

Title	環境負荷低減化のための<special>CO2</special>還元法 と環境試料の原子スペクトル分析法の研究
Author(s)	金子, 聡
Journal	
URL	http://hdl.handle.net/10076/6129
Right	

第3章 メタノール溶媒を用いた各種金属電極によるCO₂の電気化学的還元

水溶液中のCO₂の電気化学的還元では、各種金属をカソード電極として用い、電極としての金属触媒特性を調べている^{1,2)}。それに基づいて金属電極を次のような4種類に分類できることを示した。1) 炭化水素類を生じるもの、2) COを主に生じるグループ、3) ギ酸を主に生じるグループ、4) CO₂の還元をほとんど行わず、水素のみを生じるグループ。また、プロピレンカーボネート中のCO₂の電気化学的還元では³⁾、1) COを主に生成するグループ、2) シュウ酸を主として生成するグループ、3) 水素のみを生じるグループに分類することができ、プロピレンカーボネート中ではギ酸はほとんど生成しなかった。

これまでメタノール溶媒を用いたCO₂の電気化学的還元では、銅電極が用いられているだけで、他の金属電極の触媒特性は検討されていない。したがって、第1章の各種支持電解質の影響の検討と並行して、電極としての金属触媒の影響を検討した。本章では、金、銀、チタン、インジウム、鉛などの各種金属電極を用いたメタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元の研究結果を述べる。水溶液中のCO₂の電気化学的還元の結果と比較するために、これまで水溶液中で一般的な炭酸水素カリウムを支持電解質として用いることを試みたが、メタノールには溶解しなかった。メタノールへの溶解度、導電性などを考慮し、水溶液で得られた結果との比較において支持電解質の影響を小さくするために、同じカリウム塩である水酸化カリウムを支持電解質として選択した。

3.1 金電極による電気化学的還元

3.1.1 緒言

金は銀、銅につぐ電気の良導体であり、様々な電気化学の分野で電極として用いられてきた。腐食が少ないことから、実際の電気化学産業における電極として長時間用いることができ、メタノールを用いたCO₂の電気化学的還元の工業化を考えると、有望な電極材質の一つである。金電極を用いた水溶液中のCO₂の電気化学的還元では、主にCOが生成することが報告されており^{1,2)}、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネートなどの非水溶媒中のCO₂の電気化学的還元でも、主にCOの生成が報告されている³⁾。水溶液及びアセトニトリルなどの非水溶媒中の金電極によるCO₂の電気化学的還元では、水素の発生が

比較的少なく、CO₂の還元が高効率で進行するため、金電極はメタノール溶媒でもCO₂の電気化学的還元非常に有効であると予想される。本節では、メタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元における金電極の還元特性について述べる。

3.1.2 装置及び実験条件

実験条件をTable 3.1.1に示す。電気化学的還元システムは、前節2.1.2で述べたものを用いた。参照電極は飽和カロメル電極を用いた。0.1M水酸化カリウムを支持電解質として用いた。0.1M水酸化カリウム/メタノール溶液のpHは13.9であり、CO₂を飽和させた後のpHは8.5であった。流した総電荷量は50Cであった。0.1M水酸化カリウム/メタノールへのCO₂の溶解度を15, 0, -15, -30°Cで調べ、水と純メタノールの溶解度と比較して、その結果をTable 3.1.2に示す⁴⁾。15°Cにおける0.1M水酸化カリウム/メタノールと純メタノールの溶解度の違いは、水酸化カリウム/メタノール溶媒中に炭酸水素イオンが形成されたためであろう。15°Cでメタノール中へのCO₂の溶解度は水より5倍大きく、0°C以下で8~15倍大きかった。ゆえに、本還元系におけるメタノール中へのCO₂の溶解度は、水より極めて高いことを確認した。

3.1.3 サイクリックボルタモグラム

メタノール溶媒における金電極によるサイクリックボルタモグラムを15, 0, -15, -25°Cで測定した。Fig. 3.1.1にCO₂飽和下及びN₂飽和下における金電極によるサイクリックボルタモグラムを示す。還元電流が0.1mA/cm²流れた電位をオンセット電位とすると、CO₂雰囲気下における還元電流は-1.0V付近から増加し始め、オンセット電位は-1.0Vであった。CO₂飽和下及びN₂飽和下におけるサイクリックボルタモグラムの形状が異なることから、CO₂雰囲気下ではCO₂還元が起こっていることが予想された。N₂雰囲気下のオンセット電位は、-1.5Vであった。N₂雰囲気下では水素のみを発生するため、この還元電流はメタノール中に含まれる僅かな水の分解によって生じたものと思われる。全ての温度において、CO₂雰囲気下のオンセット電位は、N₂雰囲気下より貴な電位であった。また、これらの両雰囲気下におけるオンセット電位は、温度を下げるにつれて減少した。オンセット電位及び還元電位は、電解液のpHと関係があると思われる。全ての温度において、サイクリックボルタモグラムにピークは観測されず、電位を卑にするにつれてさらなる還元反応が進行していると思われる。CO₂雰囲気下の還元電流密度は、N₂雰囲気下より大きかった。両雰囲気下とも、温度が増加するにつれて電流密度が増加した。オンセット電位を考慮して、金電極を用いたメタ

Table 3.1.1 Experimental conditions.

Cell	H-type cell
Working electrode	Au foil (30 mm × 20 mm, 0.05 mm thickness, 99.999 % purity)
Counter electrode	Pt foil (30 mm × 20 mm, 0.05 mm thickness, 99.98 % purity)
Reference electrode	Saturated calomel electrode
Electrolyte	
Catholyte	0.1 M KOH-methanol
Anolyte	0.1 M KOH-methanol
Carbon dioxide	99.9999 % purity
Potential	-1.6 to -2.4 V vs. SCE
temperature	-25, -15, 0, 15 °C

Table 3.1.2 Solubility of carbon dioxide in methanol and water.

