

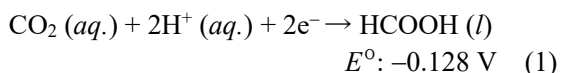


合金電極触媒の可能性

東京工業大学 高山大鑑

CO₂ の電解還元は、再生可能エネルギー由来の電力によって CO₂ を資源化する方法として注目されている。固体の金属を電極触媒に用いた場合、活性金属と他の金属との合金化は電極触媒活性を向上させる手法として広く用いられる。このとき、電極触媒活性の向上に合金化が“どのように関わっているか”を解明することは、高活性な電極触媒の開発指針の確立に重要である。本稿では、合金化が CO₂ 電解還元活性に及ぼす影響について、Pd 電極を例に、最近の研究例を紹介する。また、電解反応が持続可能な社会の構築へ貢献する可能性について考える。

CO₂ 電解還元において、Pd は非常に低い過電圧でギ酸を生成する電極触媒であることが報告されている。反応(1)が進行する場合、その標準電極電位 E° は -0.128 V である。驚くべきことに Pd 電極は、印加電位が $-0.05 \sim -0.3\text{ V vs. RHE}$ の範囲で高選択的にギ酸を与える。



Kanan らの研究グループは、CO₂ 電解還元に対する Pd ナノ粒子の電極触媒特性を詳細に調べ、Pd 上に生成した吸着水素原子による CO₂ の水素化が低い過電圧でギ酸が生成する要因であることを提案している[1]。しかし、併発して生成する CO が Pd 電極上に強く吸着することで、経時的にギ酸生成活性が低下する問題があった。すなわち、ギ酸生成に対する電極触媒活性を維持するためには Pd 電極上への CO 吸着を抑制する必要があり、Kanan らは Pd ナノ粒子の合金化が鍵を握っていると述べている。

これを実証した研究例に、Li らの Pd-Ag 合金電極に関する報告がある[2]。前述と同じ印加電位域において、Pd-Ag 合金粒子（原子比；Pd/Ag = 1.7）は Pd 粒子よりも高

効率に CO₂ をギ酸へ還元する電極触媒として働く。また同条件下では、Ag 粒子はギ酸生成に対する電極触媒活性を示さない。さらに、3 h の定電位電解において、Pd 電極の電流密度は 85% 低下するが、Pd-Ag 電極の電流密度の低下は 15% であった。Li らは、CO₂ 電解還元後の Pd および Pd-Ag 電極について CO ストリッピングを行い、CO 吸着量を比較している。CO ストリッピングとは、電極上に吸着した CO の酸化電流を測定することで、その吸着量や吸着の強さを調べる手法である[3]。その測定結果は、Pd 電極上よりも Pd-Ag 電極上の方が CO の吸着は弱く、またその吸着量は Pd 電極上よりも Pd-Ag 電極上の方が少ないことを示した。以上から、Pd-Ag 合金形成によって CO 被毒耐性が向上したことでギ酸生成に対する電極活性の失活が抑制されたと考えられる。

再生可能エネルギーを用いた電解反応は、CO₂ 電解還元だけでなく、有機電解合成による化学品製造にも波及すると期待される。フタリドと *t*-ブチルベンズアルデヒドの両極合成や 6,6-ナイロンの原料となるアジポニトリルの合成などが世界各国の化学メーカーによって工業化されており[4]、これらを再生可能エネルギーで稼働させることは持続可能な社会の構築に寄与すると期待される。特にアジポニトリル合成は、水溶液中の電解であるため、カソード上の水素生成を抑制し、アノード上の水の酸化による酸素生成反応を促進する必要があり、合金電極触媒が重要な役割を果たしている。クリーンな電解合成の適応範囲の拡大は持続可能な社会の構築に重要だと考えられ、合金電極触媒の開発がその達成に欠かせない。

[1] X. Min, M. W. Kanan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 4701–4708.

[2] Y. Zhou, R. Zhou, X. Zhu, N. Han, B. Song, T. Liu, G. Hu, Y. Li, J. Lu, Y. Li, *Adv. Mater.*, **2020**, *32*, 2000992; pages 1–6.

[3] 例えば、A. M. El-Aziz1, L. A. Kibler, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *534*, 107–114.

[4] 例えば、淵上・跡部・稲木、有機電気化学-基礎から応用まで-、コロナ社。