酸性水溶液中での種々の Pt-Ru 電極触媒における CO2還元特性評価

Paper

Study of CO₂ Reduction at Pt-Ru Electrocatalysts in Acidic Aqueous Solution

古川 滉人^{*1}、松田 翔風^{*1}、梅田 実^{*1,*2}

Hiroto Furukawa ^{*1}, Shofu Matsuda ^{*1}, Minoru Umeda ^{*1, *2}

^{*1}長岡技術科学大学 大学院工学研究科 物質材料工学専攻

Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology

^{*2}科学技術振興機構 先導的物質変換領域

JST ACT-C

概要:Pt電極触媒を用いた CO₂還元においては CO₂を理論電極電位付近で還元できることが見出されているが、 CO₂還元中間体(CO)が Pt表面上に強吸着し触媒表面を被毒してしまう問題がある。ここで、CO の強吸着は Pt 使 用時の CO₂還元電位が CO₂/CO 標準酸化還元電位よりも貴であることによるエネルギーの利得分が寄与して起こっ ていると考えられる。そのため本研究では、CO₂還元電位が理論電極電位に更に近い電極触媒を探索すべく Pt-Ru 合 金触媒に着目し、Pt と Ru の組成比を変えた際の Pt-Ru 粉体触媒及び Pt-Ru スパッタ触媒において、酸性溶液中での CO₂還元開始電位と CO₂還元体再酸化開始電位を評価した。その結果、粉体触媒において Ru 含有量に依存して CO₂ 還元電位が理論電極電位に近づき CO₂還元体の吸着力が弱くなると示唆された。

Abstract: When the Pt electocatalyst is used, CO_2 is reduced at an electrode potential close to the theoretical reduction potential. However, CO_2 reduction is inhibited by the strong adsorption of the CO_2 -reduced species (CO) on the electrode surface. Comparing the CO_2 reduction potential at the Pt electrocatalyst to the CO_2/CO standard redox potential, the former is nobler than the latter, suggesting that the gain in the energy will contribute to the CO adsorption. To decrease the gain in energy by the design of the electrocatalysts, we focused on Pt-Ru powder and sputtered electrocatalysts in this study. Based on the evaluations of the CO_2 reduction onset potential and CO_2 -reductant reoxidation onset potential, the Pt-Ru powder electrocatalyst was suggested to induce the decrease in the adsorption energy of the CO_2 reduced species on the electrode surface.

Key Words: CO2 reduction, Pt-Ru electrocatalyst, Acidic aqueous solution

1. はじめに

現在もいまだ地球温暖化問題は重要な環境問題の一つで あり、温室効果ガスの一種である CO_2 ガスを削減できる 技術の開発が期待されている。その技術として高温化学還 元法や地殻固定化法などが挙げられるが、現在は、より低 エネルギー、低コストで CO_2 ガスを有用物質へ変換でき る電気化学的還元法が注目を浴びている.先行研究として は Cu や Hg 電極などを用いたものが挙げられ¹⁾⁻⁵⁾、特に Cu 電極を用いたものは H₂発生を除いたクーロン効率が 80% 以上と高効率を示している¹⁾。しかしながら、これら の金属触媒では 1 V 以上の非常に高い CO_2 還元過電圧を 要するという問題があり、電気エネルギーから化学エネル ギーへの変換の立場で H₂O からの H₂製造と比べた場合、 実用的でない。一方で Giner は、Pt 電極を用いた場合に、 低過電圧で CO₂ 還元できることを 1963 年に見出してい る⁶⁾。しかしながら、CO₂ 還元体が Pt 電極触媒表面に強 吸着してしまうとされている⁷⁾⁻¹⁰⁾。

