

## 金属電極による二酸化炭素の電気化学還元

### Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Metal Electrodes

千葉大工 (名誉) 堀 善夫

Chiba Univ., Prof. Emeritus, Yoshio Hori

E-mail: y-hori@white.plala.or.jp

[要旨] 二酸化炭素は、熱力学的に水溶液中では水素発生と同程度の電位で進行するはずだが、反応性に乏しく、電気化学的にははるかに負電位にならないと還元されない。この矛盾は  $\text{CO}_2$  還元の間接種であるアニオンラジカル  $\text{CO}_2^-$  の生成電位が著しく負であることによる。

二酸化炭素を  $\text{KHCO}_3$  水溶液中で金属電極を用いて電気化学還元した結果を下記の表にまとめた。金属によって生成物が大きく異なる。大別すると、ギ酸を主に生成する電極 (緑色) では、電位が比較的負であるのに対して、それ以外 (黄、紫、青色) の電極では、電位はプラス側である。Au, Ag 電極では  $\text{CO}_2$  は主として CO に還元される。また、Cu 電極では  $\text{CO}_2$  が CO に還元された後、さらに炭化水素等に還元される。Ni, Pt でも  $\text{CO}_2$  は CO に還元されるが、電極表面に強く吸着される。この CO が触媒毒となって、以後の  $\text{CO}_2$  還元は進行せず水素発生のみとなる。

$\text{CO}_2$  の還元において CO を生成するか、ギ酸になるかは中間種のアニオンラジカル  $\text{CO}_2^-$  の状態に依存する。また、Cu 電極は特異的に CO を炭化水素やアルコール類に還元する。

[実験要項] 水溶液中での二酸化炭素還元の反応活性種は  $\text{CO}_2$  分子である。そのため電解液中には  $\text{CO}_2$  分子が安定的に存在する中性溶液の必要がある。電解液の精製は Pt 黒電極による前電解を行った。電極としては高純度の金属を用いた。

[参考文献] Y. Hori, "Modern Aspects of Electrochemistry" Vol. 42, 89, ed. by C. G. Vayenas, R. E. White, and M. E. Gamboa-Aldeco, Springer (2008). Y. Hori, "Solar to Chemical Energy Conversion, Theory and Application", 191, ed. by M. Sugiyama, K. Fujii and S. Nakamura, Springer (2016).

Table Faradaic efficiencies of products in  $\text{CO}_2$  reduction at various metal electrodes ( $18.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ )

Electrode	Potential/ V	Current/ $\text{mA cm}^{-2}$	Faradaic efficiency (%)							Total
			$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{EtOH}^a$	$\text{PrOH}^b$	CO	$\text{HCOO}^-$	$\text{H}_2$	
Pb	-1.63	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	5.0	102.4
Hg	-1.51	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	99.5
In	-1.55	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	-1.48	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	-1.63	5.0	1.3	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Au	-1.14	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	-1.37	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	-1.54	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	79.4	6.1	9.9	95.4
Cu	-1.44	5.0	33.3	25.5	5.7	3.0	1.3	9.4	20.5	103.5 <sup>c</sup>
Ni	-1.48	5.0	1.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4 <sup>d</sup>
Pt	-1.07	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8

Electrolyte: 0.1 M  $\text{KHCO}_3$ . Potential vs. SHE <sup>a</sup>Ethanol, <sup>b</sup>n-propanol. <sup>c</sup>The total value contains  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$  (1.4%),  $\text{CH}_3\text{CHO}$ (1.1%),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ (2.3%) in addition to the tabulated substances. <sup>d</sup>The total value contains  $\text{C}_2\text{H}_6$ (0.2%).