

問題 3. CO₂ で何ができる

電気化学的な CO₂ の還元 (以下、CO₂RR と記す。) は、人為的な炭素循環の完成に役立つ可能性を大いに秘めている。

CO₂RR の魅力は、エネルギー密度の高い燃料 (e.g. メタノール, エタノール, 1-プロパノール) や化学原料 (e.g. ギ酸, エチレン, 合成ガス(CO/H₂)) といった付加価値の高い生成物が、太陽光や水力、風力などの再生可能エネルギーに由来する余剰電力によって生成できることである。CO₂RR の対反応は、電解槽の陽極で起こるが、化的酸素発生反応 (OER) が一般的である。

CO₂RR の過程において重要なのは、CO₂RR の速度と生成物の分配比とを制御するために、特定の触媒材料を使用することである。電気分解反応における生成物の分配比は、ファラデー効率 (Faradaic efficiency, $FE_{product}$ in %) で表記するのが典型的である。この量は、特定の電気分解生成物のために消費された電荷 ($Q_{product}$) と、電気分解反応の間に電極の表面に輸送された電荷全体 (Q_{total}) との比率から導かれる。

$$FE_{product} = \frac{Q_{product}}{Q_{total}} \cdot 100\%$$

すべての生成物のファラデー効率の合計は、100%である。

銀 (Ag) は、一酸化炭素 (CO) を生成するための CO₂RR 触媒の中で最も効率的なものの一つである。最近開発された高表面積触媒は、H₂ の放出と電気分解とを同時に行い、泡状構造の金属を得ることで生成された。Figure 1a-d には、このような新しい多孔質触媒材料が様々なスケールで示されている。

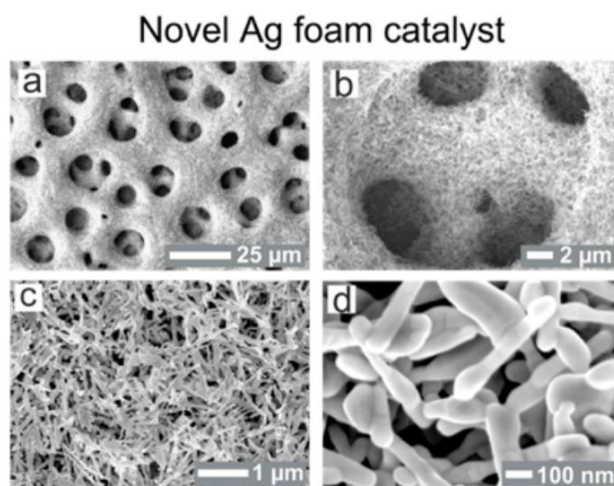


Figure 1: a-d) 新たな Ag 泡の走査型電子顕微鏡写真

この泡状構造の有効表面積は、電気化学的な手法を用いて計算できる。この手法では、ピーク電流 i_p (mA) が、電位掃引速度 v (V/s) に対して測定される。このピーク電流 i_p は、表面積 A と電位掃引速度 v (V/s) とに比例する。

この関係は、室温の可逆系に対して有効な Randles-Sevcik 式に見出せる。

問題 3. CO₂ で何ができる

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A c D^{1/2} \cdot v^{1/2}$$

ただし、 n = 輸送された電子の数； A = 有効表面積； c = 濃度； D = 拡散定数； v = 電位掃引速度であり、定数値は $c = 5.50 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-2}/\text{s}$ ； $n = 1$ である。定数値を k にまとめると、式は $i_p = kA\sqrt{v}$ と簡略化して表せる。