この被毒現象について、Pt 電極触媒表面に吸着する CO₂還元体は赤外分光分析などの結果から CO であると示 唆されている⁷⁾⁻¹⁵⁾。これは我々の過去の検討におけるスト リッピングボルタンメトリーの結果からも支持される¹⁶⁾。 この見解のもと実験的に示された CO₂還元電位(0.35 V vs. DHE¹⁷⁾) と CO₂/CO 標準酸化還元電位(-0.104 V vs. SHE¹⁸)を比較すると、前者のほうが貴であることか ら、エネルギーの利得分が吸着に寄与するという吸着プロ セスの存在が示唆される¹⁵⁾。ここで、DHE は Nafion 117 膜上に構成されており、その電位は SHE 電位とほぼ等し い^{19).20)}ことがわかっている²¹⁾。

Paper

CO₂還元の高効率化を考えると、CO₂還元吸着物をPt 電極表面から脱離させてターンオーバーを促進させるべき である。そのためのアプローチとしては2つ考えられ、1 つは外部エネルギー付与による脱着である。しかし、その 効果を評価するためには卑電位分極実験を必要とし、Pt 電極では過電圧の小さな領域でH₂発生反応と競争反応に なり有用生成物を得ることができない。もう1つのアプ ローチは還元体の吸着エネルギーを小さくする電極触媒を 探索することである。吸着エネルギーを弱めて容易に脱離 を起こすという目的に対しては、前述の通りCOの吸着エ ネルギーが関与して理論電位より貴でCO₂還元が起こっ ているとすると、その評価の尺度としてCO₂還元電位が 理論電位に近ければ目的を達すると予想できる。

そこで我々は、CO₂還元電位が理論電極電位に近い電極 触媒を探索すべく、Ptと合金化すると電極表面のPtの電 子状態が変化しCOが付着しにくくなるとの報告^{22).23)}が あるPt-Ru合金触媒に着目している。本研究では、Ptと Ruの組成比を変えた際のPt-Ru粉体触媒及びPt-Ruス パッタ触媒における酸性溶液中でのCO₂還元開始電位と CO₂還元体再酸化開始電位を評価したので報告する。CO₂ 還元開始電位はCO₂還元電位と理論電極電位の差異を議 論するためのパラメータとして、CO₂還元体再酸化開始電 位はCO₂還元中間体の吸着力を議論するパラメータとし て採用した。

2. 実験方法

2.1 Pt-Ru 電極触媒の作製

粉体触媒は多孔質マイクロ電極 (PME)²⁴⁾ に充填し電 極とした (図1 a)。粉体触媒は担持カーボン触媒 (Pt/ C、Pt-Ru/C) 及びカーボン担体の無い金属粉体触媒 (Pt black、Pt-Ru black) の2種類を使用した。使用した担 持カーボン触媒の原子比はPt:Ru=1:0 (TEC10E50E、 田中貴金属工業)、1:1 (TEC66E50、田中貴金属工業)、 2:8 (TECRuE43 (2:8))、田中貴金属工業)、1:9 (NP-PRO2、日本ピラー工業) であり、金属粉体触媒は 1:0 (TEC90300、田中貴金属工業)、1:1 (TEC90220、 田中貴金属工業) である。スパッタ触媒は多元スパッタ 装置 (CS-200S、ULVAC) を用いて ϕ 8 mm のAu 基 板電極上に ϕ 6 mm のPt またはPt-Ru 二元スパッタ電 極触媒層を形成させた(図1b)²⁵⁾。スパッタリング条 件は表1に示す。ターゲットとしてはPtターゲット(純 度 99.99%、高純度化学研究所)とRuターゲット(純度 99.99%、高純度化学研究所)を使用した。用いたすべて のサンプルは図1に示す通りである。



* Atomic ratio was evaluated by energy X-ray spectroscopy (EDS)

- 図1 多孔質マイクロ電極(a)、スパッタ電極(b)及び使用した サンプルのまとめ
- Fig. 1 The porous microelectrode (a), the sputtered electrode (b), and the summary of samples used in this study.

表1 スパッタリング条件 Table 1 Sputtering condition.

