IR スペクトルの経時変化を示す。電位基準として CO₂ 電解還元が起こっていない 1.2 V vs. RHE を採用した。1100 cm⁻¹ の振動は、第 7 節で得られた結果ならびに過去の報告 [21-24] から CH₃OH に、2000 cm⁻¹ の振動は第 6 節ならびに過去の報告 [15-20] から Linear-CO に起因すると考えられる。

さらに、図 3-8-2 は図 3-8-1 の 1000-1200 cm⁻¹, 1900-2100 cm⁻¹ の波数帯を示す。Linear-CO に着目すると、3 min 経過時からバンドが現れていることがわかる。一方、CH₃OH では 3 min ではバンドは見られないが、時間が経過すると共にバンドの面積が増大していることがわかる。このことから、CO₂ 電解還元反応が触媒上で進行するとき CO₂ から CO を経て最終生成物の CH₃OH へ変換される経路を推察できる。

以上のことから、SEIRAS を用いることで、CO₂ 電解還元時の表面吸着種をその場観察し、その結果より反応経路を考察できることを確認した。

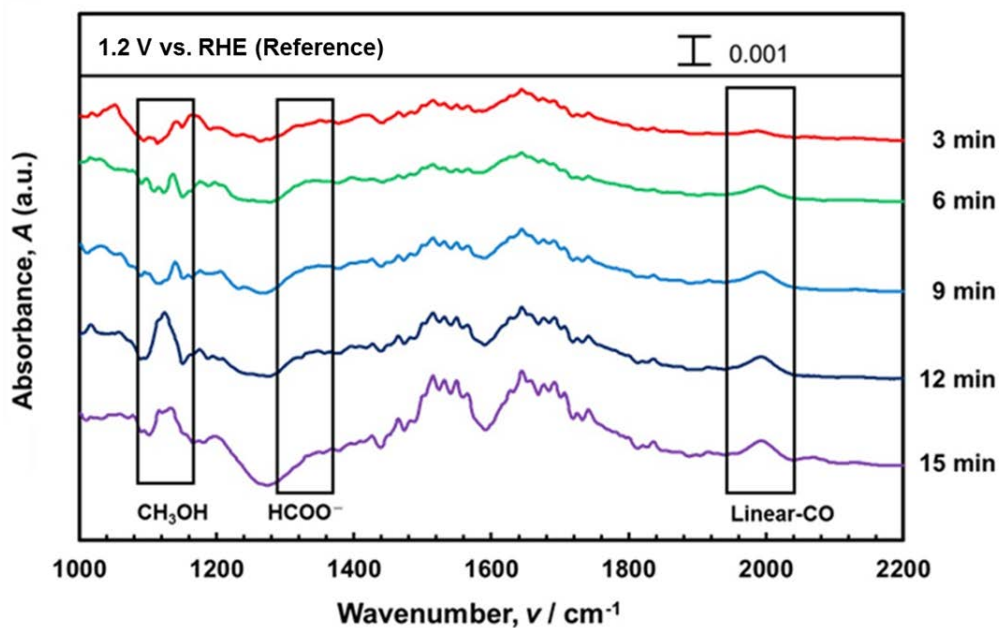


Fig. 3-8-1 Time-resolved IR spectra on Pt black (0.5 M H₂SO₄, 0.05 V vs. RHE).

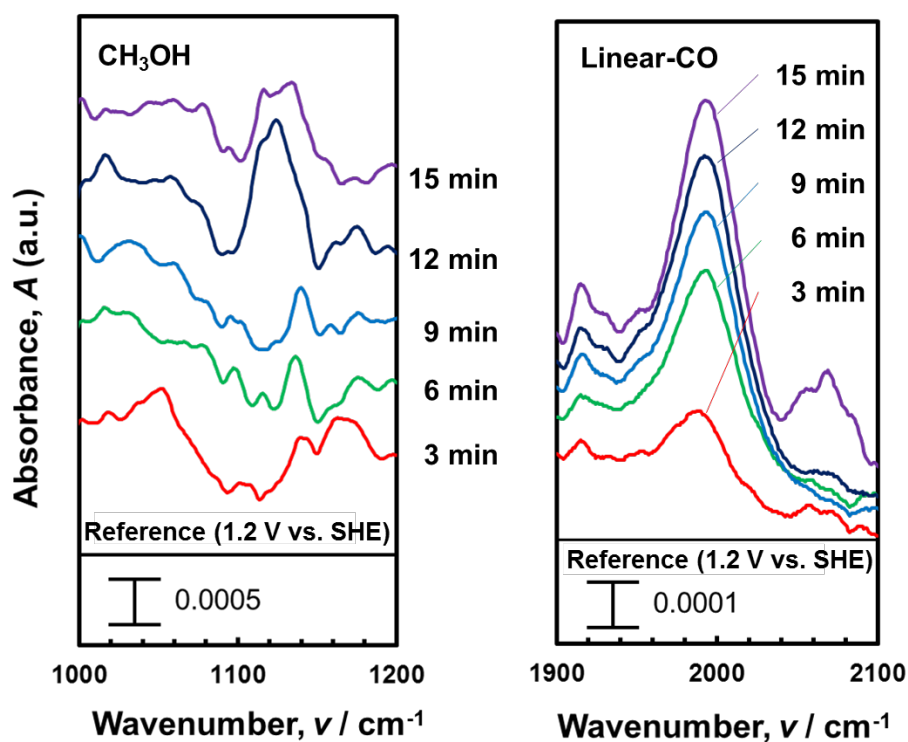


Fig. 3-8-2 Time-resolved IR spectra of adsorbed methanol(a) and (b) Linear-CO during CO₂ electroreduction on Pt black (0.5 M H₂SO₄, 0.05 V vs. RHE).

9. 結言

本章では CO_2 電解還元反応を調査するため、SEIRAS を用いて触媒表面の表面吸着種のその場観察を試みた。得られた結果は、以下のようなになる。

(1) 微粒子である Pt black を電極触媒とした場合においても、Pt 薄膜と同様に CO_2 電解還元反応が起こることが明らかとなった。

(2) IR スペクトルの解析より、 CO_2 電解還元反応時、Pt black 表面には CO が吸着していることが明らかとなった。しかも、バンドシフトが認められることから、吸着は、電気化学要因すなわち CO_2 電解還元反応に起因していると判断できた。

(3) CO の酸化除去過程での IR スペクトルの分析から、Pt black 上に吸着している CO が Linear-CO であることを明らかにした。つまり、SEIRAS によるその場測定によって表面吸着種がどのような形態で吸着しているのか考察することができた。また、 CH_3OH 酸化時の IR スペクトルから CO_2 電解還元生成物である CH_3OH の波数帯を明らかとした。さらに、時間分解 IR スペクトルより Linear-CO が CO_2 電解還元反応の中間生成物であることが示唆された。

(4) 以上の結果より、SEIRAS によるその場測定を実施することで、 CO_2 電解還元反応における中間生成物ならびに反応経路を考察できることを実証した。

参考文献

1. T. Uchida and M. Osawa, *Review of Polarography*, 62 (2/3), (2016) 94-100
2. M. Osawa, M. Ikeda, *J. Phys. Chem.*, 95, (1991) 9914.
3. M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 2861 (1997).
4. M. Osawa, Springer Berlin Heidelberg, 2001, pp. 163–187. M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, T. Yotsuyanagi, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 64, (1993) 371.
5. H. Miyake, S. Ye, M. Osawa, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 973-977.
6. S. A. Emedocles and M. G. Bawendi, *Science*, 278 (1997) 2114-2117.
7. Y. H. Kuo, Y. K. Lee, Y. Ge, S. Ren, J. E. Roth, T. I. Kamins, D. A. B. Miller and J. S. Harris, *Nature* 437 (2005) 1334-1336
8. C. G. Vayenas and S. Brosda, *Top Catal*, 57 (2014) 1287–1301
9. J. He, Y. liShen, M. Yang, H. Zhang, Q. Deng, Y. Ding, *J. Catal.* 350 (2017) 212-217.
10. H. Narayanan, S. Basu, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 23814-23820.
11. E. Urbańczyk, A. Jaroń, W. Simka, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 17156-17163.
12. N. Wagner, E. Gülzow, *J. Power Sources* 127 (2004) 341.
13. W. Zhong, D. Zhang, *Catal. Commun.* 29 (2012), 82-86.
14. H. Ren, M. P. Humbert, C. A. Menning, J. G. Chen, Y. Shu, U. G. Singh, W. C. Cheng, *Appl. Catal., A*, 375 (2010), 303-309
15. A.L. Cudero, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* 579 (2005) 1.
16. S.S. Kim, K.H. Park, S.C. Hong, *Fuel Process. Technol.* 108 (2013) 47.
17. X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal., B* 56 (2005) 69.

18. H. Iida, A. Igarashi, *Appl. Catal.*, A 298 (2006) 152.
19. M. Haneda, T. Watanabe, N. Kamiuchi, M. Ozawa, *Appl. Catal.*, B 142–143 (2013) 8.
20. P.O. Graf, D.J.M. de Vlieger, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Catal.* 262 (2009) 181.
21. D.S. Bulgarevich, Y. Horikawa, T. Sako, *J. Supercrit. Fluids* 46 (2008) 206.
22. V. Ločař, *Appl. Catal.*, A 309 (2006) 33.
23. J. Stangret, E.K. Piotrowicz, K. Laskowska, *Vib. Spectrosc.* 44 (2007) 324.
24. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *Appl. Catal.*, A 295 (2005) 126.

第 4 章 Pt および Pt 酸化物電極での CO₂ 電解還元における 表面吸着種

1. 緒言

第 2 章では，Pt 薄膜電極に比較して Pt 酸化物薄膜電極の CO₂ 還元活性が格段に大きいことが明らかにした．すなわち，見かけ上の CO₂ 還元生成物の酸化電流が大幅に増大するのみならず，単位活性表面積当たりの CO₂ 還元生成物の酸化電流と比較しても，Pt 酸化物薄膜電極の方が Pt 薄膜電極の 6 倍程度大きいことが明らかになった（図 4-1-1 参照）．また，Pt 薄膜と Pt 酸化物薄膜の CO₂ 電解還元活性の相違は，CO₂ 還元生成物の酸化電流のアレニウスプロットでも明確になった（図 4-1-2 参照）．図 4-1-2 の直線の傾きから算出できる CO₂ 電解還元反応の見かけ上の活性化エネルギーは Pt 薄膜が 43 kJ mol⁻¹ であるのに対し，Pt 酸化物薄膜のそれは 12 kJ mol⁻¹ と大幅に低下した．そのため，両電極の CO₂ 電解還元活性の相違が，活性表面積の増大のみならず，反応経路が異なることに起因することが示唆された．

そこで，本章では，Pt 酸化物電極が Pt 電極に比べ CO₂ 電解還元活性が高い原因を解明すべく，第 3 章で使用した SEIRAS を用いて CO₂ 電解還元反応の解析を行った．具体的には，試料電極とした Pt black および Pt oxide black 上での CO₂ 電解還元反応時の吸着中間体のその場分析を行い，CO₂ 電解還元活性に及ぼす反応経路の影響を考察した．

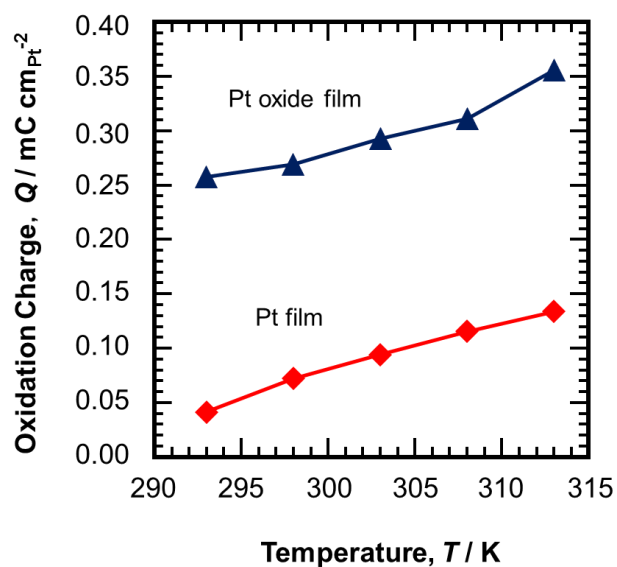


Fig. 4-1-1 Relationship between temperature and CO_2 electroreduction activities per active surface area of Pt and Pt oxide thin films.

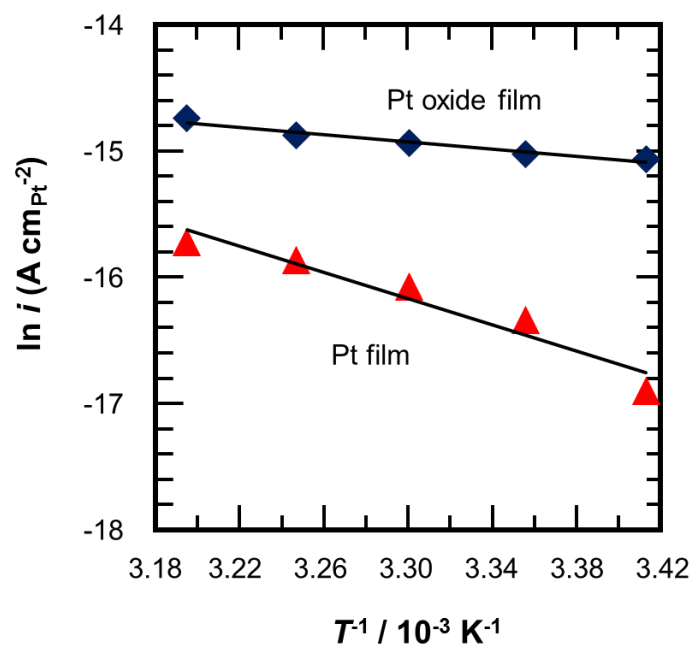


Fig. 4-1-2 Arrhenius plot of CO_2 reduction current on Pt and Pt oxide thin films.