Temperature (°C)	Solubility of CO ₂ (ml ml ⁻¹)	
	100 mM KOH-methanol	Water
15	6.7 (4.6)	1.07
0	8.2	1.72
-15	12.8	-
-30	16.0	-

Parentheses: pure methanol

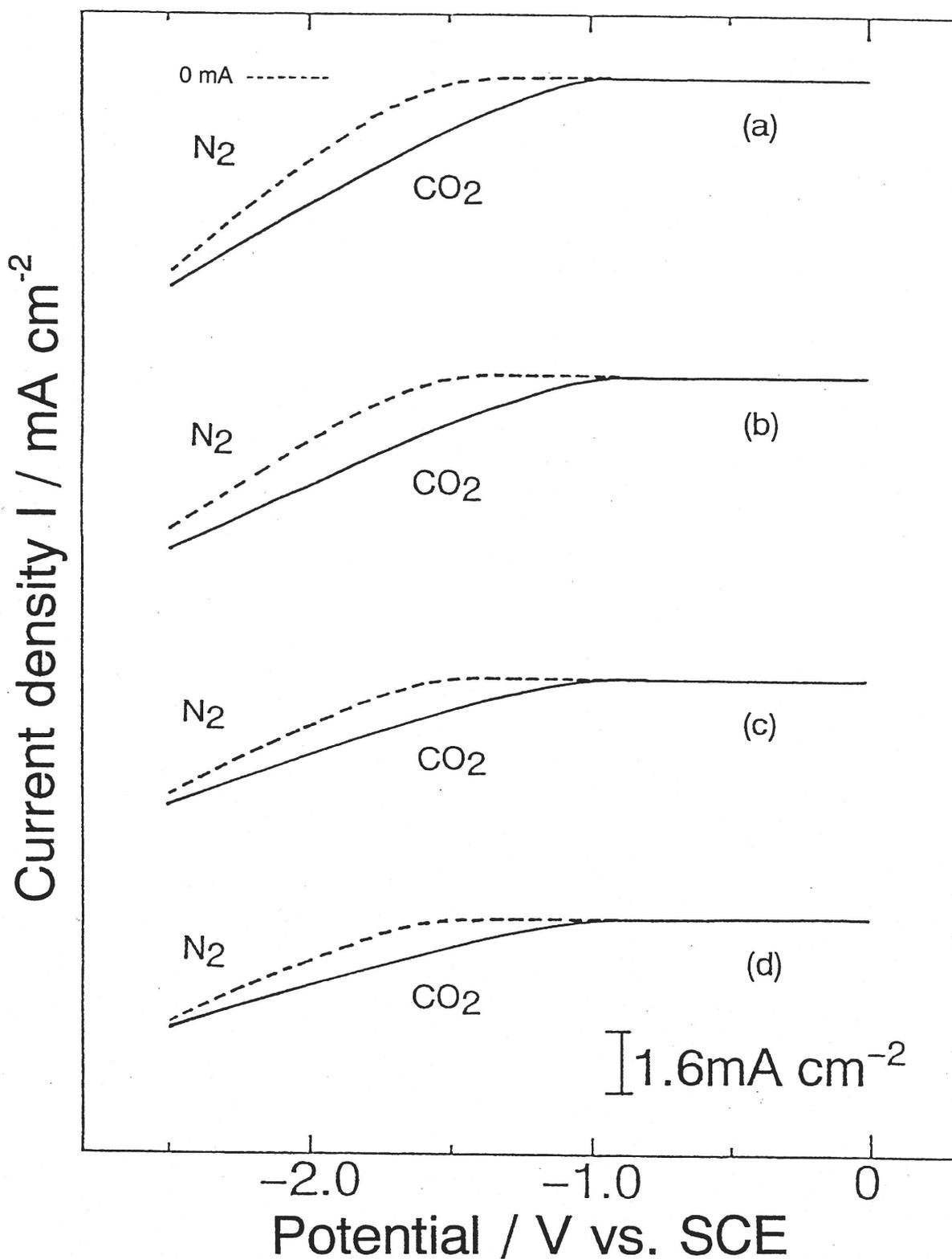


Fig. 3.1.1

Cyclic voltammograms on Au electrode in 100 mM KOH-methanol.

Solid line; CO_2 atmosphere, broken line; N_2 atmosphere,

(a); 15 °C, (b); 0 °C, (c); -15 °C, (d); -25 °C

ノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元を-1.6~-2.4Vの電位範囲で行った。

3.1.4 ファラデー効率への電位の影響

還元生成物のファラデー効率への電位の影響をFig. 3.1.2から3.1.5に示す。還元生成物は、COとギ酸であった。15°Cにおける結果をFig. 3.1.2に示す。COのファラデー効率は、電位を卑にするにつれて10.2%から72.5%まで増加した。水素のファラデー効率は、-2.0Vで最大49.7%であった。次に、0°Cの結果をFig. 3.1.3に示す。CO₂と競争反応である水素発生反応は、電位を卑にすると増加した。-2.2Vより貴な電位範囲では、水素発生物のファラデー効率は、6.4%以下に抑えられた。COの最大ファラデー効率は、50.9%であった。Fig. 3.1.4に-15°Cでの電気化学的還元の結果を示す。-2.2Vより貴な電位では、水素のファラデー効率は9.6%以下に抑えられた。COのファラデー効率は凸型の曲線であり、-2.2Vで最大値43.2%であった。ギ酸のファラデー効率は、9.3~14.7%の範囲であった。-25°Cにおける電気化学的還元の結果をFig. 3.1.5に示す。COとギ酸のファラデー効率は、-2.0V以下の電位では一定であったが、-2.0Vより貴な電位では減少した。水素発生物のファラデー効率は、-2.0V以上の電位で9.8%以下に抑えられた。水溶液中のCO₂の電気化学的還元において、水素発生が大きな問題の一つになっており、水素ができるだけ発生しないことが望ましい。金電極を用いたメタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元では、15°Cを除いて-2.2Vより貴な電位において10%以下に抑えられた。