Sample	Target	DC/RF	Electric power/W
Pt:Ru=1:0	Pt	DC	300
	Ru	—	
Pt : Ru=1 : 1	Pt	RF	300
	Ru	DC	400
Pt:Ru=2:8	Pt	RF	250
	Ru	DC	450
Pt : Ru=5 : 95	Pt	RF	
	Ru+Pt	DC	200
Pt:Ru=2:98	Pt	RF	_
	Ru+Pt	DC	200

2.2 電気化学測定

作用極に作製した PME またはスパッタ電極、対極に Pt coil、参照極に Ag/Ag₂SO₄、電解質に 0.5 mol dm⁻³の硫 酸水溶液を用いて 3 電極式セルを構成した。バックグラウ ンド測定は Ar 飽和させた電解質中にて掃引速度 10 mV s⁻¹ で電位掃引することで得た。次いで、電解質を CO₂飽和 させ CO₂還元を行った。この CO₂飽和条件下においては、 始めに所定の電位で 5 分間電位保持を行い、その後掃引速 度 10 mV s⁻¹で電位掃引することで得た。測定装置は HZ-5000(北斗電工)を用いた。なお、電極電位は測定後に全 て SHE に換算した。

3. 結果と考察

3.1 CO2還元開始電位

図2にCO₂飽和した0.5mol dm⁻³ H₂SO₄水溶液中にお ける粉体触媒 Pt-Ru black (Pt:Ru=1:1)の種々の初期 保持電位でのボルタモグラムを示す。本研究で得られたボ ルタモグラムのピークは以前の報告と一致する¹⁷⁾。0.05-0.3V vs. SHE に見られる還元電流ピークと酸化電流ピー クはそれぞれ H 吸着と H 脱離に由来する。ここで H 脱離 の電流ピークに着目すると、CO₂雰囲気下で Ar 雰囲気に 比べて明らかに小さい。これは H 吸着領域で CO₂還元が 起こっているためと考えられる。そのため、0.35-0.80V vs. SHE に見られる酸化電流ピークは H 吸着領域で還元 された CO₂還元体の再酸化に起因する電流である。こ の電流ピークは初期保持電位が貴になるにつれて減少し 0.214V vs. SHE で完全に消失している。ここで、CO₂還 元開始電位について議論するため、CO₂還元体再酸化クー



- 図2 CO₂飽和0.5mol dm⁻³ H₂SO₄水溶液中におけるPt-Ru black (Pt:Ru= 1:1)の種々の初期保持電位でのボルタモグラ ム、初期保持時間:5分
- Fig. 2 Cyclic voltammograms at each 5-min initial hold potential in a CO_2 -saturated 0.5mol dm⁻³ H_2SO_4 solution at the Pt-Ru black (Pt:Ru= 1 : 1) powder electrode.

ロン量の初期保持電位依存性を図3に示す。図2同様、初 期保持電位が貴になるにつれクーロン量は減少し、0.214V vs. SHE で0 μ C になる。このように CO₂還元体再酸化 クーロン量が消失する電位を CO₂還元開始電位と定義す る。以上より、Pt-Ru black (Pt:Ru=1:1) 触媒の CO₂ 還元開始電位は 0.214V vs. SHE である。

図4にCO₂飽和した 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄水溶液中にお けるスパッタ触媒 Pt-Ru/Au (Pt:Ru=2:8)の種々の初 期保持電位でのボルタモグラムとCO₂還元体再酸化の電 流ピーク及びクーロン量を示す。観察された電流ピークは 図2と同様である。また、初期保持電位が貴になるにつ れCO₂還元体再酸化の電流ピーク及びクーロン量は減少 し、前述した定義より、Pt-Ru/Au (Pt:Ru=2:8) 触媒 のCO₂還元開始電位は 0.176V vs. SHE と求められた。