2. 実験方法

2.1 Pt あるいは Pt 酸化物の触媒インクの調製

Pt black (田中貴金属, 96.4 mass%) あるいは Pt oxide black (Wako, 99 mass%) を出発材料として触媒インクを調製した。調製のフローは第 3 章の 2-1 と同様である。

2.2 赤外分光法による CO₂ 電解還元の場合測定

Pt black あるいは Pt oxide black をカーボンに担持した電極を作製し、SEIRAS による CO₂ 電解還元の場合測定を行った。赤外分光測定用電極の作製、すなわち、(1) 無電解メッキによる Si プリズム上への Au 薄膜の作製、(2) Au 表面の清浄化ならびに触媒の担持方法、(3) 場合赤外分光測定方法は、第 3 章で記載した方法と同様である。

3. Pt black および Pt oxide black の化合物相

図 4-3-1 に Pt black および Pt oxide black の XRD パターンを示す。Pt black では、Pt(111)面に帰属する明瞭な回折ピークが $2\theta = 40^\circ$ 付近に現われた。また、Pt(200), Pt(220), Pt(311)および Pt(222)面からの回折ピークが、それぞれ $2\theta = 47^\circ, 68^\circ, 83^\circ, 87^\circ$ 付近に確認された。これは立方晶の Pt (No. 04-0802) に起因する回折ピークである。これらのピークは第 2 章の Pt 薄膜で得られた XRD パターンと類似している。一方、Pt oxide black では六方晶の PtO_2 (No. 38-1355) が $2\theta = 35^\circ$ と 60° 付近に確認された。これは Pt 酸化物薄膜と類似している (図 4-3-2 参照)。また、Pt(111)面に帰属する $2\theta = 40^\circ$ 付近にもピークが確認された。このことについては、Pt oxide black は微粒子の状態では不安定であり、一部還元された可能性が考えられる。なお、Pt 以外にもピークが存在するが、これは担体のカーボンに起因するピークである。

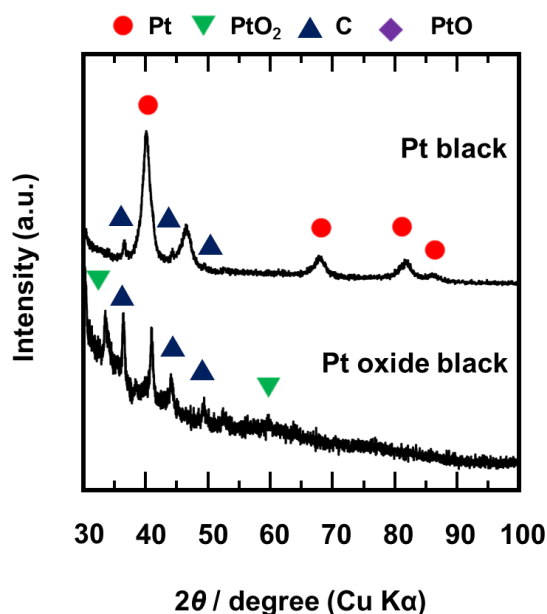


Fig. 4-3-1 XRD patterns of Pt black and Pt oxide black.

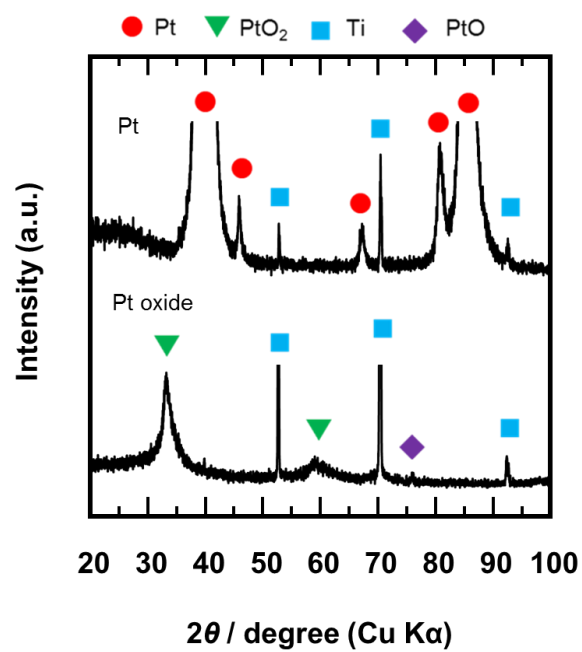


Fig. 4-3-2 XRD patterns of Pt and Pt oxide thin films.

4. Pt black および Pt oxide black の CO₂ 電解還元反応時の吸着種の経時変化

図 4-4-1 には、第 2 章で示した、Pt black を CO₂ 飽和溶液中で 0.05 V vs. RHE に保持した際の IR スペクトルの経時変化を示す。基準電位として CO₂ 電解還元が生起しない 1.2 V vs. RHE を採用した。図中、1100 cm⁻¹ の振動は CH₃OH [1-4], 1300 cm⁻¹ の振動は HCOO⁻ [5-10], 2000 cm⁻¹ の振動は Linear-CO [11-16] に起因すると考えられる。

図 4-4-2 には、図 4-4-1 の CH₃OH, HCOO⁻, Linear-CO の波数領域を拡大したものを示す。電解時間の経過と共に Linear-CO および CH₃OH の振動の増大が確認できた。これは表面に吸着している Linear-CO および CH₃OH の量が増えていることを意味する。一方、HCOO⁻ に関しては、ピークは認められるものの、増加量は CO 等に比べ低いものとなった。また、Linear-CO に関しては 3 min からピークの増大が確認できる。さらに、還元生成物とされる CH₃OH は 3 min でピークは見られるものの、Linear-CO に比べて強度は低い値となった。

図 4-4-3 には Pt oxide black における CO₂ 電解還元時の CH₃OH, HCOO⁻, Linear-CO の IR スペクトルの経時変化を示す。電極電位は Pt black と同様に CO₂ 電解還元反応が起こる 0.05 V vs. RHE に保持した。電解時間の経過と共に HCOO⁻ およびメタノールのピークの増大が確認できた。また、Linear-CO に関してはピークが認められるものの、増加量は HCOO⁻ 等と比べ低いものとなった。HCOO⁻ に関しては 3 min からピークの増大が確認でき、電解生成物の CH₃OH は 3 min でピークは見られるものの HCOO⁻ に比べてその強度は低いことが分かった。

図 4-4-4 には Pt black ならびに Pt oxide black を電極触媒とした際の CO_2 電解還元反応における Linear-CO, HCOO^- および CH_3OH 吸着種のバンド面積の経時変化を示す。Pt oxide black では、最初の段階で HCOO^- のバンド面積が増大し、それに伴い最終生成物である CH_3OH のバンド面積の増大が確認できる。一方、Linear-CO は存在するものの、増加は見られなかった。このような事実から、Pt oxide black 上では、 CO_2 電解還元時、 CO_2 が HCOO^- となり、その後に CH_3OH が生成されると推定できる。これに対し、Pt black では Linear-CO のバンド面積が増大するにつれ、最終生成物である CH_3OH のバンド面積が増大するのを確認できる。一方、 HCOO^- は表面に吸着種として存在するが、増加は見られない。したがって、Pt black 上では CO_2 電解還元時、 CO_2 が Linear-CO となって吸着し、 CH_3OH に変換されると考察できる。

以上より、Pt oxide black では HCOO^- を、Pt black では CO を中間体として経由して、 CO_2 還元反応が進行することが判断できる。ところが、CO は Pt 上に強く吸着し、後続反応を阻害する「CO 被毒」を引き起こすことが広く知られている [11-16]。そのため、中間体として CO を経由しない Pt oxide black を電極触媒に使用した場合には、Pt black を用いた場合に比較して CO_2 還元反応が容易に進行したと解釈できる。この結果は、活性化エネルギーの観点からも同意できる。

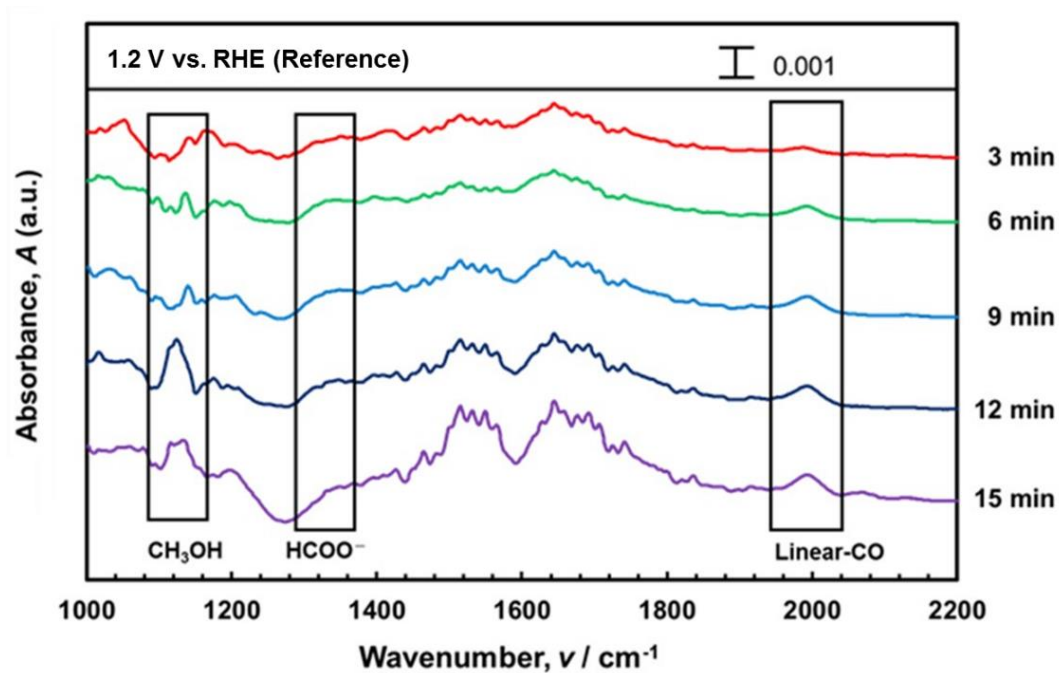


Fig. 4-4-1 Time-resolved IR spectra on Pt black (0.5 M H₂SO₄, 0.05 V vs. RHE).

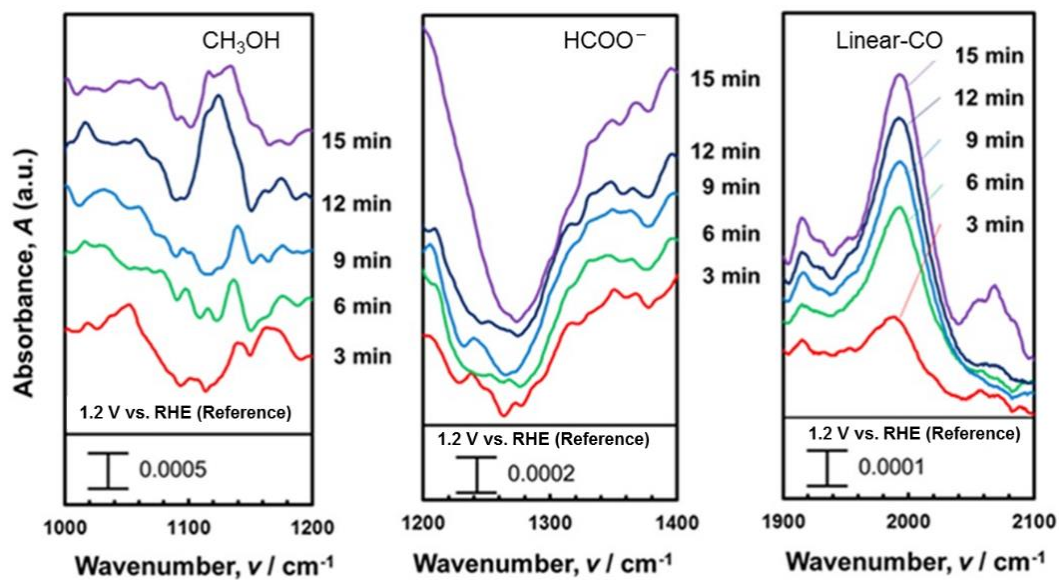


Fig. 4-4-2 Time-resolved IR spectra of adsorbed methanol(a), HCOO⁻(b), and Linear-CO(c) during CO₂ electroreduction on Pt black (0.5 M H₂SO₄, 0.05 V vs. RHE).

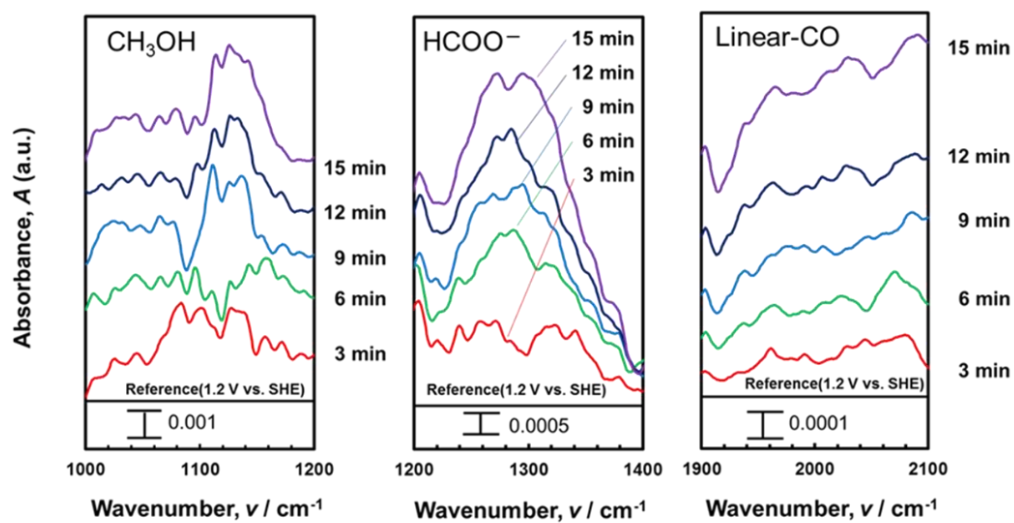


Fig. 4-4-3 Time-resolved IR spectra of adsorbed methanol(a), HCOO^- (b), and Linear-CO(c) during CO_2 electroreduction on Pt oxide black (0.5 M H_2SO_4 , 0.05 V vs. RHE).

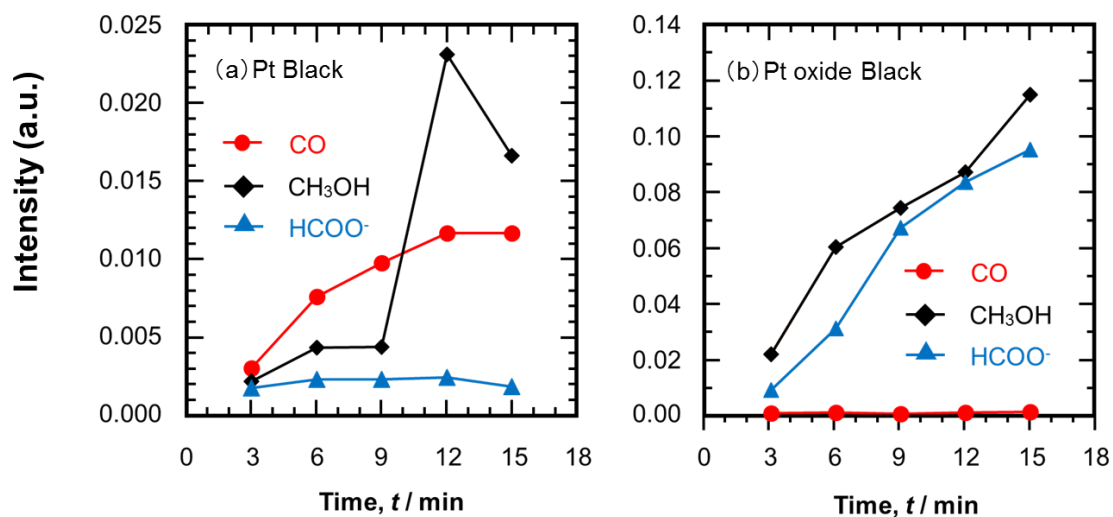


Fig. 4-4-4 Relationship between the intensity of adsorbed linear-CO, HCOO^- , and methanol during the CO_2 electroreduction reaction on Pt and Pt oxide electrode with time.