3.1 k を計算せよ。

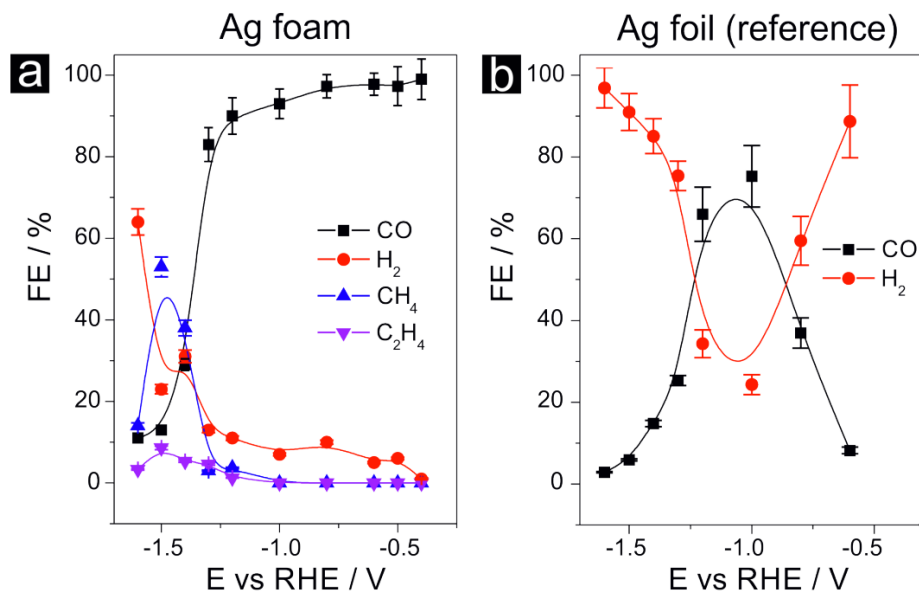
Ag 泡の触媒を動作させて 20 秒後、以下のデータが得られた。

掃引速度 (V/s)	ピーク電流 (mA)
0.005	0.45
0.01	0.84
0.025	1.53
0.05	2.34
0.1	4.21

3.2 上のデータをグラフにプロットして、フィッティングラインを引け。さらに、傾きと有効表面積 A (単位：cm²) とを計算せよ。

ヒント：傾きの計算では、単位として $\text{mA}/\sqrt{V/s}$ ではなく $A/\sqrt{V/s}$ を用いるとよい。

定電位条件における CO₂ の電気分解反応を、CO₂ で飽和した 0.5 M KHCO₃ 水溶液を電解液として、Ag 泡を用いて行った。更に、比較を目的として、平面の Ag 箔を用いて同様の実験を行った。**Figure 2a-b** は、カソードに適用された電気分解電位（電位は、可逆水素電極 (RHE) を基準とした値である）の関数として、実験から決定されたファラデー効率 (FEs) をプロットしたものである。グラフ a, b からは、CO₂RR による生成物の分配が、触媒材料 (e.g. Ag) の化学的性質のみならず、様々なスケールにおける触媒材料の形にも依存することが明白である。

問題 3. CO₂ で何ができるFigure 2: a) Ag 泡の触媒を用いた CO₂RR における、電位に対する生成物の分配。b) Ag 箔の触媒を用いた CO₂RR における、生成物の分配 (参照)

内部が分割された電気分解槽（陽極液と陰極液の区画が、薄膜によって区切られている）を用いて、典型的な三電極配置で水/CO₂の共電気分解を行った。以下では、CO₂RRの起こる陰極のみに着目する。電解液には、CO₂で飽和した0.5 M KHCO₃水溶液を用いた。陰極に適用された電気分解電位は、-1.0 V vs. RHEであった。また、Ag箔 ($A = 10 \text{ cm}^2$)が触媒として使用された (Figure 1a 参照)。電気分解における生成物は、CO ($FE_{CO} = 76\%$)とH₂ ($FE_{H_2} = 24\%$)のみであった。

3.3 CO₂からCOを生成する反応(CO₂RR)と、水の電気分解における水素発生反応とについて、釣り合いの取れた反応式を記せ。CO₂RRにおいては、水がプロトン源となる。

3.4 10時間の電気分解で5 mmolの一酸化炭素(CO)が生成されたとき、全体の電流密度(j_{tot} ; 単位表面積あたりの電流)を計算せよ。

3.5 電気分解における電流密度が一定であると仮定する。このとき、水素発生反応における部分的な電流密度(j_{H_2})を計算せよ。

より高性能なAg泡の触媒におけるCO₂の還元を考えよう。生成物の分配比に関する分析から、-1.5 V vs RHEの電気分解反応における全体の電流密度は、メタンの生成($j_{CH_4} = -18.8 \text{ mA cm}^{-2}$)、エタンの生成($j_{C_2H_6} = -1.8 \text{ mA cm}^{-2}$)、COの生成($j_{CO} =$

問題 3. CO₂ で何ができる

-4.8 mA cm^{-2})、水素の発生 ($j_{\text{H}_2} = -8.5 \text{ mA cm}^{-2}$) の部分的な電流密度から構成されていることが分かった。

3.6 それぞれの反応について、ファラデー効率 (FEs) を計算せよ。なお、慣例から、陰極の電流は負の符号を以って表記した。