金電極によるプロピレンカーボネート溶媒中のCO₂の電気化学的還元において、CO、ギ酸、シュウ酸の生成が報告されている³⁾。その電気化学的還元は、比較的卑な電位 (-2.8V vs.SCE) を必要とした。しかし、メタノール溶媒では比較的貴な電位でCOとギ酸が生成した。シュウ酸が生成しなかった理由は、本実験に使用したメタノール溶媒中に含まれる水分量が少なかったためであろう。メタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元は、ファラデー則に従うので総ファラデー効率は理論上100%になる。しかし、本システムにおいて総ファラデー効率は100%に達しなかった。水溶液中のCO₂の電気化学的還元でメタノールとエタノールの生成が報告されているため⁵⁾、残りのファラデー効率はアルコールの生成である可能性が考えられる。

3.1.5 ファラデー効率への温度の影響

金電極によるメタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元に対する温度の影響を調べた。その結果をFig. 3.1.6から3.1.10に示す。-1.8Vにおける電気化学的還元への温度の影響をFig.

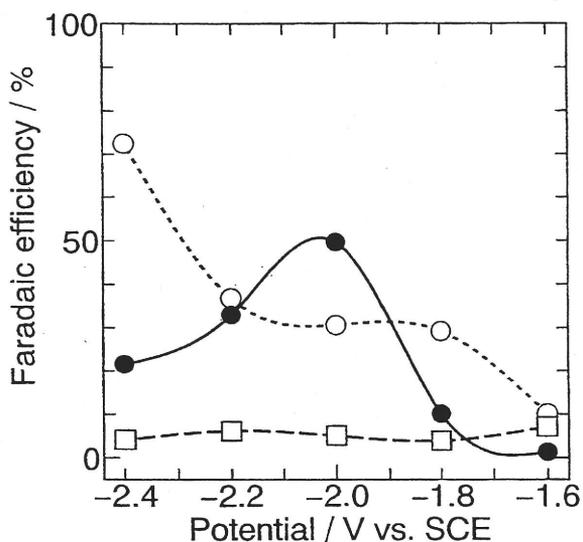


Fig. 3.1.2

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Au electrode in methanol at 15 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

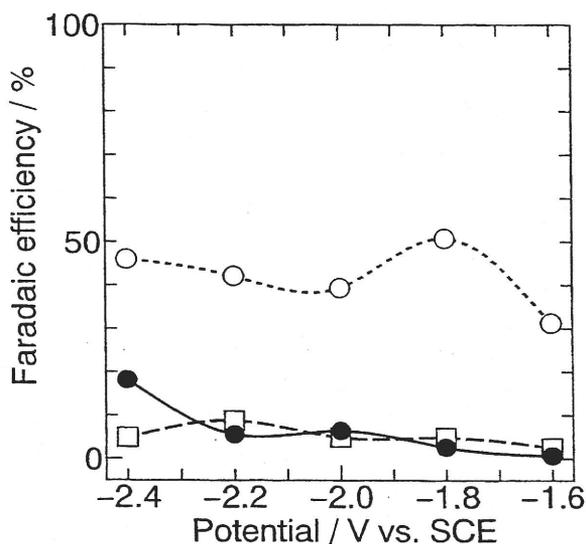


Fig. 3.1.3

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Au electrode in methanol at 0 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

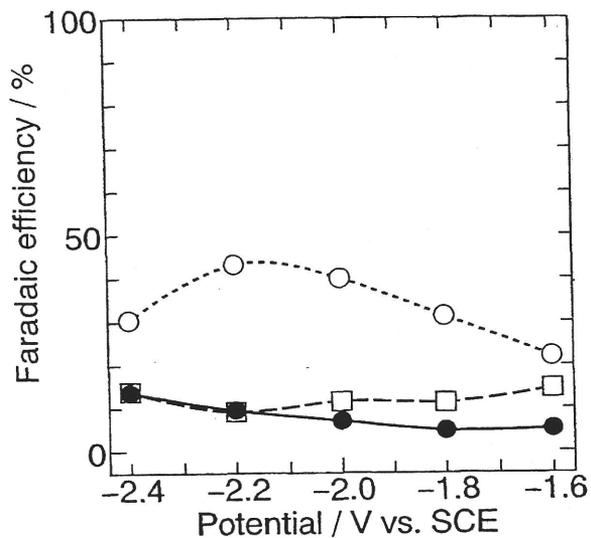


Fig. 3.1.4

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Au electrode in methanol at -15 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

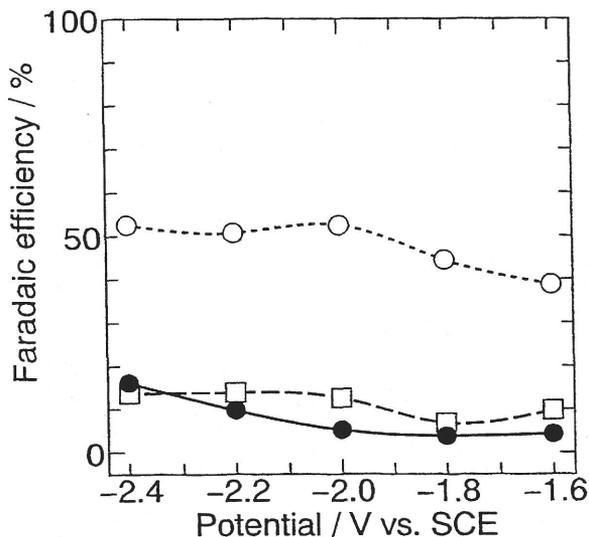


Fig. 3.1.5

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Au electrode in methanol at -25 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