5. Pt および Pt 酸化物の化学結合状態と CO₂ 還元活性の関係

5.1 Pt および Pt 酸化物の化学結合状態

SEIRAS によるその場測定によって、Pt black 上では Linear-CO が、Pt oxide black では HCOO⁻ が CO₂ 電解還元反応の中間体として吸着し、その後 CH₃OH が生成することが明らかとなった。ここでは、Pt oxide black が高い CO₂ 電解還元活性を有する点について、Pt と Pt 酸化物の化学結合状態の相違を考慮して考察する。

図 4-5-1 には、第 2 章で記載した Pt 薄膜と CO₂ 電解還元測定前後の Pt 酸化物薄膜の Pt4f ならびに O1s 準位の X 線光電子スペクトルを示す。Pt 酸化物薄膜の Pt4f 準位のスペクトルからは、CO₂ 電解還元前において、PtO および PtO₂ の化学結合状態が確認できる。これに対し、CO₂ 電解還元後の Pt 酸化物薄膜では、金属状 Pt のスペクトル強度が強くなっていることが分かる。しかし、Pt 薄膜に比較すると、CO₂ 電解還元後の Pt 酸化物薄膜では、結合エネルギー 72.3 eV の PtO に由来するスペクトル強度が強いことが分かる。これは、O1s 準位のスペクトルでも確認することができる。すなわち、Pt 薄膜では結合エネルギー 530.4 eV の Pt-O に由来するスペクトルはほとんど認められないが、CO₂ 電解還元後の Pt 酸化物薄膜においてはその存在が確認できる。以上より、CO₂ 電解還元後の Pt 酸化物薄膜は金属状の Pt に近いが、薄膜中に酸素 O が残存する点が Pt 薄膜とは異なると判断される。

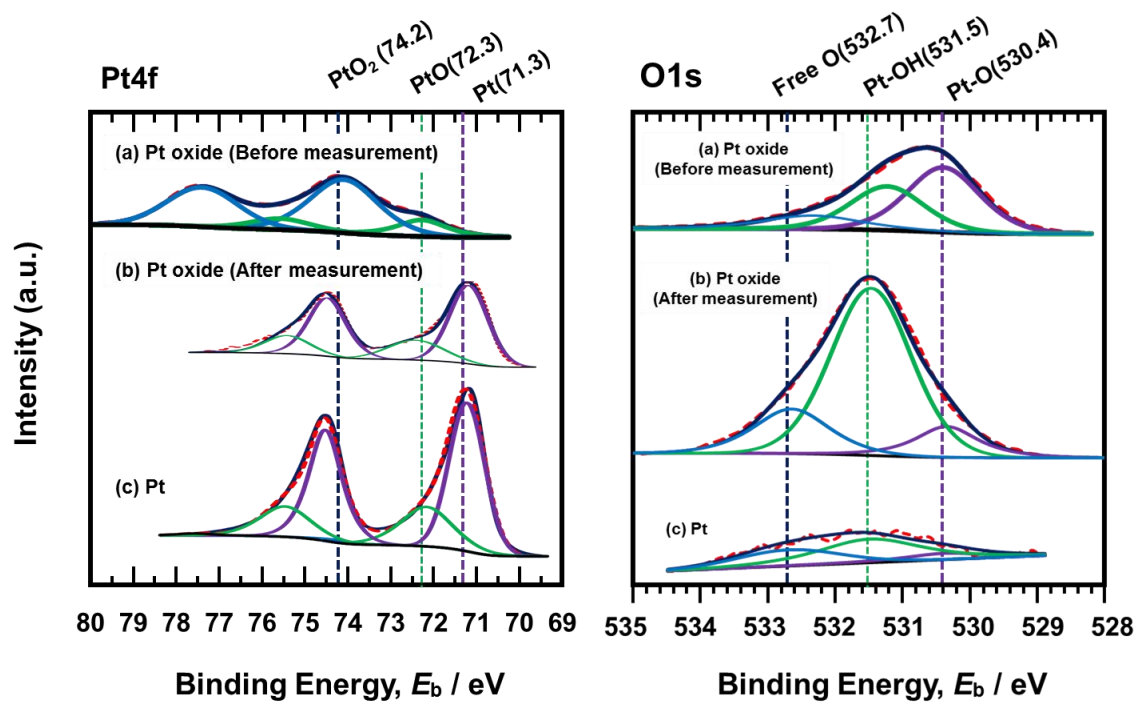


Fig. 4-5-1 X-ray photoelectron spectra of Pt4f and O1s levels in Pt oxide before (a) and after CO_2 electroreduction measurement (b) and Pt (c).

5.2 表面吸着種の吸着形態と反応経路の考察

図 4-5-2 には CO_2 電解還元反応の表面吸着種を模式的に示した。Pt 表面では CO_2 電解還元反応時、 CO_2 の C 部分が Pt に吸着して反応が進行し、CO が生成される。この CO は Pt と強く吸着するため、後続反応を阻害すると考えられる。それに対し、Pt 酸化物では、 CO_2 電解還元中に PtO_2 が一部還元される。その酸素が抜けた部分に CO_2 の O が吸着し、 CO_2 電解還元反応が進行すると考えられる。このように、 CO_2 電解還元時の Pt と Pt 酸化物では吸着種に差異が生じる。そして、この吸着種の違いが反応経路と活性化エネルギー、引いては反応速度が大きく影響すると考えられる。

以上のように、Pt 酸化物の CO_2 電解還元活性向上の要因として、Pt との化学結合状態の相違が考えられるが、Graf らの研究によると、酸化物担体によって金属触媒の電子状態が変化し、触媒活性が向上することが知られている [17-19]。本研究では、 CO_2 電解還元中に PtO_2 表面が一部還元され、金属状 Pt が露出したと思われる。しかし、XPS ならびに TEM に備え付けられた EDS の分析結果から、その内部には酸素が残存していることがわかる。このことから、残存する酸素が金属触媒である Pt の活性を高めた可能性が考えられる。そして、活性が向上した Pt 上では CO_2 が吸着しやすくなったため、 CO_2 電解還元反応が容易に進行したと推定できる。また、残存する酸素によって Pt の電子状態が変化し、 HCOO^- を経由する CO_2 電解還元反応が進行した可能性もある。

次に、酸素欠陥の影響を議論する。Chen らの研究では、 NiCo_2O_4 、六方晶 BaTiO_{3-x} 、ルチル型 $\beta\text{-MnO}_2$ の酸素空孔の割合の増加が、酸素還元および酸素発生反応の活性を増大させることが報告されている [17-19]。ここでは、酸素欠陥部位に H_2O の O 部分が優先的に吸着し、酸素還元および酸素発生反応が促進されたとされる。先ほど述べたように、 CO_2 電解還元中に PtO_2 表面が還元され、O が抜けたことにより Pt 酸化物に酸素欠陥

が生成したされた可能性が考えられる。この酸素欠陥部分に CO_2 の O 部分が優先的に吸着した場合、 HCOO^- のような吸着形態をとった可能性が考えられる [20-22]。 HCOO^- の吸着形態は図 4-5-2 に示すように Pt 上に O が吸着しており、C が Pt 表面に吸着する Linear-CO とは大きな違いがある。 Linear-CO と HCOO^- では表面の吸着力が大きく異なることから、吸着種の違いが、後続反応が難易に繋がっていると考えられる。このように、Pt 酸化物が CO_2 電解還元において優れた活性を示すのは、内部の残存酸素が Pt の電子状態を変化させたことによる活性向上と、O 欠陥が生成したことによる吸着物質の変化が影響していると考察できる。

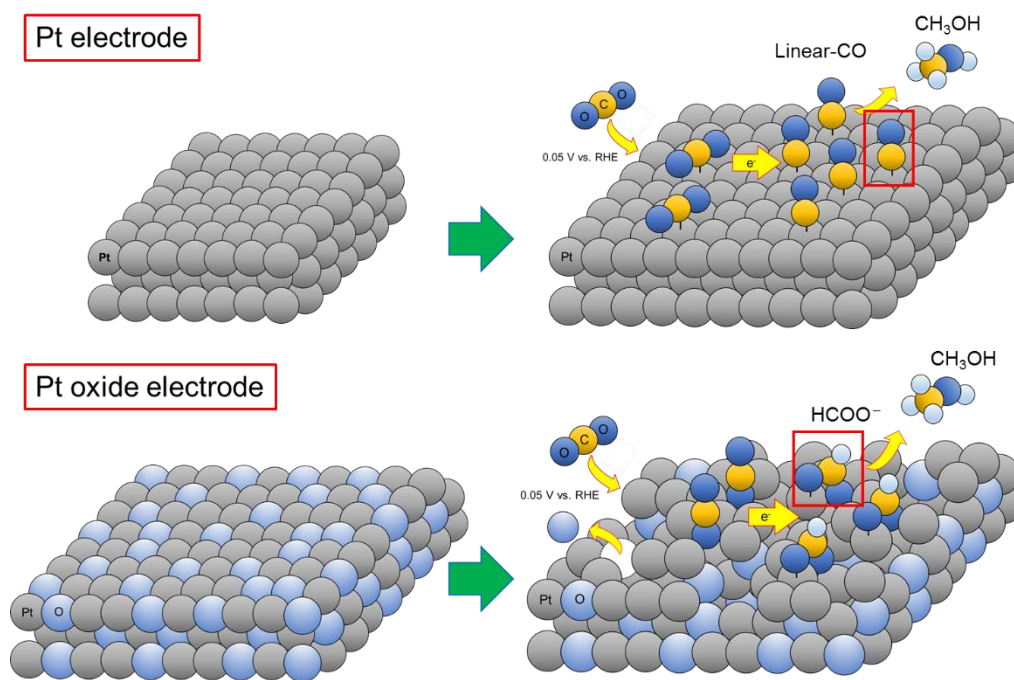


Fig. 4-5-2 The surface adsorbed species of the CO₂ electroreduction reactions.

6. 結言

本章では、Pt 電極と Pt 酸化物電極の CO_2 還元活性の相違を追究した。すなわち、SEIRAS を用いて Pt black および Pt oxide black 上の CO_2 電解還元反応の表面吸着種をその場解析することで、Pt 酸化物電極が高い CO_2 還元活性を示す原因を調査した。得られた結果は、以下のように要約できる。

(1) FT-IR を用いたその場測定により、 CO_2 電解還元時、Pt oxide black 上ではメタノールと HCOO^- が、Pt black 上ではメタノールと Linear-CO が主な吸着種として存在していることが明らかとなった。

(2) Pt oxide black 上では電解時間の経過と共に表面吸着種の HCOO^- が増大し、それに伴いメタノールが増加した。一方、Pt black 上では CO が時間経過と共に増加し、それに伴いメタノールが増加した。以上より Pt 酸化物上では HCOO^- が、Pt 上では CO が CO_2 電解還元反応の中間体として存在することが明らかとなった。

(3) Pt 酸化物の表面には CO_2 の O 部分が吸着し、 CO_2 還元反応が進行することが示唆された。一方、Pt では CO_2 の C 部分が吸着し、反応が進行すると考えられる。Pt 上に強く吸着した CO が後続反応を阻害するのに対し、Pt 酸化物上の吸着中間体の吸着力は弱く、 CO_2 電解還元が速やかに進行すると判断された。

参考文献

1. D.S. Bulgarevich, Y. Horikawa, T. Sako, *J. Supercrit. Fluids* 46 (2008) 206.
2. V. Ločař, *Appl. Catal., A* 309 (2006) 33.
3. J. Stangret, E.K. Piotrowicz, K. Laskowska, *Vib. Spectrosc.* 44 (2007) 324.
4. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *A* 295 (2005) 126.
5. C. Tao, W. Guopeng, F. Zhaochi, H. Gengshen, S. Weiguang, Y. Pinliang, L. Can, *Chin. J. Catal.* 29(2) (2008) 105.
6. A. Holmgren, B. Andersson, D. Duprez, *Appl. Catal., B* 22 (1999) 215.
7. J.M. Léger, S. Rousseau, C. Coutanceau, F. Hahn, C. Lamy, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5118.
8. A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, *J. Catal.* 191 (2000) 30.
9. J. Goscianska, M. Ziolk, E. Gibson, M. Daturi, *Appl. Catal., B* 97 (2010) 49.
10. Z.C. Zhang, X.C. Tian, B.W. Zhang, L. Huang, F.C. Zhu, X.M. Qu, L. Liu, S. Liu, Y.X. Jiang, S.G. Sun, *Nano Energy* 34 (2017) 224.
11. A.L. Cudero, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* 579 (2005) 1.
12. S.S. Kim, K.H. Park, S.C. Hong, *Fuel Process. Technol.* 108 (2013) 47.
13. X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal., B* 56 (2005) 69.
14. H. Iida, A. Igarashi, *Appl. Catal., A* 298 (2006) 152.
15. M. Haneda, T. Watanabe, N. Kamiuchi, M. Ozawa, *Appl. Catal., B* 142–143 (2013) 8.
16. P.O. Graf, D.J.M. de Vlieger, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Catal.* 262 (2009) 181.
17. C.F. Chen, G. King, R.M. Dickerson, P.A. Papin, S. Gupta, W.R.

- Kellogg, G. Wu, *Nano Energy* 13 (2015) 423.
18. T. Ling, D.Y. Yan, Y. Jiao, H. Wang, Y. Zheng, X. Zheng, J. Mao, X.W. Du, Z. Hu, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, 2016. *Nat. Commun.* 7.
19. F. Cheng, T. Zhang, Y. Zhang, J. Du, X. Han, J. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.* 54 (2015) 7201.
20. G. Samjeské, A. Miki, M. Osawa, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15074.
21. Y.X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3680.
22. K. Kunitatsu, H. Hanawa, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* 632 (2009) 109.