図2、図3、図4から求めた要領で、図1に示したす べてのサンプルにおいて CO₂還元開始電位を求めた。図 5に担持カーボン触媒、金属粉体触媒、スパッタ触媒に おける CO₂還元開始電位の Pt 及び Ru 含有量依存性を 示す。すべての触媒種において、Ru 含有量が増加すると CO₂還元開始電位は卑側にシフトすることがわかる。こ こで、Ru ロッド(2×2×50L mm、フルヤ金属)を用 いて測定した CO₂還元開始電位は図5に示す通り-0.02V vs. SHE(実験条件の影響で電位の信頼範囲が1/100まで であったため小数点以下2桁で記載)であった。合金化す ることにより Pt-Ru におけるメタノール酸化反応^{26),27)}や Pt-Cr、Pt-Co、Pt-Fe における酸素還元反応²⁸⁾の反応開 始電位がシフトすることが報告されているように、本研究 でも Pt と Ru の合金化により同様の傾向が観測されたと 考えられる。したがって、本研究により Pt 電極触媒に Ru



- 図3 CO₂飽和0.5mol dm⁻³ H₂SO₄水溶液中におけるPt-Ru black (Pt:Ru= 1:1)のCO₂還元体再酸化クーロン量の初期保 持電位依存性
- Fig. 3 Dependence of coulombic charge between 0.35V and 0.8 V vs. SHE in Fig. 2 on the initial hold potential.



図4 CO₂飽和0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄水溶液中におけるPt-Ru/Au(Pt:Ru= 2:8)の種々の初期保持電位でのボルタモグラム(左)とCO₂還元体再酸化クーロン量の初期保持電位依存性(右)

Fig. 4 Cyclic voltammograms at each 5-min initial hold potential (left) and the dependence of coulombic charge derived from the CO₂-reductant reoxidation on the initial hold potential (right) in a CO₂-saturated 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ solution at the Pt-Ru/Au (Pt:Ru= 2:8) sputtered electrode.



Paper

図5 各種触媒におけるCO2還元開始電位のPt及びRu含有量依 存性

Fig. 5 Pt- or Ru-content dependence of the CO₂ reduction onset potential for the various Pt-Ru electrocatalysts.

を添加し合金化することで CO₂還元電位を理論電極電位 に近づけることができると示された。

3.2 CO2還元体再酸化開始電位

CO₂還元体の吸着力が弱くなっている場合 CO₂還元体 再酸化開始電位が卑側へシフトすると予想されるため、本 節では各電極触媒における CO₂還元体再酸化開始電位の 調査を行った。CO₂還元体再酸化開始電位は CO₂還元体 の再酸化が起こり始める電位(図6上)と定義した。図2 と図4から粉体触媒 Pt-Ru black (Pt:Ru=1:1)とスパッ タ触媒 Pt-Ru/Au (Pt:Ru=2:8)の CO₂還元体再酸化 開始電位はそれぞれ 0.335 V と 0.457 V vs. SHE と求めら



- 図6 CO₂還元体再酸化開始電位の定義(上:図2の拡大)と各 種触媒におけるCO₂還元体再酸化開始電位のPt及びRu含 有量依存性(下)
- Fig. 6 Definition of CO₂ -reductant reoxidation onset potential (upper: the enlargement of Fig.2) and Pt- or Rucontent dependence of the CO₂-reductant reoxidation onset potential for the various Pt-Ru electrocatalysts (lower).

れる。このように求めた担持カーボン触媒、金属粉体触媒、 スパッタ触媒の CO₂ 還元体再酸化開始電位の Pt 及び Ru 含有量依存性を図6下に示す。ここで、Ru ロッド用いて 測定した CO₂ 還元体再酸化開始電位は0.22 V vs. SHE (実 験条件の影響で電位の信頼範囲が1/100までであったた め小数点以下2桁で記載)であった。担持カーボン触媒と 金属粉体触媒の粉体触媒では、Ru 含有量増加に伴い CO₂ 還元体再酸化開始電位が卑側にシフトすることがわかる。 一方で、スパッタ触媒では貴側にシフトすることがわかる。 以上から、粉体触媒では CO₂ 還元体の吸着力が弱くなっ ていると考察される。