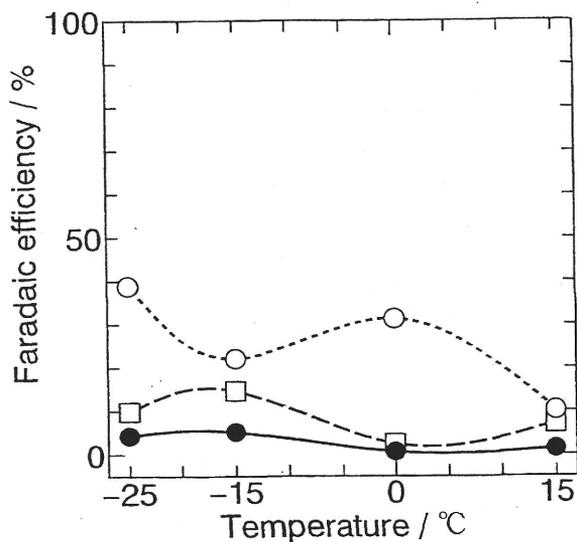


Fig. 3.1.6

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Au electrode in methanol at -1.6 V.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

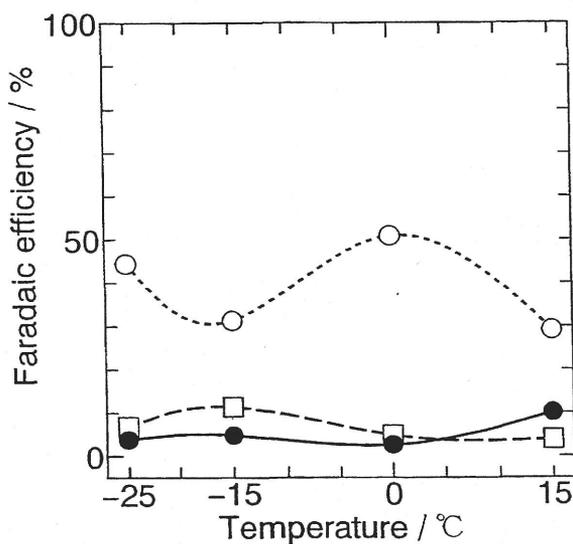


Fig. 3.1.7

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Au electrode in methanol at -1.8 V.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

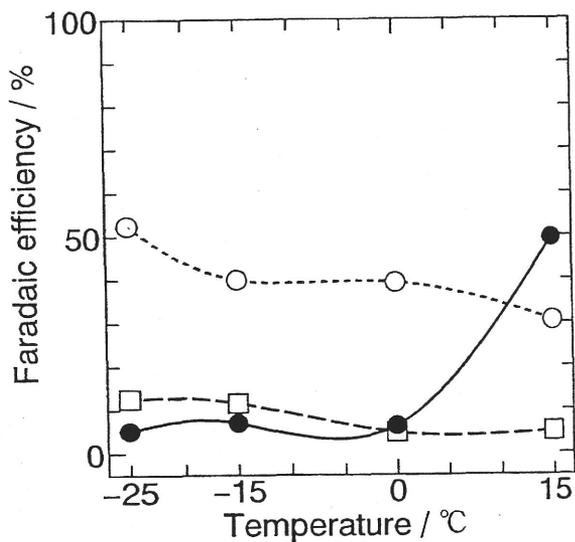


Fig. 3.1.8
 Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Au electrode in methanol at -2.0 V.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●
 Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

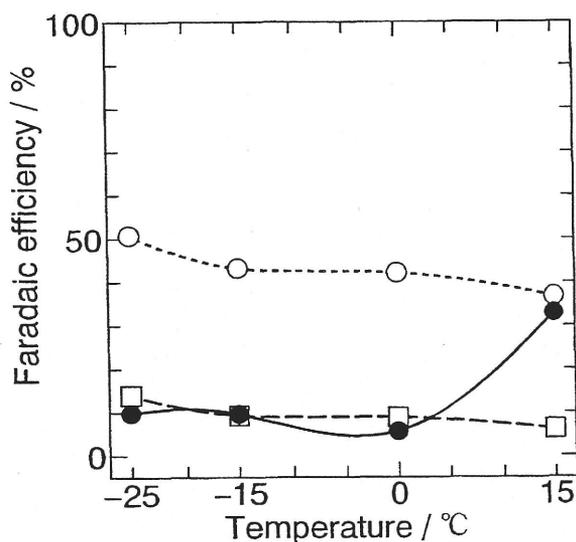


Fig. 3.1.9
 Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Au electrode in methanol at -2.2 V.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●
 Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

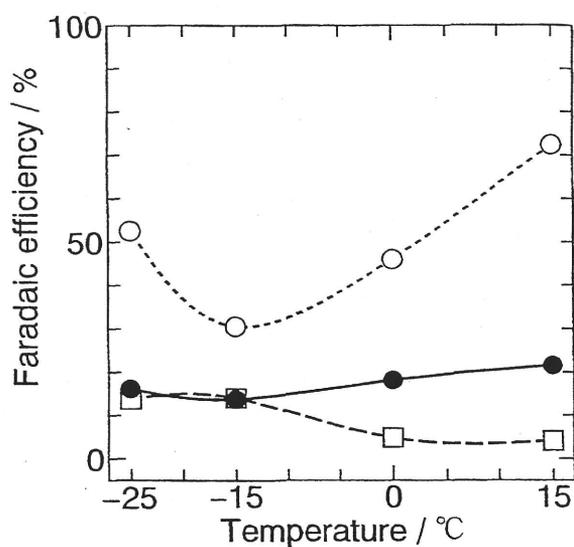


Fig. 3.1.10

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO_2 at Au electrode in methanol at -2.4 V.