第 5 章 Pt および Pt-Cu の CO₂ 電解還元活性の評価

1. 緒言

第 2 章から第 4 章では、(1) Pt 系電極触媒を用いると低過電圧で CO₂ 電解還元反応が進行すること、(2) Pt に比べ Pt 酸化物の CO₂ 電解還元活性がより高いことを明らかにした。また、(3) その原因として、Pt と Pt 酸化物では吸着中間体が異なることを、SEIRAS を用いて解明できた。しかし、実働状態では、比表面積の大きな微粉末触媒を用いることが必要である。また、Pt 酸化物は高い活性を有するが、化学的に不安定であるとされる。そのため、Pt 酸化物に匹敵する CO₂ 電解還元活性を有する Pt-M 系合金触媒 (M: 遷移金属) の開発を行うことにした。本研究で着目した遷移金属 M は Cu である。Cu は以前から CO₂ 電解還元触媒として有用とされている [1-3]。また、酸素還元反応 (ORR) に関しては、Pt-Cu 合金が Pt に比べ高い活性を有しているとの報告 [4-7] があり、CO₂ 電解還元に関しても Pt-Cu 合金は高い触媒活性を発現することが期待できる。

そこで、本章では、スパッタを用いて各種組成 Pt-Cu 合金薄膜を作製し、CO₂ 電解還元活性に及ぼす Cu 合金化の影響を調査した。さらに、液相法を用いて Pt-Cu 微粉末を作製し、CO₂ 電解還元反応の電極触媒としての有用性を検討した。

2. 実験方法

2.1 スパッタによる Pt および Pt-Cu 薄膜の作製

前述の高周波マグネトロンスパッタ装置（旭商会，ATA-210）を用いて，Pt および各種組成 Pt-Cu 薄膜を作製した．製膜方法は第 2 章と同様である．ターゲットには純 Pt（純度 99.99 mass%，直径 75.0 mm，厚さ 0.75 mm）を用い，その上に Cu ピース（純度 99.99 mass%，縦 153.0mm，横 41.2mm）を配置し，出力 100 W でプラズマを発生させ，600 s プレスパッタを実施した．その後，1.2 ks の本スパッタを行ない，基板上に試料薄膜を析出させた．

2. 2 液相法による Pt および Pt-Cu に微粉末の作製

液相法を用いて Pt/C 微粉末および Pt-Cu/C 微粉末を調製した。Pt/C 微粉末の出発材料として、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業，純度 99.9 mass%)とカーボンブラック (VALCAN XC-72R)を用いた。また，Pt-Cu/C 微粉末では， $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業，純度 99.9 mass%)と $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業，純度 99.9 mass%)およびカーボンブラック (VALCAN XC-72R)を用いた。なお，最終生成物の組成が質量比で Pt : Cu = 1 : 1 となるように，試薬を配合した。

液相法にはポリオール法[8,9]を用いており，エチレングリコール(和光純薬工業，純度 99.5 mass%)中に出発材料を投入し，180°Cにしたオイルバス(アズワン，EO-200R)中において，14.4 ks 攪拌した。攪拌には，コーニングホットプレート・スターラー(エルエムエス，PC-420)を用いた。その後，得られた懸濁液をろ過し，加熱した超純水で洗浄した。こうして得られた最終生成物を Pt/C 微粉末あるいは Pt-Cu/C 微粉末と称する。

2.3 Pt および Pt-Cu の表面分析

2.3.1 XRD による化合物相の同定

スパッタで作製した Pt 薄膜および Pt-Cu 薄膜の化合物相を，X 線回析装置 (JEOL, JDX3530) を用いて分析した．測定条件は第 2 章と同じである．

2.3.2 XPS による化学結合状態の分析

スパッタにより作製した Pt 薄膜および Pt-Cu 薄膜の化学結合状態を X 線光電子分光装置 (KRATOSANALYTICAL, AXIS-ULTRA) により分析した．測定条件は第 2 章と同じである．

2.3.3 TEM による結晶組織の分析

Pt/C および Pt-Cu/C 微粒子の粒径およびカーボン担体上の分布状態を調査するために，透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL, JEM-2100F) による分析を行った．観察試料には，微粒子をエタノール中に分散させ，マイクログリッド (応研商事株式会社, NP-C15) 上に滴下したものをを用い，得られた TEM 観察像から微粉末の粒径や分布状態を調査した．この際の加速電圧は 200 kV とした．また，走査型透過顕微鏡 (STEM) およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により得られた STEM 像および元素マッピングから，Pt および Cu の元素分布を調査した．

2.4 Pt および Pt-Cu の CO₂ 電解還元活性の評価

2.4.1 電気化学測定システム

Pt および Pt-Cu の CO₂ 電解還元活性の評価には、前述の電気化学測定システムを用いた。すなわち、Pt または Pt-Cu 薄膜を析出させた直径 $\phi 5.0$ mm の Ti 棒を回転ディスク電極（反応面積： 0.196 cm^2 ）にはめ込み、これを電極回転システム（北斗電工，HR-502）の作用極に取り付けた。対極には Pt black スパイラル、参照極には Ag/AgCl (3.33 kmol m^{-3} KCl) 電極を用いた。測定溶液には、特級試薬（和光純薬，純度 60 mass%）から調製した 0.1 kmol m^{-3} HClO₄ 水溶液を用いた。電気化学測定前に、純 Ar ガスを流量 150 ml min^{-1} で 1.8 ks 導入することで、溶液中の溶存酸素を除去した。その後、純 CO₂ ガスを 150 ml min^{-1} で 1.8 ks 導入することで、CO₂ 飽和溶液とした。

2.4.2 サイクリックボルタンメトリーによる CO₂ 電解還元活性の評価

Pt 薄膜あるいは Pt-Cu 薄膜の CO₂ 電解還元活性特性を、サイクリックボルタンメトリーによって評価した。初めに、自然浸漬電位を 60 s 測定した。その後、電極電位を 0.05 V vs. SHE から 1.2 V vs. SHE まで貴方向に掃引した後、折り返し 0.05 V vs. SHE まで掃引して反応電流を計測した。これを 5 サイクル繰り返し、波形が安定した 5 サイクル目の結果を比較した。なお、電極電位の掃引速度は 10 mV s^{-1} とし、溶液温度は温度調節器（山武ハネウエル，SA90）を用いて一定に保持した。

2.4.3 定電位保持による CO₂ 電解還元活性の評価

Pt 薄膜あるいは Pt-Cu 薄膜の CO₂ 電解還元活性を、電位を一定に保持した後の CO₂ 電解還元生成物の酸化電気量から評価した。純 CO₂ ガスを 150 ml min^{-1} で 1.8 ks 導入することで、CO₂ 飽和溶液とした。ポテンショガルバナスタット（北斗電工，HZ-5000）を用いて、電極電位を 0.05 V vs. SHE に 900 s 保持することで、CO₂ 電解還元反応を進行させた。その後、アノード分

極測定，すなわち， $0.4 \sim 1.2 \text{ V vs. SHE}$ の範囲で電位を貴な方向に 10 mV s^{-1} で掃引し，反応電流の計測した．溶液温度は 298K に保持した．

2.4.4 CO ストリッピングボルタンメトリー

Pt あるいは Pt-Cu 微粉末の CO 被覆率を，CO ストリッピングボルタンメトリーによって計測した．作用極には前述の回転ディスク電極を使用した．対極には Pt スパイラルを，参照極には Ag/AgCl 電極を用いた．測定溶液は $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ HClO}_4$ 水溶液である．測定前，この溶液に純 Ar ガス(ジャパンファインプロダクツ，純度 $99.9995 \text{ vol.}\%$)を 150 ml min^{-1} で 1.8 ks 導入し，溶液中の溶存酸素を除去した．

CO 吸着は，ガラスセル内に Ar+1000ppmCO 混合ガスを導入して行った．Ar+1000ppmCO 混合ガスを 5.4 ks 導入し，ポテンショガルバナスタットを用いて，ディスク電極に 0.05 V vs. NHE の電位をかけながらディスク電極の Pt あるいは Pt-Cu 微粉末表面上に CO を吸着させた．その後，CO ストリッピングボルタンメトリーを開始した．CO ストリッピングボルタンメトリーでは，ポテンショガルバナスタットを用い，初めに自然浸漬電位を 60 s 測定した．その後，電極電位を 0.05 V vs. NHE から 1.2 V vs. NHE まで貴方向に掃引した後，折り返し 0.05 V vs. NHE まで掃引して，反応電流を計測した．これを 2 サイクル繰り返した．得られた 1 サイクルと 2 サイクルの反応電流の差分から CO 被覆率を計算し，CO の吸着力の違いから CO 耐性を評価した．なお，電極電位の掃引速度は 10 mV s^{-1} とした．

2.5 サイクリックボルタンメトリーによる活性表面積の測定

Pt 薄膜あるいは Pt-Cu 薄膜の活性表面積を，Ar 飽和溶液中のサイクリックボルタンメトリーによって算出した．初めに，自然浸漬電位を 60 s 測定し，ポテンショガルバナスタット（北斗電工，HZ-5000）を用いて，電極電位を 0.05 V vs. SHE から 1.2 V vs. SHE まで貴方向に掃引した後，折り返し 0.05 V vs. SHE まで掃引した際の反応電流を計測した．これを 5 サイクル行った．5 サイクル目において波形が両試料で安定したため，水素脱着の電気量から活性表面積を計算した．なお，電極電位の掃引速度は 10 mV s^{-1} であり，溶液温度は 298 K とした．

2.6 赤外分光法による CO₂ 電解還元反応のその場測定

2.6.1 赤外分光測定用電極の作製

その場赤外分光測定では，無電解メッキによって Au 薄膜を析出させた Si プリズムを使用した．この Au 薄膜をサイクリックボルタンメトリーによって清浄化した後，液相法で作製した Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末から調製した触媒インクを滴下して試料電極とした．無電解メッキによる Si プリズム上への Au 薄膜の作製，Au 薄膜の清浄化ならびに触媒の担持方法は，第 3 章に記載した．

2.6.2 その場赤外分光測定

液相法で作製した Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末 (Pt-65.2 at.% Cu/C) を担持した Si プリズム上の Au 薄膜を試料電極として，CO₂ 電解還元反応のその場赤外分光測定を実施した．すなわち，電解液を CO₂ 飽和溶液とした後，1206 mV vs. SHE で IR 測定を行い，このスペクトルを基準とした．その後，試料電位を 50 mV vs. SHE に保持して，3 min 毎に IR 測定を行い，電極表面上に吸着中間体をその場解析した．その場赤外分光法の詳細は，第 3 章に記載した．

3. Pt 薄膜および Pt-Cu 薄膜の化合物相

図 5-3-1 には, Pt 薄膜および Pt-Cu 薄膜の XRD パターンを示す. 基板に由来する Ti のピークがすべての試料薄膜において観測された. Pt 薄膜では, Pt(111)面に起因する $2\theta = 40^\circ$ 付近に明瞭な回折ピークが現われた. また, Pt(200), Pt(220), Pt(311)および Pt(222)面からの回折ピークが, それぞれ $2\theta = 47^\circ, 68^\circ, 83^\circ, 87^\circ$ 付近に確認された. そのため, 立方晶の Pt(No. 04-0802)と同定できた. 一方, Pt-Cu 薄膜では, Pt 以外の回折ピークは認められないが, Cu 含有率が高くなるに従い $2\theta = 40^\circ$ 付近の回折ピークが高角度側にシフトすることが示された. これは Cu の合金化による薄膜の結晶構造の変化を反映していると推定できる. そこで, Pt-Cu 薄膜が合金化されているか確認するため, 次式を用いて格子定数 a を計算した.

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (5-3-1)$$

図 5-3-2 には, Pt-Cu 薄膜の Cu 含有率と格子定数 a の関係を示す. ここで, Pt-Cu 薄膜の Cu 含有率は WDS を備えた EPMA によって分析した値である. 図中には, ASTM カードに報告されている純 Pt ならびに純 Cu の格子定数 a も併記した. バラツキはあるが, Cu 含有率と格子定数 a のデータは純 Pt ならびに純 Cu の格子定数 a を結ぶ直線の近傍に存在し, Vegard 則が成立することが分かる. そのため, スパッタで作製した Pt-Cu 薄膜は合金化されていると判断できる.

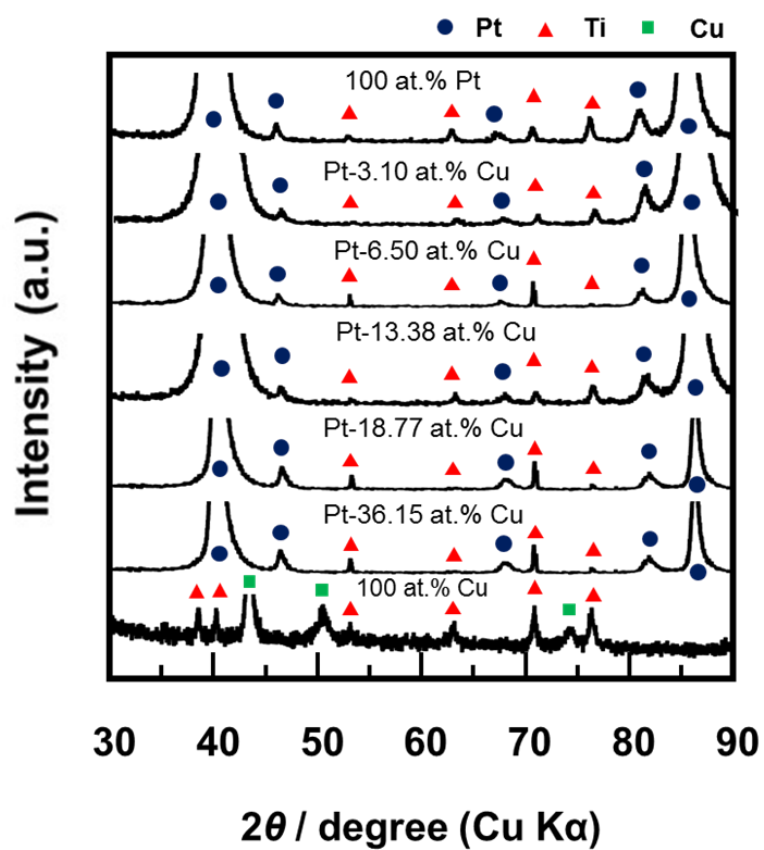


Fig. 5-3-1 XRD patterns of Pt and Pt-Cu thin films with various Cu content.

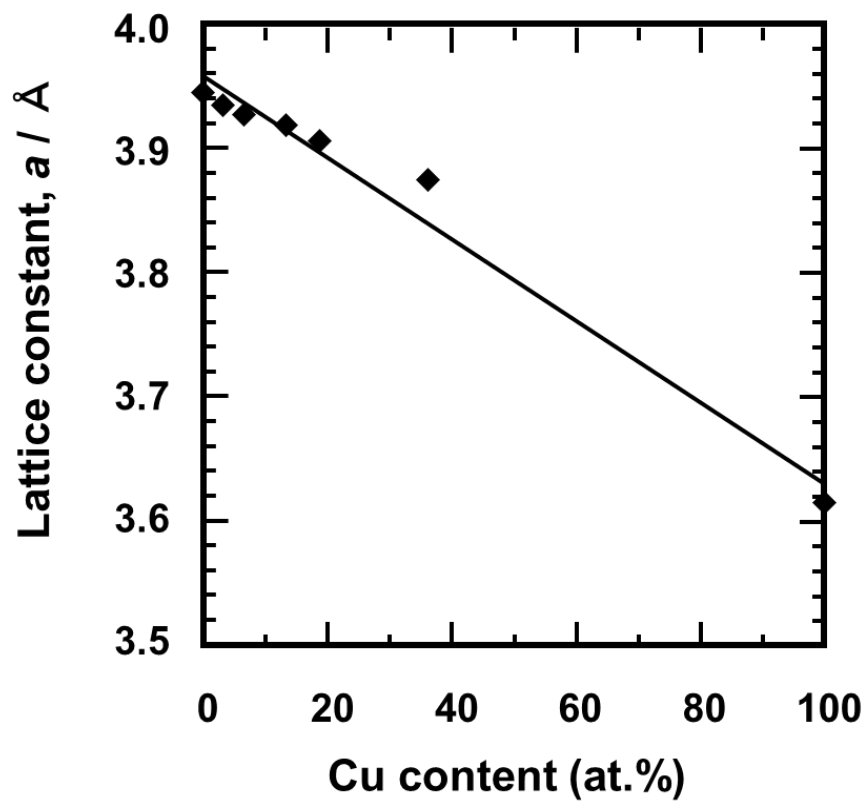


Fig. 5-3-2 Relationship between lattice constant and Cu content of Pt-Cu thin films.