3.3 CO₂還元開始電位と CO₂還元体再酸化 開始電位の比較

Pt-Ru 電極触媒の形態による CO2 還元体の吸脱着の反 応性の違いを議論するために、各電極触媒における CO₂ 還元開始電位とCO2還元体再酸化開始電位の関係をプ ロットした。その結果を図7に示す。担持カーボン触媒 と金属粉体触媒の粉体触媒では、Ru 含有量の増加に伴い 左下がりの傾向を示すことがわかる。更に、その傾きは1 以上であることが確認され、これは酸化と還元のピーク 電位の差が小さくなったことを意味する。強吸着を伴う 酸化還元反応のボルタモグラムにおいて、理論的には酸化 ピークと還元ピークの電位は同じになることが知られてお り、それらの電位に差異が生じる場合はその平衡定数に依 存する²⁹⁾。この理論を本系に応用すると、粉体触媒にお いて CO2 還元体から CO2 になる酸化反応速度が上昇した ことがわかる。そのため、PtとRuを合金化させること で CO₂/CO₂還元体の反応性が向上したと示唆される。一 方で、スパッタ触媒では Ru 含有量の増加に伴い左上がり の傾向を示し、CO₂/CO₂還元体の反応性向上は見られな かった。



図7 各種触媒におけるCO2還元開始電位とCO2還元体再酸化開 始電位の関係

Fig. 7 Relationship between onset potentials of CO_2 reduction and CO_2 -reductant reoxidation for the various Pt-Ru electrocatalysts.

4. まとめ

本研究では CO₂還元電位が CO₂還元理論電極電位に近 い電極触媒を探索すべく、Pt-Ru 合金触媒に着目し、Pt と Ru の組成比を変えた際の Pt-Ru 粉体触媒(担持カーボ ン触媒、金属粉体触媒)及び Pt-Ru スパッタ触媒におけ る酸性溶液中での CO₂還元開始電位と CO₂還元体再酸化 開始電位を評価した。得られた結果は次の通りである。 ①粉体触媒、スパッタ触媒ともに Ru 含有量が増加すると

CO₂還元開始電位は卑側にシフトする。

- ②粉体触媒ではRu含有量増加に伴いCO2還元体再酸化 開始電位が卑側にシフトするが、スパッタ触媒では貴側 にシフトする。
- ③粉体触媒では CO₂/CO₂還元体の反応性が向上するが、 スパッタ触媒ではその傾向は見られない。

以上より、粉体触媒においてPtとRuの合金化に伴う Ru含有量に依存してCO2還元電位が理論電極電位に近づ きCO2還元中間体の吸着力が弱くなることがわかった。

5. 参考文献

- Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi : Selective formation of C2 compounds from electrochemical reduction of CO₂ at a series of copper single crystal electrodes, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 15–17 (2002)
- 2) N. Hoshi, M. Noma, T. Suzuki, Y. Hori : Structural effect on the rate of CO₂ reduction on single crystal electrodes of palladium, *J. Electroanal. Chem.*, 421, 15–18 (1997)
- 3) N. Hoshi, M. Kato, Y. Hori : Electrochemical reduction of CO₂ on single crystal electrodes of silver Ag (111), Ag (100) and Ag (110), *J. Electroanal. Chem.*, 440, 283–286 (1997)
- 4) P.G. Russell, N. Kovac, S. Srinivasan, M. Steinberg : The electrochemical reduction of carbon dioxide, formic acid, and formaldehyde, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1329–1338 (1977)
- 5) D.P. Summers, K.W. Frese Jr. : Electrochemical reduction of carbon dioxide. characterization of the formation of methane at Ru electrodes in carbon dioxide saturated aqueous solution, *Langmuir*, 4, 51–57 (1988)
- Giner : Electrochemical reduction of CO₂ on platinum electrodes in acidic solutions, *Electrochim. Acta*, 8, 857–865 (1963)