CO ; \circ , HCOOH ; \square , H_2 ; \bullet

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

3.1.7に示す。水素のファラデー効率は温度の減少とともに減少した。しかし、COのファラデー効率は増加傾向にあった。ギ酸のファラデー効率は、 -15°C で最大となり15%であった。 -1.6V におけるCOとギ酸のファラデー効率への温度の影響の傾向は、 -1.8V の傾向と類似していた(Fig. 3.1.6)。 -2.0V における温度の影響をFig. 3.1.8に示す。COとギ酸のファラデー効率は温度を低下させると増加した。一方、水素発生は急激に減少した。 -2.2V における温度の影響の傾向は、 -2.0V の傾向と非常に類似していた(Fig. 3.1.9)。 -2.4V における温度の効果をFig. 3.1.10に示す。水素発生はファラデー効率は、温度を減少させると低下した。しかし、ギ酸のファラデー効率は増加した。COのファラデー効率は凹型を示し、最小値は -15°C で30.6%であった。坂田らは、 0°C において各種金属電極による KHCO_3 水溶液中の CO_2 の電気化学的還元を行い、金電極では低温において水素発生が増加することを報告した²⁾。しかし、メタノール溶媒中の金電極では 0°C 以下の低温が水素発生の抑制に極めて有効であることが分かった。この温度の効果は、低温においてメタノール電解液中の水素イオンと金電極表面との反応性が乏しいことに起因すると考えられる。

3.1.6 電流密度への温度の影響

CO_2 の電気化学的還元において、電流密度への温度の影響はこれまでほとんど検討されていない。したがって、各還元生成物の部分電流密度と総電流密度への温度の影響を調べた。まず、全ての電位において、温度を増加させると総電流密度は増加した。これは、サイクリックボルタモグラムで得られた結果と一致した。 -2.4V における電流密度への温度の影響をFig. 3.1.11に示す。ここで、水素発生の部分電流密度に対する CO_2 還元の部分電流密度の比を、水素発生に対する CO_2 還元の選択性として定義した。 CO_2 還元の部分電流密度のグラフは、上に凸であり、 0°C で最も高い値であった。しかし、水素発生の部分電流密度は、温度を低下させると著しく減少した。したがって、 0°C 以下の低温における選択性は、 15°C より増加した。 -2.2V における結果をFig. 3.1.12に示す。 CO_2 還元の部分電流密度は、 -15°C まで温度を低下させても、僅かに減少しただけであった。一方、水素発生の部分電流密度は、温度を減少させると著しく低下した。したがって、水素発生に対する CO_2 還元の選択性は、低温にすると著しく向上した。 -2.0V における結果をFig. 3.1.13に示す。 CO_2 還元と水素発生の部分電流密度とも、温度を下げるるとほぼ同じように減少したが、最も高い選択性を示したのは、 -25°C であった。各電位における最も高い選択性を示した温度をTable 3.1.3にまとめた。最も高い選択性は、低温領域(0°C 以下)で得られた。したがって、金電極におけるメタノール溶媒中の CO_2 の電気化学的還元では、低温にすると水素発生に対する CO_2 還元の選

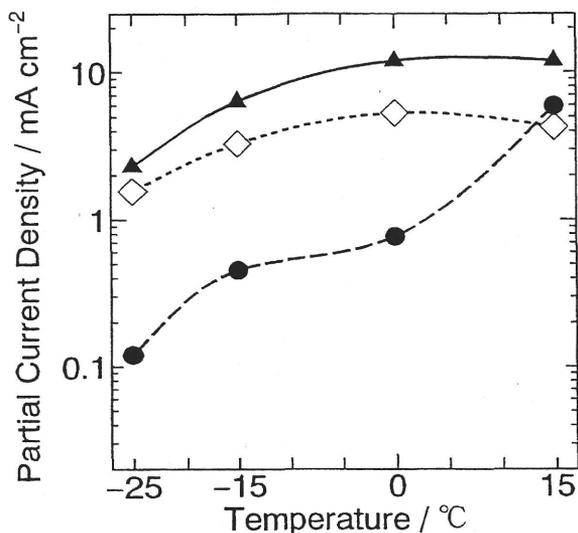


Fig. 3.1.11

Effect of temperature on partial current densities for CO₂ reduction and H₂ evolution by electrochemical reduction of CO₂ at Au electrode at -2.4 V.

Total current density; ▲
 PCD for CO₂ reduction; ◇
 PCD for H₂ evolution; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

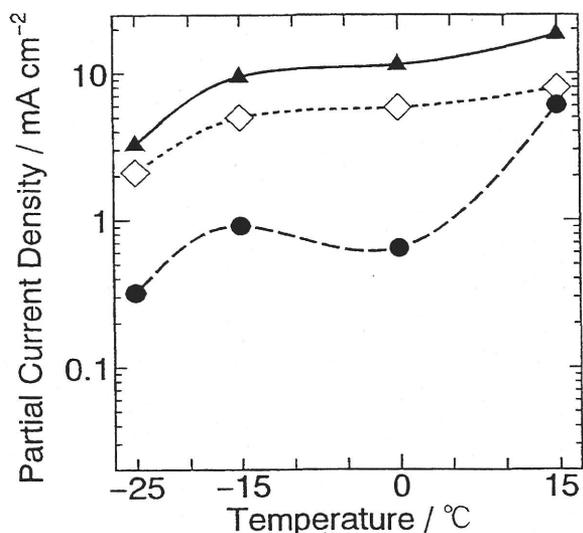


Fig. 3.1.12

Effect of temperature on partial current densities for CO₂ reduction and H₂ evolution by electrochemical reduction of CO₂ at Au electrode at -2.2 V.