4. Pt 薄膜および Pt-Cu 薄膜の CO₂ 電解還元活性

図 5-4-1 には，CO₂ 飽和溶液および Ar 飽和溶液における Pt 薄膜のサイクリックボルタモグラムを示す．CO₂ の有無による波形の違いは 2 つ確認できる．1 つは，CO₂ 飽和溶液中では 0.6 ~ 0.8 V vs. SHE にアノードピークが存在すること，もう 1 つは 0.05 ~ 0.3 V vs. SHE の水素脱着に起因するピークが，Ar 飽和溶液中に比べて CO₂ 飽和溶液中の方が小さいことである．後者からは，水素脱着量，すなわち触媒表面に水素が吸着している量が，CO₂ 飽和溶液では Ar 飽和溶液に比べ少ないと判断できる．このことは，本来水素が吸着する部分に CO₂ が吸着することを示唆している．CO₂ の還元反応は，吸着 CO₂ が，隣接する吸着サイトに存在する吸着 H と反応して進行すると考えられる．また，0.6 ~ 0.8 V vs. SHE のアノードピークは CO₂ の還元生成物の再酸化による考えられる．

CO₂ の還元生成物は CO, CH₄, C₂H₄, CH₃OH, C₂H₅OH, HCOOH など様々である．しかし，試験は 0.1 kmol m⁻³ HClO₄ 水溶液内で行っており，常に CO₂ をバブリングしている状態である．そのため，揮発性物質が生成していたとしても触媒表面に強力に吸着していなければ，反応電流として検知する前に大気中へ放出される可能性が高い．よって，電気化学測定において酸化電流として観測された CO₂ 還元生成物は，液体として 0.1 kmol m⁻³ HClO₄ 内に存在しているか，または触媒表面に吸着していると考えられる．また，酸化電位の範囲から CH₃OH, C₂H₅OH, HCOOH が還元生成物である可能性が高い．さらに，CO は Pt 触媒表面に強く吸着するため，CO が還元生成物である可能性も考えられる．

図 5-4-2 には CO₂ 飽和溶液および Ar 飽和溶液における Pt-6.5 at.%Cu 薄膜のサイクリックボルタモグラムを示す．いずれの溶液中においても，Pt 薄膜と同様の結果が得られた．したがって，Pt 薄膜と同様に，Pt-Cu 薄膜においても CO₂ 飽和溶液中では CO₂ の還元反応が起こっていると判断できる．

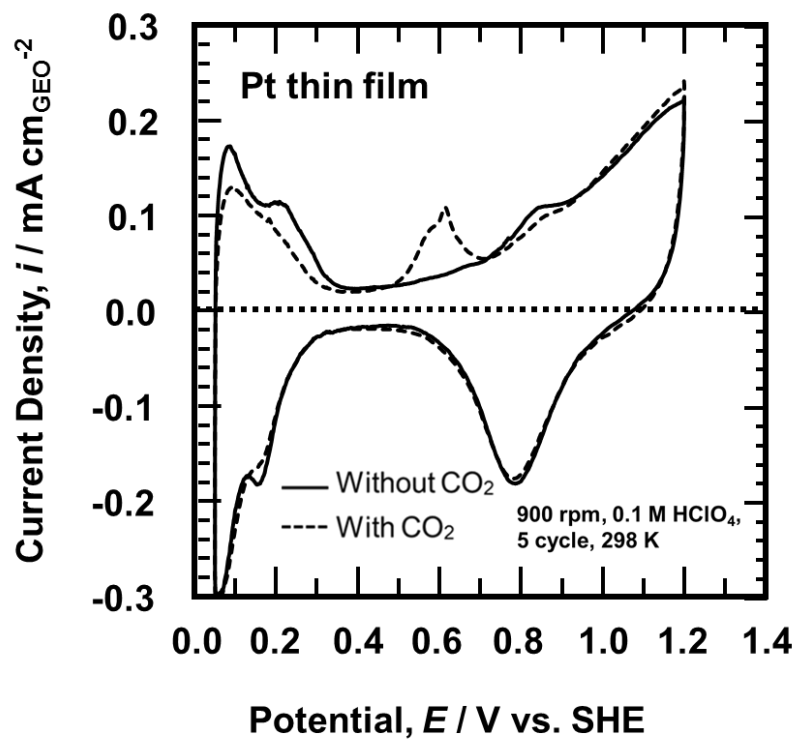


Fig. 5-4-1 Cyclic voltammogram of Pt thin film in Ar-deaerated (solid line) and CO₂-saturated (dotted line) electrolytic solution.

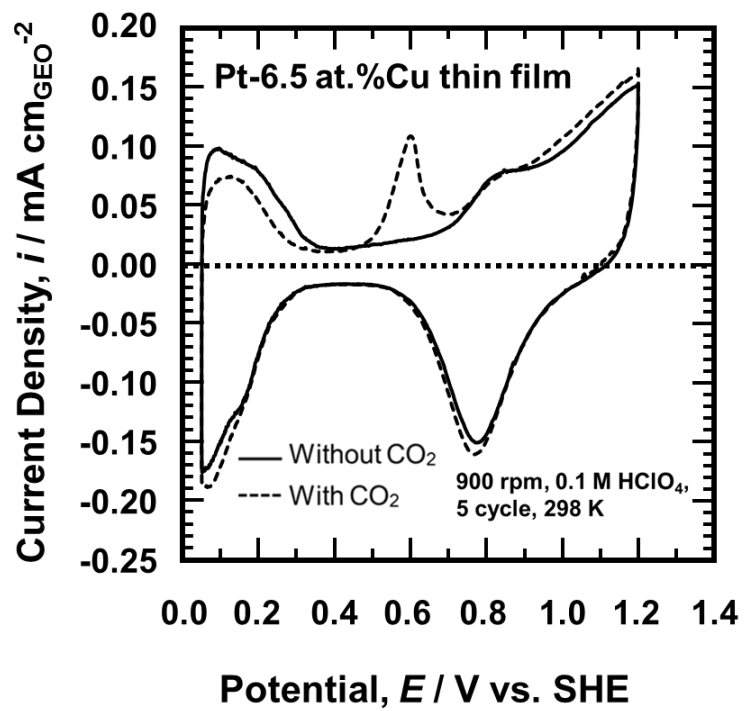


Fig. 5-4-2 Cyclic voltammogram of Pt-6.5at.% Cu thin film in Ar-deaerated (solid line) and CO_2 -saturated (dotted line) electrolytic solution.

5. Pt-Cu 薄膜の CO₂ 電解還元活性に及ぼす Cu 含有量の影響

5.1 定電位保持による Pt および Pt-Cu 薄膜の CO₂ 電解還元活性

図 5-5-1 には, 0.05 V vs. SHE に保持後の Pt 薄膜のアノード分極曲線を示す. すなわち, CO₂ 飽和溶液においてサイクリックボルタメトリーを行った Pt 薄膜を, 0.05 V vs. SHE で 900 s 保持した後, アノード分極測定を 2 回行った. 1 回目のアノード分極曲線では 0.6~0.8 V vs. SHE に酸化ピークが観測された. この酸化ピークは, CO₂ 電解還元反応によって生成した CH₃OH などを含む還元生成物の酸化電流である. 一方, 2 回目のアノード分極曲線では, 同じ電位範囲において酸化ピークは観測されなかった. これは, 1 回目のアノード分極測定によって生成した還元生成物がすべて酸化したためと考えられる. そのため, 1 回目のアノード分極曲線の酸化電流ピークを CO₂ 電解還元生成物の再酸化電気量と解釈し, これを CO₂ 電解還元活性として評価することにした.

図 5-5-2 には 0.05 V vs. SHE で 900 s 保持後の Pt-6.5%Cu 薄膜のアノード分極曲線を示す. 1 回目のアノード分極曲線では 0.6~0.8 V vs SHE に酸化ピークが観測され, 2 回目のアノード分極測定では酸化ピークは見られない. このことから Pt-6.5 at.%Cu 薄膜上でも CO₂ 電解還元反応が起こっていると判断できる. さらに, 他の組成の Pt-Cu 薄膜においても, 0.05 V vs. SHE で 900 s に保持した後のアノード分極曲線で同様の波形が認められた. そのため, Pt-Cu 薄膜においては CO₂ 電解還元反応が生起すると判断できた.

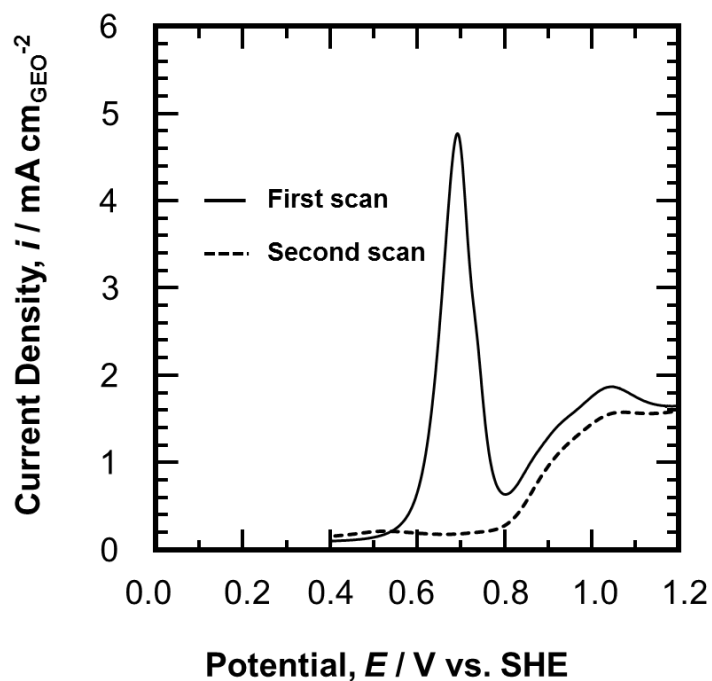


Fig. 5-5-1 Anodic polarization curves of Pt thin film after CO_2 reduction at 0.05 V vs. SHE (900 rpm, CO_2 -saturated 0.1 M HClO_4 , 298 K).

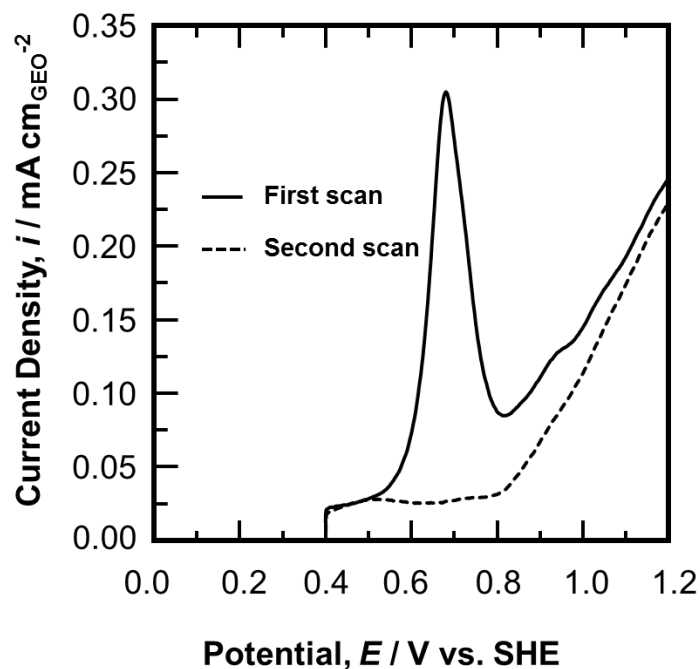


Fig. 5-5-2 Anodic polarization curves of Pt-6.5at.% Cu thin film after CO_2 reduction at 0.05 V vs. SHE (900 rpm, CO_2 -saturated 0.1 M HClO_4 , 298 K).

5.2 単位活性面積当たりの CO₂ 電解還元活性

図 5-5-3 には Pt 薄膜および Pt-6.5 at.%Cu 薄膜の単位面積当たりの CO₂ 電解還元活性を示す。この値は、図 5-5-1 および図 5-5-2 の CO₂ 電解還元活性を、図 5-4-1 および 5-4-2 に示す Ar 飽和溶液中でのサイクリックボルタモグラムを基にして算出した活性表面積で割ったものである。この値から同じ面積、すなわち同一活性サイトあたりの CO₂ 電解還元活性が比較できる。Pt 薄膜では 0.170 mC cm⁻² であるが、Pt-6.5 at.%Cu 薄膜では 0.253 mC cm⁻² となり、Pt 酸化物の CO₂ 電解還元活性が 1.5 倍ほど高い値となった。すなわち、活性サイトあたりで比較しても、Pt-6.5 at.%Cu 薄膜の方が Pt 薄膜よりも CO₂ 還元活性に優れていることが示された。

図 5-5-4 には Pt-Cu 薄膜電極の Cu 含有量と CO₂ 電解還元活性の関係を示す。横軸には Cu 含有量、縦軸には単位活性面積当たりの CO₂ 還元生成物の再酸化電気量を示す。Cu の含有量が増加すると、6.5 at.%までは CO₂ 電解還元活性が向上していることがわかる。Cu 含有量がさらに増加すると CO₂ 電解還元活性は低下する傾向を示すが、純 Pt に比較すると高い活性を維持している。そのため、Pt に Cu を合金化することで、CO₂ 電解還元活性は改善できると言える。

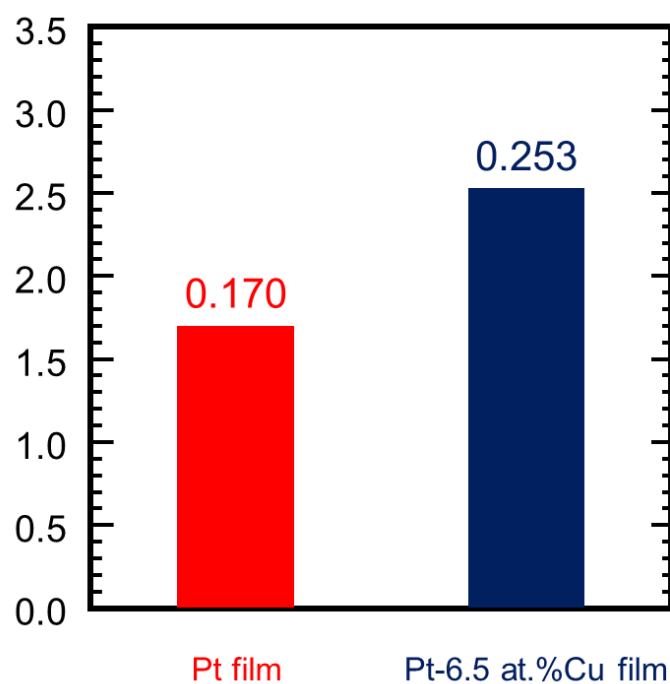


Fig. 5-5-3 CO₂ electroreduction activities per active surface area of Pt and P-6.5at.% Cu thin films. (900 rpm, CO₂-saturated 0.1 M HClO₄, 298 K).