Paper

- 8) B. Beden, A. Bewick, M. Razaq, J. Weber : On the nature of reduced CO₂ : An IR spectroscopic investigation, *J. Electroanal. Chem.*, 139, 203-206 (1982)
- 9) N. Hoshi, E. Sato, Y. Hori : Electrochemical reduction of carbon dioxide on kinked stepped surfaces of platinum inside the stereographic triangle, *J. Electroanal. Chem.*, **540**, 105–110 (2003)
- 10) T. Iwashita, F.C. Nart : In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces, *Prog. Surf. Sci.*, 55, 271–340 (1997)
- 11) Y. Hori : Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes, *Mod. Aspect. Electrochem.*, 42, 89–189 (2008)
- 12) Q. Tao, Y. Zheng, D. Jiang, Y. Chen, Z. Jusys, R.J. Behim : Interaction of C1 molecules with a Pt electrode at open circuit potential : A combined infrared and mass spectroscopic study, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 6799–6808 (2014)
- R. Kortlever, J. Shen, K.J.P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M.T.M. Koper : Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 4073–4082 (2015)
- M. Huang, S. Kaliaguine, S. Suppiah : Surface interaction between H₂ and CO₂ over silicalite– supported platinum, *Appl. Surf. Sci.*, **90**, 393–407 (1995)
- 15) S. Taguchi, A. Aramata, M. Enyo : Reduced CO₂ on polycrystalline Pd and Pt electrodes in neutral solution : electrochemical and in situ Fourier transform IR studies, *J. Electroanal. Chem.*, **372**, 161-169 (1994)
- 16) S. Shironita, K. Sato, K. Yoshitake, M. Umeda : Pt-Ru/C anode performance of polymer electrolyte fuel cell under carbon dioxide atmosphere, *Electrochim. Acta.*, **206**, 254–258 (2016)
- 17)山下慶倫、板屋隼人、白仁田沙代子、梅田実:Pt電 極を用いた酸性水溶液中におけるCO₂還元挙動の 電気化学測定、燃料電池、13、92-100(2013)
- 18) A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan : Standard Potentials in Aqueous Solution, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985

- 19) M. Umeda, K. Sayama, T. Maruta, M. Inoue : Proton activity of Nafion 117 membrane measured from potential difference of hydrogen electrodes, *Ionics*, 19, 623–627 (2013)
- 20) B. Seger, K. Vinodgopal, P.V. Kamat : Proton Activity in Nafion Films : Probing Exchangeable Protons with Methylene Blue, *Langmuir*, 23, 5471–5476 (2007)
- 21) S. Shironita, K. Karasuda, K. Sato, M. Umeda : Methanol generation by CO₂ reduction at a Pt-Ru/C electrocatalyst using a membrane electrode assembly, *J. Power Sources*, 240, 404-410 (2013)
- 22) M. Wakisaka, S. Mitsui, Y. Hirose, K. Kawashima, H. Uchida, M. Watanabe : Electronic structures of Pt-Co and Pt-Ru alloys for CO-tolerant anode catalysts in polymer electrolyte fuel cells studied by EC-XPS, J. Phys. Chem. B, 110, 23489–23496 (2006)
- M. Watanabe, S. Motoo : Chemisorbed CO on a polycrystalline platinum electrode The effect of conditioning of the surface and of partial pressure of CO, *J. Electroanal. Chem.*, **206**, 197–208 (1986)
- 24) M. Umeda, M. Kokubo, M. Mohamedi, I. Uchida : Porous-microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidation, *Electrochim. Acta*, 48, 1367–1374 (2003)
- 25) M. Umeda, K. Nagai, M. Shibamine, M. Inoue : Methanol oxidation enhanced by the presence of O₂ at novel Pt-C co-sputtered electrode, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 7041-7049 (2010)
- 26) M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo : Preparation of highly dispersed Pt + Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol, *J. Electroanal. Chem.*, 229, 395-406 (1987)
- 27) H.A. Gasteiger, N. Marković, P.N. Ross Jr., E.J. Cairns : Temperature-dependent methanol electro-oxidation on well-characterized Pt-Ru alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 1795–1803 (1994)
- A.S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, DMFCs :
 From fundamental aspects to technology development, *Fuel Cells*, 1, 133–161 (2001)
- 29) E. Laviron : The use of linear potential sweep voltammetry and of a.c. voltammetry for the study of the surface electrochemical reaction of strongly adsorbed systems and of redox modified electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **100**, 263–270 (1979)