Total current density; ▲
 PCD for CO₂ reduction; ◇
 PCD for H₂ evolution; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

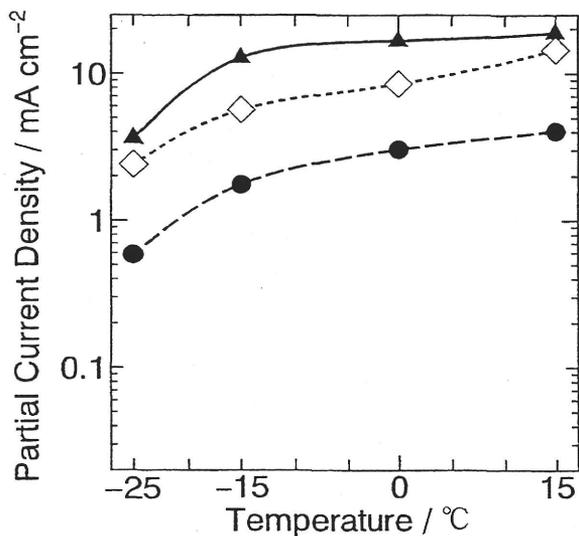


Fig. 3.1.13

Effect of temperature on partial current densities for CO₂ reduction and H₂ evolution by electrochemical reduction of CO₂ at Au electrode at -2.0 V.

Total current density; ▲

PCD for CO₂ reduction; ◇

PCD for H₂ evolution; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

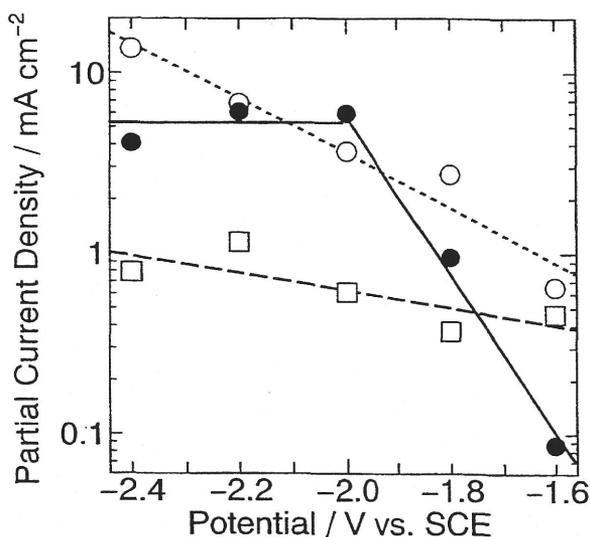


Fig. 3.1.14

Tafel plots of H₂ evolution and the products by electrochemical reduction of CO₂ at Au electrode at 15 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

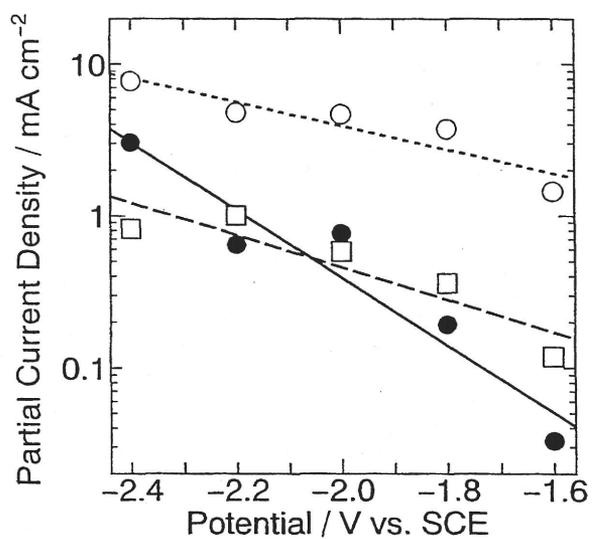


Fig. 3.1.15

Tafel plots of H₂ evolution and the products by electrochemical reduction of CO₂ at Au electrode at 0 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

Table 3.1.3

Best selectivity of CO₂ reduction at each potential.

Potential (V vs. SCE)	Temperature (°C)	Selectivity ^a
-2.4	-25	4.1
-2.2	0	9.0
-2.0	-25	12
-1.8	0	21
-1.6	0	47

^a ratio of partial current density for CO₂ reduction to PCD for H₂ evolution.

択性が向上することが分かった。本研究で得られた値は、金電極によるプロピレンカーボネート中のCO₂の電気化学的還元で得られた値³⁾より大きかった。

3.1.7 ターフェルプロット

水酸化カリウム/メタノール溶媒系におけるCO₂の電気化学的還元において溶媒中のCO₂の拡散を検討するために、金電極を用いたCO₂の電気化学的還元による還元生成物のターフェルプロットを調べた。ターフェルプロットを正確に評価する場合、高電流領域ではIR損を補正することが必要であるため、本還元系においても、ルギン毛管などをカソード電極にできるだけ近づけて参照電位とするなど、IR損をできるだけ生じないように試みたが、補正しきれないIR損が残ったままであった。電位-電流線図の直線の勾配からオームの法則を用いて補正することもできるが、本研究ではターフェルプロットの直線性のみを評価対象にしたため、見かけ電位で評価を行った。(他の金属電極によるターフェルプロットでも、見かけ電位で評価を行った。) 15°CにおけるターフェルプロットをFig. 3.1.14に示す。水素生成では、-2.0V付近から部分電流密度が増加せず、物質の拡散が反応の律速になっていると思われる。しかし、COとギ酸の部分電流密度は-2.4Vまで直線的に増加した。この結果は、COとギ酸が独立して生成され、それらの生成はこの電位範囲ではCO₂の拡散により制限されないことを示していると思われる。ゆえに、カソード電極への高いCO₂供給が15°Cにおいて達成されているであろう。次に、Fig. 3.1.15に0°Cにおけるターフェルプロットを示す。この電位では、CO、ギ酸、水素生成の部分電流密度は、卑な電位でさえ直線的に増加した。さらに、同様な傾向が-15°Cと-25°Cにおいても見られた。したがって、カソード電極への高いCO₂供給が0°C以下の温度においても達成されていると思われる。