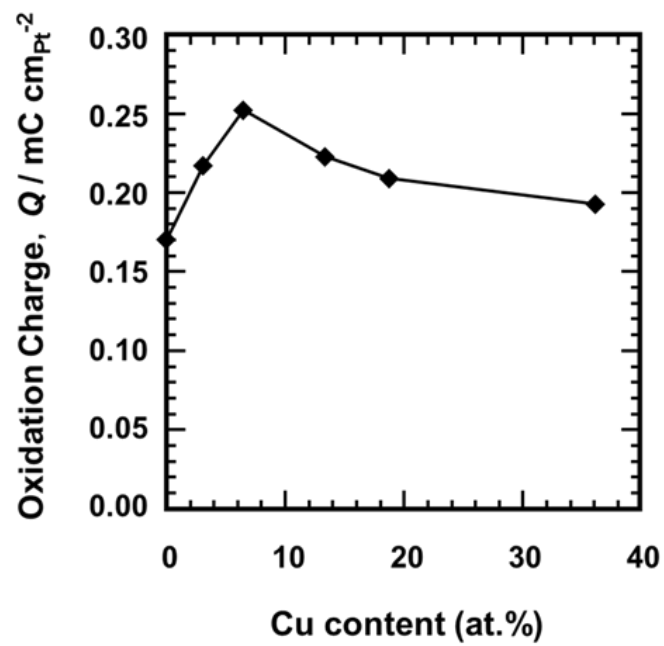


Fig. 5-5-4 Relationship between CO_2 electroreduction activities per active surface area and Cu content of Pt and Pt-Cu thin films. (900 rpm, CO_2 -saturated 0.1 M HClO_4 , 298 K).

6. Pt および Pt/C 微粉末の特徴

6.1 Pt および Pt/C 微粉末の化合物相

図 5-6-1 には, Pt/C, Pt-Cu/C, Cu/C 微粉末の XRD パターンを示す. すべての試料において, 担体カーボンからの回折ピークが見られる. Pt/C 微粉末においては $2\theta = 40^\circ$ 付近に Pt(111)面からの明瞭な回折ピークが現われた. また, Pt(200), Pt(220), Pt(311)および Pt(222)面の回折ピークがそれぞれ $2\theta = 47^\circ, 68^\circ, 83^\circ, 87^\circ$ 付近に確認された. これは立方晶の Pt (No. 04-0802) に起因する回折ピークである. 一方, Pt-Cu/C 微粉末では Pt/C 微粉末と同様に, $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 68^\circ, 83^\circ, 87^\circ$ 付近に Pt(111), Pt(200), Pt(220), Pt(311)および Pt(222)面の回折ピークが認められた. また, Cu/C 微粉末で見られる Cu に起因するピークも確認された. そのため, Pt-Cu/C 微粉末では Pt と Cu が存在することが分かった.

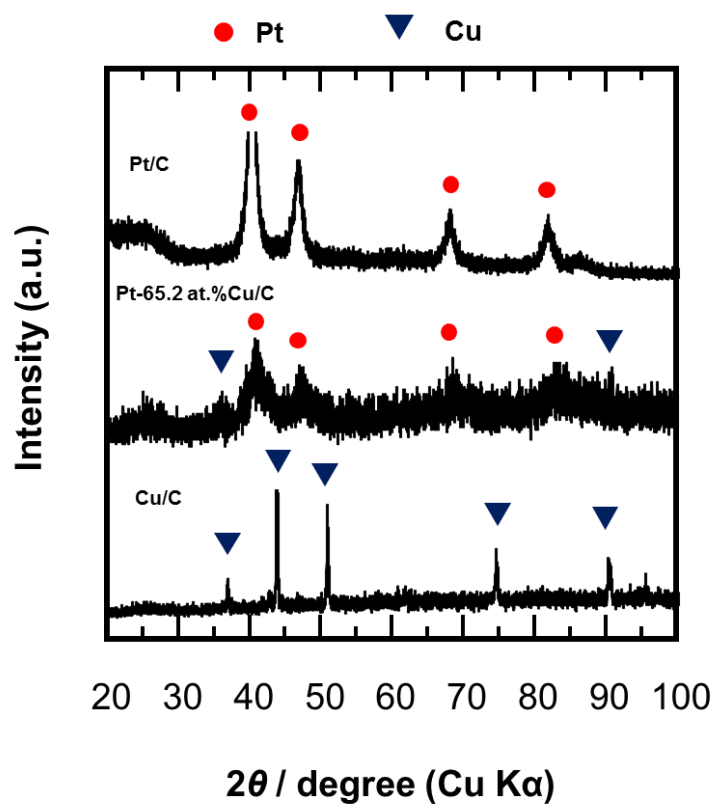


Fig. 5-6-1 XRD patterns of Pt/C, Pt-65.2 at.% Cu/C and Cu/C.

6.2 Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末の化学結合状態

図 5-6-2 には Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末の Pt4f および Cu2p 準位の光電子スペクトルを示す。Pt4f 準位を見ると、Pt/C と Pt-Cu/C は酷似した波形を示していることがわかる。一方で Cu2p 準位を見ると、Pt/C ではピークが確認できないのに対し、Pt-Cu/C は Cu および CuO に起因するピークが確認できた。

図 5-6-3 には Pt-52.8 at.%Cu 薄膜の Pt4f と Cu2p 準位の光電子スペクトルを示す。Cu2p 準位の光電子スペクトルに着目すると、Pt-Cu/C 微粉末は Pt-Cu 薄膜と同様の波形を示すことがわかる。前述のように Pt-Cu 薄膜では Vegard 則が成立し、Pt と Cu は合金化していることが確認されている。そのため、液相法で調製した Pt-Cu/C 微粉末においても Pt と Cu が合金化していると推察できる。

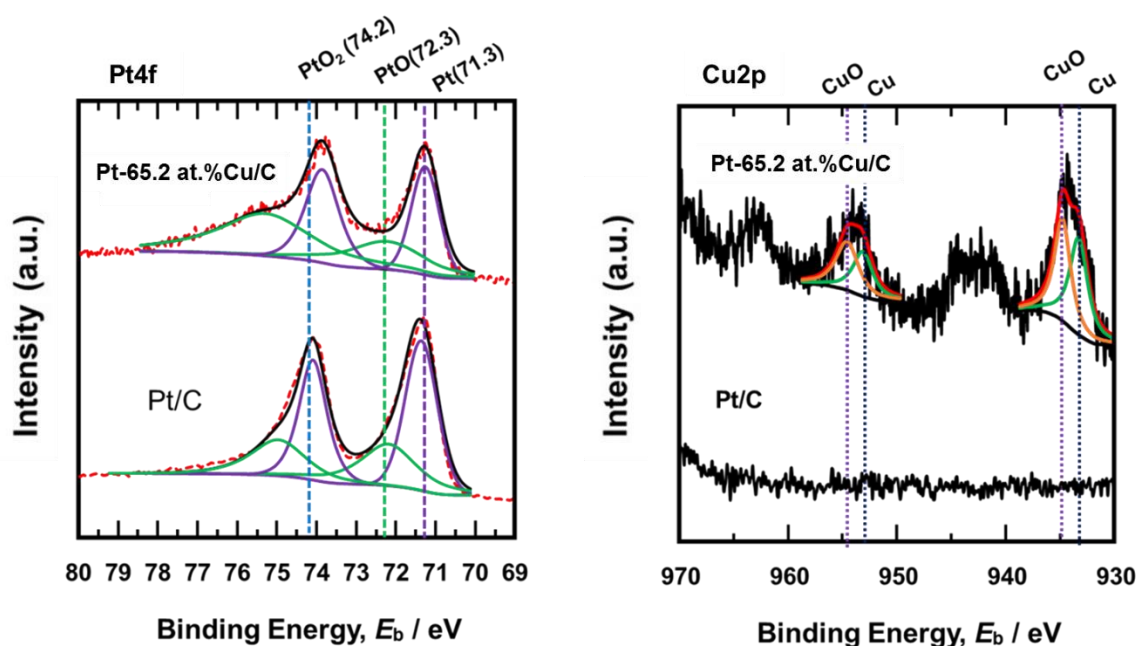


Fig. 5-6-2 X-ray photoelectron spectra of (a) Pt4f level and (b) Cu2p level on the Pt/C and Pt-65.2at.% Cu/C.

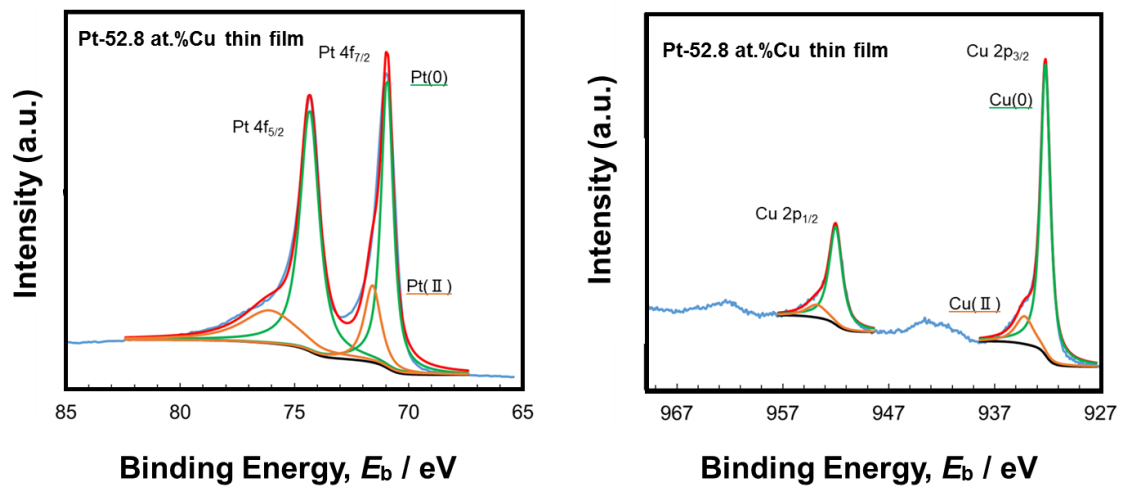


Fig. 5-6-3 X-ray photoelectron spectra of (a) Pt4f level and (b) Cu2p level on the Pt-52.8 at.%Cu thin film.

6.3 Pt/C および Pt-Cu /C 微粉末の結晶組織

図 5-6-4 に Pt/C 微粉末および 300°C で水素還元した Pt-65.2 at.%Cu/C 微粉末の TEM 観察像を示す。撮影した TEM 画像において、黒色で示される部分が Pt あるいは Pt-Cu 微粉末であり、それらがグレーで示されるカーボン上に担持されている様子が確認できる。さらに、倍率 300000 倍で撮影した TEM 画像より、Pt 微粉末の粒径は約 5 nm であるのに対し、Pt-Cu 微粉末の粒径は約 5~10 nm であることが確認された。

図 5-6-5 に 300°C で水素還元した Pt-65.2 at.%Cu/C 微粉末の STEM 像および元素マッピングを示す。STEM 像と元素マッピングを比較することにより、Pt と Cu が同じ位置に存在することが確認できた。そのため、液相法で作製した微粉末においても、Pt と Cu が合金化していると判断された。

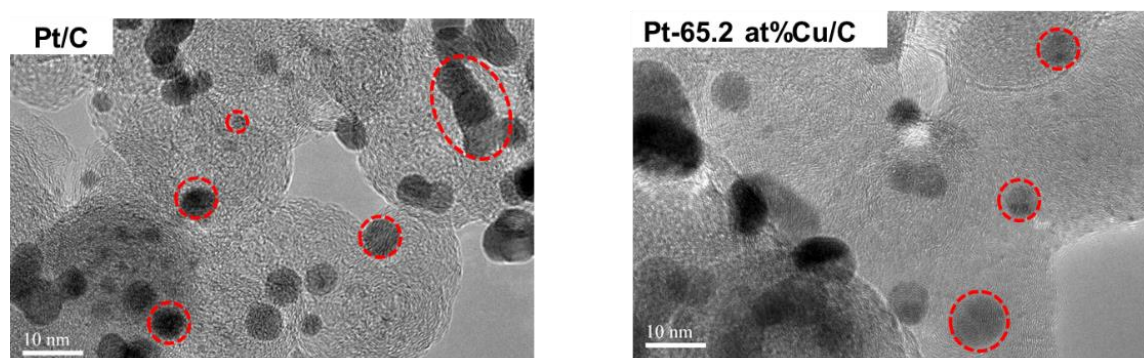


Fig. 5-6-4 TEM images of Pt/C and Pt-65.2 at.% Cu/C reduced at 300°C in 5% H₂/Ar atmosphere.

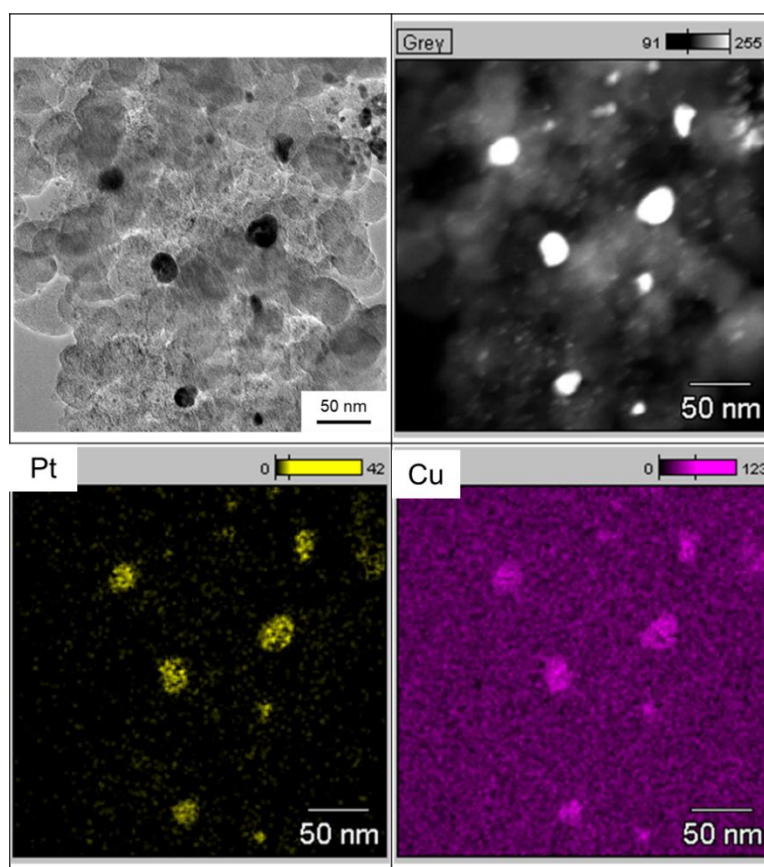


Fig. 5-6-5 STEM image and characteristic X-ray maps of Pt-65.2 at.% Cu/C reduced at 300°C in 5% H₂/Ar atmosphere.

7. Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末の CO₂ 電解還元活性

図 5-7-1 には CO₂ 飽和溶液および Ar 飽和溶液における Pt/C 微粉末および Pt-65.2at.%Cu/C 微粉末のサイクリックボルタモグラムを示す。いずれの微粉末触媒においても CO₂ の還元反応が起こっていることが確認できる。そのため、0.6～0.8 V vs. SHE におけるアノードピークの電気量から CO₂ 還元活性を評価することにした。

図 5-7-2 には Pt/C および Pt-65.2 at.%Cu/C 微粉末の単位活性面積当たりの CO₂ 電解還元活性を示す。Pt と Pt-6.5 at.%Cu 微粉末を比較すると、CO₂ 電解還元活性は Pt 酸化物の方が 1.5 倍ほど高い値となった。すなわち、活性サイトあたりでも Pt-65.2 at.%Cu の方が Pt よりも CO₂ 還元活性に優れていることを意味する。この傾向は Pt-Cu 薄膜の測定結果と同様であり、実操業を想定して作製した微粉末触媒においても Pt-Cu 合金の優位性を確認できた。この要因としては CO₂ 電解還元反応の中間体の吸着力が要因であると思われる。そのため、SEIRAS を用いて CO₂ 電解還元反応時の表面吸着種を観察することにした。

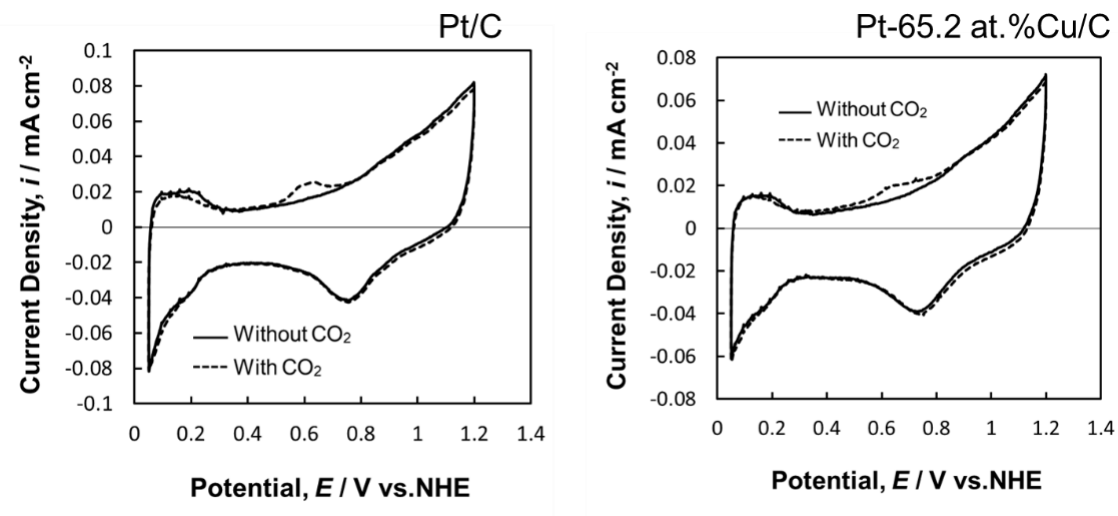


Fig. 5-7-1 Cyclic voltammograms of Pt/C and Pt-65.2 at.% Cu/C in CO₂-saturated electrolytic solution (900 rpm, 0.1 M HClO₄, 5 cycle, 298 K).

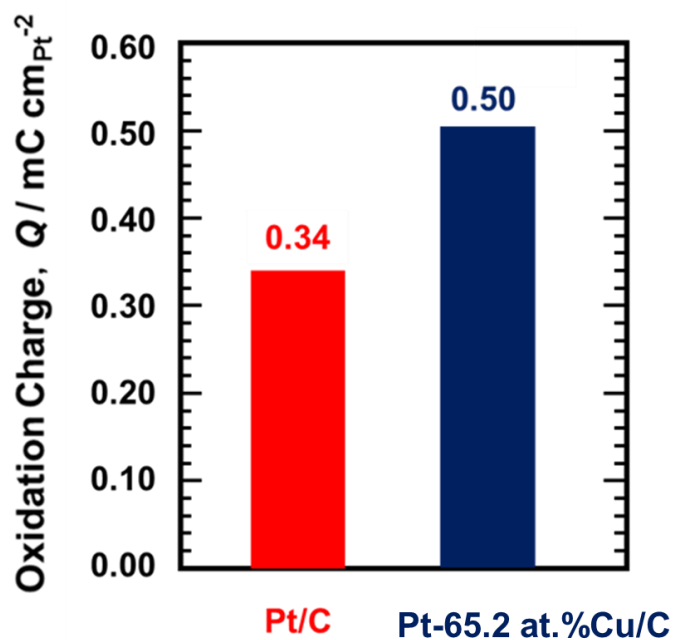


Fig. 5-7-2 CO₂ electroreduction activities per active surface area of Pt/C and Pt/C and Pt-65.2 at.% Cu/C. (900 rpm, CO₂-saturated 0.1 M HClO₄, 298 K).

8. Pt および Pt-Cu 微粉末における CO₂ 電解還元反応の相違

図 5-8-1 に, CO₂ 飽和溶液中で Pt-65.2 at.% Cu/C 微粉末を 0.05 V vs. RHE に保持した際の IR スペクトルの経時変化を示す. このデータは第 3 章でも示したが, 基準として CO₂ 電解還元が生起しない 1.2 V vs. RHE のスペクトルを採用した. 1100 cm⁻¹ の振動は CH₃OH[10-13], 1300 cm⁻¹ の振動は HCOO⁻[14-19], そして 2000 cm⁻¹ の振動は Linear-CO[20-25]に起因すると考えられる. 時間経過と共に Linear-CO および CH₃OH タノールの振動の増大が確認できた. これは表面に吸着している Linear-CO およびメタノールの量が増えていることを示す. 一方, HCOO⁻に関しては, ピークこそ見られるものの増加量は CO 等と比べ低いものとなった. Linear-CO に関しては 180 s の時点からピークの増大が確認できる. 生成物とされるメタノールは 180 s の時点でピークは見られるものの, Linear-CO 比べ強度は低い結果となった.

図 5-9-2 には Pt-65.2 at.% Cu/C 微粉末を電極触媒とした際の CO₂ 電解還元反応における Linear-CO, HCOO⁻, メタノール吸着種のバンド面積の経時変化を示す. Pt-65.2 at.% Cu/C 微粉末では Linear-CO のバンド面積が増大するにつれ最終生成物である CH₃OH のバンド面積の増大が確認できる. HCOO⁻は表面に吸着種として存在は見受けられるが増加は見られない. ここから Pt-65.2 at.% Cu/C 微粉末上では CO₂ 電解還元時, CO₂ が Linear-CO となって吸着し, CH₃OH へ反応して行くことが見て取れる. これは, Pt-Cu 合金の表面状態が Pt 酸化物よりも Pt に近いと考えられる.

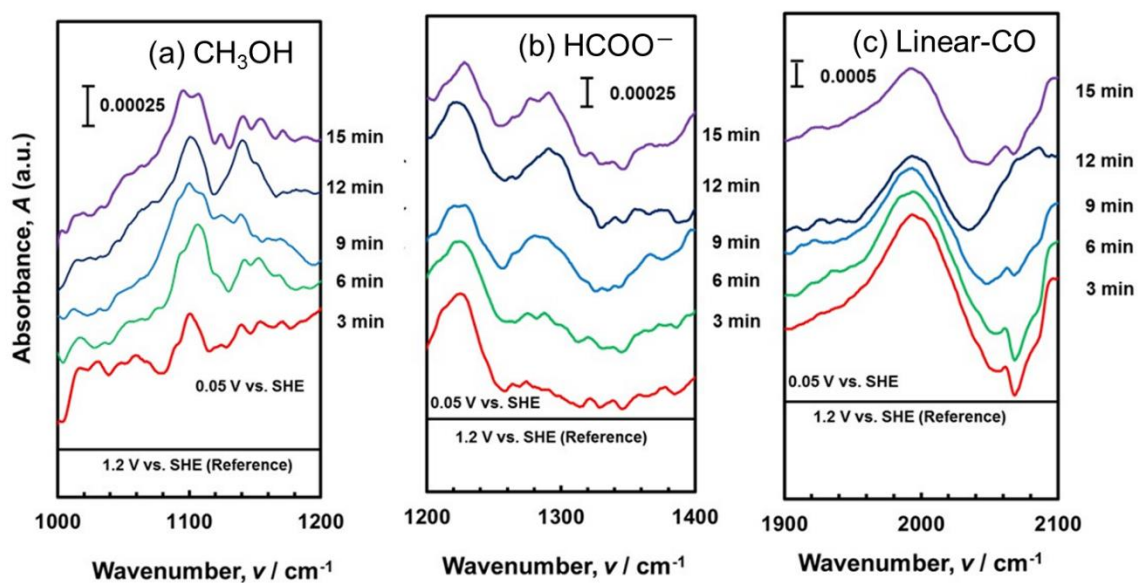


Fig. 5-8-1 Time-resolved IR spectra of adsorbed methanol(a), HCOO^- (b), and Linear-CO(c) during CO_2 electroreduction on Pt-65.2 at.% Cu/C (0.1 M HClO_4 , 0.05 V vs. RHE).

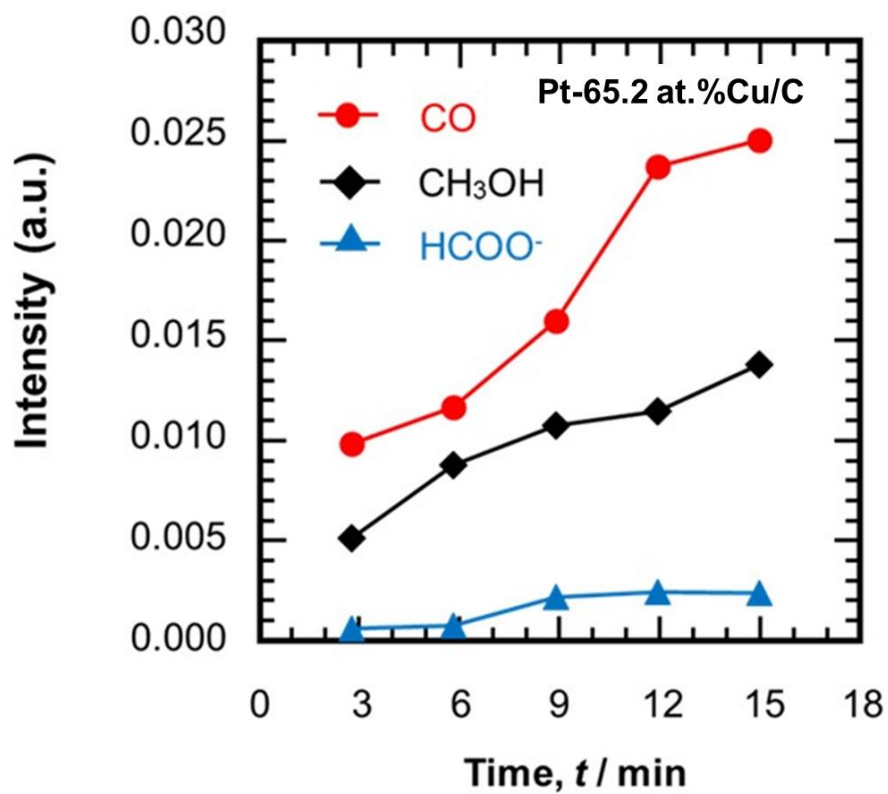


Fig. 5-8-2 Relationship between the intensity of adsorbed linear-CO, HCOO⁻, and methanol during the CO₂ electroreduction reaction on Pt-65.2 at.% Cu/C with time.

9. Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末の CO₂ 電解還元活性に及ぼす CO 吸着の影響

SEIRAS を用いて CO₂ 電解還元反応時の表面吸着種をその場測定した結果, Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末の CO₂ 還元反応過程ではいずれも吸着中間体として CO を生成することが判明した。そこで, Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末の CO 吸着力を CO ストリッピングによって調査することにした。

図 5-9-1 には Pt-Cu/C 微粉末における CO ストリッピングボルタモグラムを示す。ここでは, 1 回目のボルタモグラムの水素吸着領域 $S_{H(\text{First cycle})}$ と 2 回目のボルタモグラムの水素吸着領域 $S_{H(\text{Second cycle})}$ から CO のみの吸着領域 S_{CO} を式(5-9-1)から算出した。その後式(5-9-2)より S_{CO} と $S_{H(\text{Second cycle})}$ の比から CO 被覆率を求めた。

$$S_{CO} = S_{H(\text{Second cycle})} - S_{H(\text{First cycle})} \quad (5-9-1)$$

$$\text{CO surface coverage} = \frac{S_{CO}}{S_{H(\text{Second cycle})}} \quad (5-9-2)$$

図 5-9-2 には, Pt/C と Pt-65.2 at.% Cu/C 微粉末の CO 被覆率と CO₂ 電解還元活性を比較して示す。Pt/C 微粉末の CO 被覆率は 0.99 であり, 活性表面のほぼすべてが CO によって覆われている。これに対して, Pt-65.2 at.% Cu/C 微粉末のそれは 0.49 と Pt/C 微粉末の半分程度となり, CO 吸着力が格段に低下していることがうかがえる。CO が Pt 表面に強力に吸着して場合, 後続反応が阻害され, 反応の進行は困難になる。そのため, Pt/C 微粉末の CO₂ 電解還元活性は 0.34 mC cm⁻² に止まったと考えられる。一方, Pt-65.2 at.% Cu/C 微粉末の CO 吸着力は弱く, CO 被毒が起きにくいため CO₂ 電解還元活性が 0.50 mC cm⁻² に上昇したと解釈される。

Pt と Cu を合金化させることで活性向上した要因としては,

Cu と合金化したことで Pt の電子状態が変化したことが考えられる。Pt 上に CO が強く吸着する要因として Pt と CO の電子が強く引き合うことが原因であるとされている。また、合金化によって Pt の電子が合金金属に移動する可能性があることが知られている。さらに、エタノールやメタノールの酸化反応では、Pt を合金化することでより酸化反応が進行することが明らかとなっている [26-28]。しかも、その原因として Pt 上に吸着する CO の吸着力が低下したことが挙げられている。本章においても、CO₂ 電解還元反応の中間体として CO が確認されており、Cu が Pt の電子状態を変化させ、反応中間体の CO の吸着力を弱めたために、CO₂ 電解還元活性が向上したと考えられる。

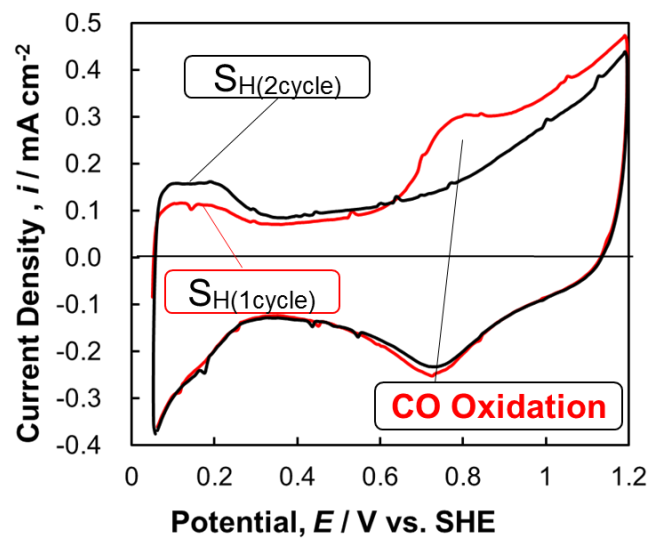


Fig. 5-9-1 CO stripping voltammogram of Pt-65.2 at.% Cu/C.

