

長期海外派遣報告書

工学系研究科 応用化学専攻 石北研究室
博士課程 2 年 大岡英史

概要

2016 年 1 月 18 日から 8 月 31 日まで、オランダのライデン大学において Marc Koper 教授の研究室に滞在し、研究活動を行った。Marc Koper 教授は多電子移動触媒における電子移動論の第一人者であり、以前にも来日の際に発表・議論を通して面識があったため、今回の長期海外派遣に至った。以下に滞在先での研究成果について報告する。

研究内容

現在、電気化学的に二酸化炭素を還元し、メタンなどの燃料 ($\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) や有機合成に利用可能なアルコール・アルデヒド ($\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) などの有用物質を生成することが大いに着目されている。一方、水溶液系においては水素発生反応 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, あるいは $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) との競合によるファラデー効率の低下が課題である。そこで、本研究では二酸化炭素還元ファラデー効率が高い金属銅触媒に着目し、 CO_2 の共存下において水素発生速度が受ける影響を検討した。

図 1 は pH 2.5 の NaClO_4 電解液において、多結晶性銅の回転電極を用いた際のサイクリック・ボルタモグラムである。アルゴンで脱気した電解液 (黒線) 中では、電位を負に掃引することで二つの波が観測された。より正の電位で起きる反応は、電極回転速度の 0.5 乗に比例する電流密度で飽和する拡散律速系であり、この電流はプロトンの還元からの水素発生に由来する ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) と考えられる。一方、 -1.1 V vs. RHE (Reversible Hydrogen Electrode、以下における電位は全てこの RHE に対しての値とする) 付近から立ち上がる二つ目の波はプロトンが拡散律速に達した後現れるため、これは溶媒である水分子自身の還元による水素発生 ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) に対応すると考えられる。これらの結果は、pH 2.5 の酸性条件下においてもプロトンの拡散は電子移動速度に追い付かず、このため静置された電極における水素発生の主経路は水分子自身によるものであることを表している。続いて、この系に二酸化炭素を通気 (赤線) すると、プロトンの還元に比して水の還元が大きく抑制されることが分かった。これまで水分子の還元は着目されてこなかったため、このような選択的な阻害効果は既報にない、新たな知見である。

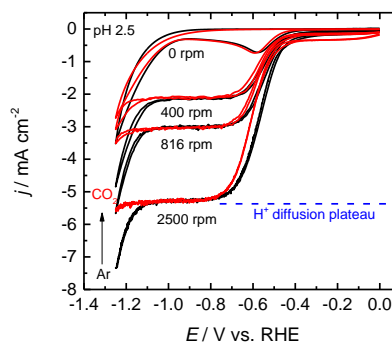


図 1. 多結晶性の銅回転電極の、アルゴン(黒)及び二酸化炭素(赤)雰囲気下におけるサイクリック・ボルタモグラム。電位掃引速度は 50 mV/s、電解液は HClO_4 添加により pH を 2.5 に調整した 0.1 M NaClO_4 水溶液であった。

この選択的な阻害効果は二酸化炭素の二電子還元生成物である一酸化炭素を通気することでも得られ (図 2)、既報においてしばしば提唱される、一酸化炭素による水素発生の活性サイトの阻害、というメカニズムと合致するものである。ただし、既報の水素発生の活性サイトとは、より小さな過電圧で駆動されるプロトン還元サイトを指しており、本研究で得られた知見と同様の結論に至るものの、その背景にある原因は異なったものである。これは既報において図 1、2 のボルタモグラムで示されたような反応速度の濃度項の効果が考慮されてこなかったためと考えられる。

最後に、十分負の電位では一酸化炭素自身が銅触媒で還元されることが知られており、実際の阻害剤は一酸化炭素ではなく、その還元生成物である可能性も考慮しなければならない。このことを検証するため、シリコンのプリズム上に銅をスパッターし、電位を変化させた際の表面吸着種の変化を *in-situ* ATR-IR (Attenuated Total Reflection Infrared) 分光法で追跡した (図 3)。プロトン・水分子のいずれも還元されない電位 (0 V) におけるスペクトルを基準とし、より負の電位におけるスペクトルとの差スペクトルを図 3 に示す。すると、-0.8 V 付近から吸着した一酸化炭素の赤外吸収ピークが顕わとなり、このピークは水の還元が起きる -1.2 V においても消えることはなかった。これより水の還元が起きるほど負の電位でも銅表面乗に一酸化炭素が存在し、水の還元による水素発生を阻害している吸着種は一酸化炭素である可能性が高いといえる。以上の結果をもとに現在学術雑誌への投稿準備を進めている。

謝辞

海外派遣先においてご指導頂いた Marc Koper 教授、そして日ごろから実験データの解釈の相談に乗って頂いた Ioannis Katsounaros 博士、Marta Costa-Figueiredo 博士に感謝申し上げます。また、今回の渡航は日本学術振興会からの科研費によって可能となりました。心より御礼申し上げます。最後に、半年以上という学生にとっては異例の渡航期間を認めて頂いた MERIT プログラム、そして指導教官である中村龍平チームリーダー、橋本和仁 NIMS 理事長、石北央教授、そして山下晃一教授に感謝の意を表します。

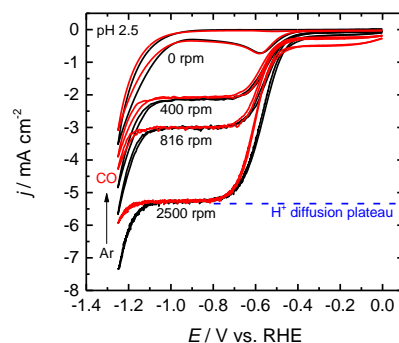


図 2. 多結晶性の銅回転電極の、アルゴン(黒)及び一酸化炭素(赤)雰囲気下におけるサイクリック・ボルタモグラム。通気した気体以外の実験条件は全て図 1 と同様である。

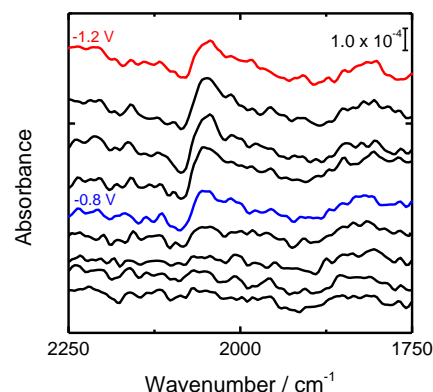


図 3. シリコンプリズム上にスパッターした銅電極の FT-IR スペクトル。スペクトルは -0.4 V から -1.2 V まで 0.1 V ごとに測定したものであり、0 V のスペクトルを基準スペクトルとした。