3.1.8 まとめ

メタノール溶媒を用いた金電極によるCO₂の電気化学的還元を行い、主な還元生成物はCOとギ酸であった。CO生成はギ酸生成より優勢であった。15°Cを除いて水素発生は電位を貴にすると減少した。COのファラデー効率も温度を下げると増加したが、一方水素は減少した。したがって、水酸化カリウム/メタノール溶媒において低温にすると、水素発生を抑制すると思われる。メタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元において、電極に金を用いると、COが主還元生成物として得られることが分かり、水溶液中やプロピレンカーボネート中の電気化学的還元結果¹⁻³⁾と類似する傾向を示した。

3. 2 銀電極による電気化学的還元

3.2.1 緒言

銀は電気伝導性が金属中最大であり、合金、電気接点などに用いられている。また、良伝導性の特徴のため電極材料として用いられることも多い。銀電極による水溶液におけるCO₂の電気化学的還元では、主にCOが生成し、周期律表の同族である金電極と還元特性が類似している^{1,2)}。アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネートなどの非水溶媒中の銀電極を用いたCO₂の電気化学的還元も報告されており、COが主に生成することが報告されている³⁾。これまでの銀電極を用いたCO₂の電気化学的還元では、水素発生が比較的少なく、CO₂の還元が高効率で進行するため、銀電極はメタノール溶媒でもCO₂の電気化学的還元非常に有効であると予想される。

3.2.2 装置及び実験条件

実験条件はTable 3.2.1に示す。電気化学的還元システムは、前節2.1.2で述べたものを用いた。参照電極は、飽和カロメル電極を用いた。0.1M水酸化カリウムを支持電解質として用いた。定電位で-25~0℃において電気化学的還元を行った。流した総電荷量は50Cであった。

3.2.3 サイクリックボルタモグラム

メタノール溶媒における銀電極によるサイクリックボルタモグラムを-25~0℃で測定した。Fig. 3.2.1にCO₂飽和下及びN₂飽和下の銀電極によるサイクリックボルタモグラムを示す。還元電流が0.1mA/cm²流れた電位をオンセット電位とすると、CO₂雰囲気下における還元電流は、-1.7V付近から増加し始め、オンセット電位は-1.7Vであった。そのオンセット電位は全ての温度においてN₂飽和下より貴な電位であった。水溶液系におけるCO₂の電気化学的還元では、銀電極のオンセット電位は約-1.4V(vs.SCE)であり¹⁾、メタノール溶媒で得られたオンセット電位はより卑な電位であった。両雰囲気下とも、オンセット電位は温度を下げると貴な電位に移動する傾向があった。CO₂飽和下及びN₂飽和下におけるサイクリックボルタモグラムの形状が異なっていることから、CO₂雰囲気下ではCO₂還元が起こっていることが予想された。N₂雰囲気下では水素のファラデー効率が98%であり、CO₂還元は起こらなかった。この還元電流はメタノール中に含まれる僅かな水の分解によって生じたものと思われる。CO₂雰囲気下の還元電流密度は、N₂雰囲気下より大きかった。CO₂を飽和した後のカソード液のpHは8.5であり、N₂を飽和した後のpHは13.9であったため、pHの違いがオンセット

Table 3.2.1 Experimental conditions.

Cell	H-type cell
Working electrode	Ag foil (30 mm × 20 mm, 0.05 mm thickness, 99.999 % purity)
Counter electrode	Pt foil (30 mm × 20 mm, 0.05 mm thickness, 99.98 % purity)
Reference electrode	Saturated calomel electrode
Electrolyte	
Catholyte	0.1 M KOH-methanol
Anolyte	0.1 M KOH-methanol
Carbon dioxide	99.9999 % purity
Potential	-3.0 to -6.0 V vs. SCE
temperature	-25, -15, 0 °C