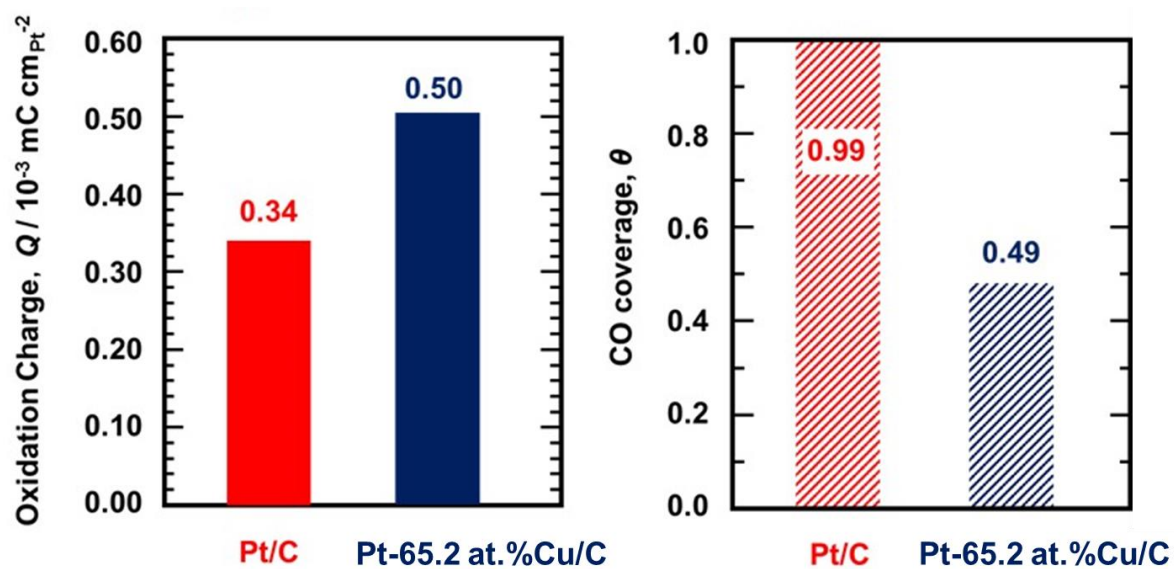


Fig. 5-9-2 CO_2 electroreduction activities per active surface area and CO coverage of Pt/C and Pt-65.2 at.% Cu/C.

10. 結言

本章では，反応性スパッタによって Pt 薄膜および Pt-Cu 薄膜を作製し，回転ディスク法により CO₂ 還元活性を調査した．さらに，X 線光電子分光による化学結合状態，X 線回折法による化合相の調査を行い，触媒活性向上の要因を検討した．さらに，液相法により Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末を作製し，CO₂ 還元活性を調査した．得られた結果は，以下の通りである．

(1) 反応性スパッタによって作製した Pt-Cu 薄膜は合金化しており，CO₂ 還元活性は Pt 薄膜より優れていることが明らかとなった．また，液相法で作製した Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末は粒径が 5 nm～10 nm であり，Pt-Cu/C 微粉末では合金化していることが明らかとなった．

(2) Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末においても CO₂ 還元活性は Pt-Cu/C 微粉末が優れることが分かった．その要因として反応中間体の CO の吸着力が影響していると判断された．すなわち，Pt-Cu/C 微粉末の CO 吸着力は Pt 微粉末よりも弱く，CO 被毒を回避できるため，CO₂ 還元活性が向上すると解釈された．

参考文献

1. Y. Hori, H. Konishi, T. Futamura, A. Murata, O. Koga, H. Sakurai, K. Oguma, "Deactivation of copper electrode" in electrochemical reduction of CO₂, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5354–5369.
2. P. Dubé, G.M. Brisard, Influence of adsorption processes on the CO₂ electroreduction: An electrochemical mass spectrometry study, *J. Electroanal. Chem.* 582 (2005) 230–240.
3. M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper, *J. Electroanal. Chem.* 594 (2006) 1–19.
4. R. Srivastava, P. Mani, N. Hahn, P. Strasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 8988 –8991
5. C. J. Tseng, S. T. Lo, S. C. Lo, P. P. Chu, *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006) 385–390
6. A. Stassi, C. D'urso, V. Baglio, A. D. Blasi, V. Antonucci, A.S. Arico, A. M. C. Luna, A. Bonesi and W. E. Triaca, *Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 1143–1149
7. A. X. Yin, X. Q. Min, W. Zhu, W. C. Liu, Y. W. Zhang, and C.H. Yan, *Chem. Eur. J.*, 18 (2012) 777 – 782
8. L. K. Kurihara, G. M. Chow, P. E. Schoen, *Nanostructured Materials*, 5 (1995) 607-613
9. B. K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J. S. Kim, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311 (2007) 417–424
10. D.S. Bulgarevich, Y. Horikawa, T. Sako, *J. Supercrit. Fluids* 46 (2008) 206.
11. V. Ločař, *Appl. Catal., A* 309 (2006) 33.
12. J. Stangret, E.K. Piotrowicz, K. Laskowska, *Vib. Spectrosc.* 44 (2007) 324.
13. S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *A* 295 (2005) 126.
14. C. Tao, W. Guopeng, F. Zhaochi, H. Gengshen, S. Weiguang, Y.

- Pinliang, L. Can, *Chin. J. Catal.* 29(2) (2008) 105.
15. A. Holmgren, B. Andersson, D. Duprez, *Appl. Catal., B* 22 (1999) 215.
16. J.M. Léger, S. Rousseau, C. Coutanceau, F. Hahn, C. Lamy, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5118.
17. A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, *J. Catal.* 191 (2000) 30.
18. J. Goscianska, M. Ziolek, E. Gibson, M. Daturi, *Appl. Catal., B* 97 (2010) 49.
19. Z.C. Zhang, X.C. Tian, B.W. Zhang, L. Huang, F.C. Zhu, X.M. Qu, L. Liu, S. Liu, Y.X. Jiang, S.G. Sun, *Nano Energy* 34 (2017) 224.
20. A.L. Cudero, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* 579 (2005) 1.
21. S.S. Kim, K.H. Park, S.C. Hong, *Fuel Process. Technol.* 108 (2013) 47.
22. X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal., B* 56 (2005) 69.
23. H. Iida, A. Igarashi, *Appl. Catal., A* 298 (2006) 152.
24. M. Haneda, T. Watanabe, N. Kamiuchi, M. Ozawa, *Appl. Catal., B* 142–143 (2013) 8.
25. P.O. Graf, D.J.M. de Vlieger, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Catal.* 262 (2009) 181.
26. F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E.M. Belgsir, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563 (2004) 81–89
27. V. Ponc, *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 31–45
28. T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *Surface Science* 335 (1995) 353-360.

第 6 章 本研究の総括

近年のCO₂濃度の上昇に伴う「地球温暖化」は、洪水や干ばつ、酷暑や台風など過酷な気象現象として顕在化し、世界各地で甚大な被害を及ぼしている。さらに、これらの異常気象については、生物種の大規模な絶滅を引き起こす危険性も指摘されている。そのため、CO₂排出量の削減は地球規模での喫緊の課題であり、国際機関においても「今世紀後半に温室効果ガスの人為的な発生源による排出量と吸収源による除去量との間の均衡を達成する」という目標が掲げられている。一方、CO₂の大規模な削減方法として、CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) が提案されている。CCSは、火力発電所や製錬所等で発生するCO₂を回収・分離し、地中や海底深くに埋める方法である。しかし、膨大なコストを要すること、日本では貯蔵する土地が限定されること、貯蔵であって抜本的な削減策とは言えないなどの問題点があり、CCSに代わるCO₂の削減方法の開発が強く求められている。

本研究の最終な目標は、火力発電所や製錬所等の大規模CO₂発生源に併設し、回収CO₂をその場でCH₃OHなどの有用な物質に変換するリアクターを開発することにある。現在、CO₂を有用な物質に変換する方法として幾つかの方法が研究されているが、本研究では、低温で稼働できる水溶液中での電解還元法に着目した。水溶液中でCO₂電解還元を行う場合、反応速度を大幅に促進できる高活性の電極触媒が重要となる。そこで、これまでCuを中心としてAgやZnなど多くの電極触媒が研究されてきたが、過電圧が高いという欠点がある。それに対し、本研究では、Ptを電極触媒に用いた実験を推進し、CO₂電解還元の過電圧を大幅に低減できることを明らかにした。しかしながら、Ptには、きわめて高価であることと、CO₂電解還元反応時の中間体であるCOが後続反応を阻害する「CO被毒」という問題が残る。そのため、Pt使用量を低減すると同時に、耐CO被毒性を有する新たなPt系電極触媒の開発が必要である。

本論文では、酸性水溶液中での CO_2 電解還元 of 電極触媒として、Pt, Pt 酸化物および Pt-Cu 合金を用いた研究成果について報告した。Pt 酸化物は直接形メタノール燃料電池の有用な電極触媒であり、メタノール酸化触媒として優れた活性を示す。このメタノール酸化反応は CO_2 電解還元反応の逆反応であるため、 CO_2 電解還元電極触媒としても期待できる。また、Pt-Cu 合金における Cu には、高価な Pt の使用量を低減すると同時に、合金化によって活性を向上させると考えられる。さらに、本論文では、これらの電極触媒を用いた CO_2 電解還元反応を表面増強赤外分光法 (Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy : SEIRAS) によってその場解析し、電極触媒の活性度との関連を明確にした。

第 1 章では、近年の CO_2 濃度の上昇に伴う「地球温暖化」と地球規模で顕在化する異常気象などの問題点を指摘した。また、 CO_2 の大規模な削減方法として提案されている CCS の課題と、それに代わる水溶液中で CO_2 電解還元法の可能性を説明した。さらに、水溶液中で CO_2 電解還元 of 反応速度を大幅に促進できる電極触媒に関する国内外の研究を概説した。それらを踏まえて、Pt 使用量を低減すると同時に、耐 CO 被毒性を有する新たな Pt 系電極触媒の開発の必要性について言及した。

第 2 章では、Pt 薄膜電極と Pt 酸化物薄膜をスパッタ法で作製し、 CO_2 電解還元活性の評価を行った。Pt 酸化物はメタノール酸化触媒として高い活性を示すことが明らかになっている。メタノール酸化反応は対象とする CO_2 還元反応の逆反応であることから、Pt 酸化物には CO_2 電解還元 of 電極触媒として高い活性が期待できる。水溶液中で両薄膜電極の CO_2 電解還元活性を評価すると、Pt 酸化物は Pt に比べて 4 倍程度高い CO_2 電解還元活性を有することが明らかとなった。この高い CO_2 電解還元活性について活性化エネルギーの観点から考察した。Pt 酸化物と Pt の活性化エネルギーを比較すると、両者には大きな差異が

存在した。これは CO_2 電解還元反応の反応経路が異なることを示唆しており、Pt 酸化物では Pt とは反応中間体が異なることを解明した。

第 3 章では、FT-IR を用いて CO_2 電解還元反応における表面吸着種のその場測定を行い、Pt 電極触媒上において CO_2 電解還元反応がどのような反応経路によって進行するかを考察した。そのため、研究では、FT-IR の中でも電極触媒/溶液界面の情報のみを選択的に観測し、反応過程を高感度に追跡できる表面増強赤外分光法 SEIRAS を採用した。そして、Pt black を電極触媒に用いて CO_2 電解還元を行い、表面吸着種として Linear-CO と CH_3OH が存在することを明確にするとともに、SEIRAS によって反応中間体および反応経路を考察できることを実証した。

第 4 章では、Pt 酸化物が Pt に比べ高い CO_2 還元活性を有する要因について、FT-IR を用いた表面吸着種のその場解析より考察した。Pt および Pt 酸化物電極触媒の表面には、最終生成物である CH_3OH が観察された。一方、Pt および Pt 酸化物での反応中間体はそれぞれ Linear-CO と HCOO^- と異なることが明らかになった。さらに、分極測定データや X 線光電子分光データと総合して、吸着種の違いが CO_2 電解還元活性に与える影響について考察した。その結果、Pt 酸化物の表面には CO_2 の O 部分が吸着し、反応が進行すること考察できた。一方、Pt では CO_2 の C 部分が吸着し、後続反応を阻害すると判断された。

第 5 章では、Pt に Cu を合金化させることで触媒活性の向上を図った。スパッタを用いて Cu 含有量の異なった各種組成 Pt-Cu 薄膜を作製した。作製した各種組成 Pt-Cu 薄膜は合金化していることが確認でき、Pt-Cu 合金触媒は純 Pt 触媒に比較すると最大で 1.5 倍程度高い CO_2 電解還元活性を発現することが明らかとなった。また、液相法によって調製した Pt/C および Pt-Cu/C 微粉末においても、 CO_2 電解還元活性には 1.5 倍程度の差異が

生じることが明らかとなった。そのため、Pt と Cu の合金化は CO₂ 電解還元活性の向上と Pt 使用量の削減に有効であり、その要因について CO 被覆率等のデータから考察できた。

第 6 章では、2 章から 5 章までの総括を行い、結論としてまとめた。水溶液中の CO₂ 電解還元の電極触媒として Pt 系電極は Cu 電極などよりも低過電圧で CO₂ 電解還元反応が進行することが明らかとなった。また、FT-IR を用いて CO₂ 電解還元時の電極触媒表面の吸着種をその場観察することを実証できた。Pt 電極と比べ Pt 酸化物電極は CO₂ 電解還元活性が高く、その要因として中間体の差異が挙げられる。また、Pt と Cu と合金化することで、CO₂ 電解還元活性向上と同時に、Pt 使用量の削減することが可能となった。

これらの結果を含め、以下に今後の展望を示す。本研究から CO₂ 電解還元反応においては、反応中間体の吸着種が反応活性に強く影響することが明らかとなった。そのため、反応中間体が電極触媒に強く吸着しないことが重要となる。具体的には、Pt 系電極触媒では、吸着 CO を反応経路に持たない電極触媒の開発が必要であると考えられる。本研究では、Pt 酸化物において CO₂ 電解還元反応の中間吸着種が CO でないことが明らかとなった。これは Pt 酸化物の酸素が欠陥した部分に CO₂ の酸素部分が吸着したためと考えられる。そのため、今後は、酸素欠陥部分を持つ触媒ならびに担体を Pt と組み合わせることが有望であると考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり，多大なるご指導いただきました田口正美教授，高橋弘樹助教厚く御礼申し上げます．とりわけ，三年間，直接研究の指導をしてくださった田口正美教授，高橋弘樹助教には，心より感謝を申し上げます．また，秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー，冶金工場，ガラス工場の皆様，ならびに物質材料学研究機構の野口秀典先生に感謝の意を表します．

そして，研究室においてお世話になりましたエネルギー材料学研究室の皆様に感謝を申し上げます．