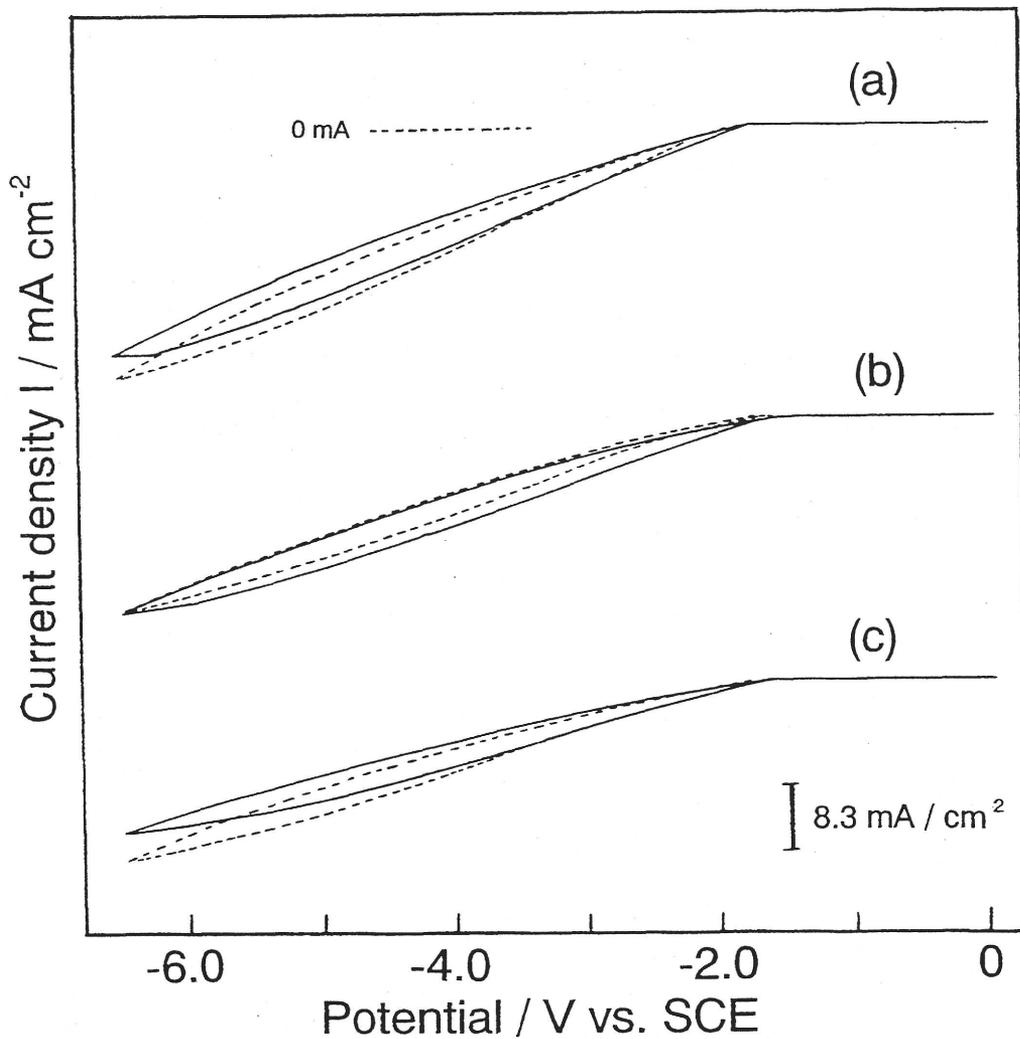


Fig. 3.2.1

Cyclic voltammograms on Ag electrode in 100 mM KOH-methanol.

Solid line; CO_2 atmosphere, broken line; N_2 atmosphere,

(a); 0 °C, (b); -15 °C, (c); -25 °C.

電位やボルタモグラムの形状に影響したのであろう。ボルタモグラムの形状から判断して、メタノール溶媒は大きなIR損を示した。通常、ルギン毛管などをカソード電極にできるだけ近づけて参照電位とする。本システムでも、できるだけ電位降下が出ないようにしたが、完全に溶液抵抗による電位降下を取り除くことはできなかった。温度を上げるとこのオーム損が小さくなるため、両雰囲気下とも還元電流密度は増加した。全ての温度において、サイクリックボルタモグラムにピークは観測されず、卑な電位ではさらなる還元反応が進行していると思われた。オンセット電位を考慮して、銀電極を用いたメタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元を-3.0~-6.5Vの電位範囲で行った。

3.2.4 ファラデー効率への電位の影響

Fig. 3.2.2から3.2.4に還元生成物のファラデー効率への電位の影響を示す。還元生成物はCOとギ酸であった。まず、0℃の結果をFig. 3.2.2に示す。水素とギ酸のファラデー効率は、電位を卑にするにつれて増加した。COの形成は-4.0Vより卑な電位ではほぼ一定であり(56%)、-4.0Vより貴にするにつれて16%に減少した。Fig. 3.2.3に-15℃での電気化学的還元の結果を示す。COのファラデー効率は電位を減少させるにつれて、66%まで増加した。ギ酸の生成は、電位に関わらずほぼ一定であり、約7%であった。水素生成のグラフは上に凸であり、全ての電位で12%以下に抑制することができた。-25℃における電気化学的還元の結果をFig. 3.2.4に示す。-6.5Vでは、溶液抵抗が大きいため50Cまでの電気化学的還元を行うことができなかった。COのファラデー効率は、電位を卑にするにつれて、88%まで急激に増加した。この温度ではCO₂の還元反応と競争反応である水素発生反応が3%以下に抑制できた。また、ギ酸のファラデー効率は、ほぼ一定であった。

一般的に水溶液中のCO₂の電気化学的還元において、水素発生反応が大きな問題となっており、水素ができるだけ発生しないことが望ましい。水酸化カリウムを支持電解質とした銀電極を用いたメタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元では、-25℃において3%以下に抑えられた。プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド溶媒中のCO₂の電気化学的還元において、COとシュウ酸の生成が銀電極を含む種々の金属電極で報告されている³⁾。坂田らは、0.05M-KHCO₃水溶液中において銀電極によるCO₂の電気化学的還元を行い、主な還元生成物はCOとギ酸であり、CO₂還元の総ファラデー効率は47%であることを報告した²⁾。水酸化カリウム/メタノールでは、シュウ酸は生成されなかったが、CO₂還元のファラデー効率は卑な電位では水溶液の場合より大きかった。シュウ酸が生成されなかった理由は、メタノール電解液中に含まれる水分量が少ないことに起因すると思われる。

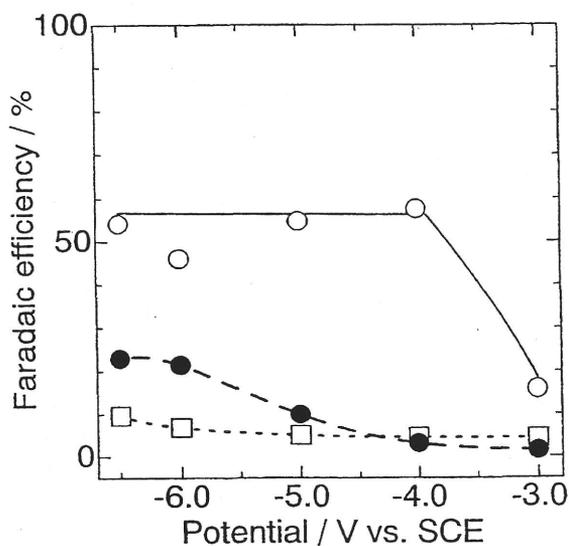


Fig. 3.2.2

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Ag electrode in methanol at 0 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

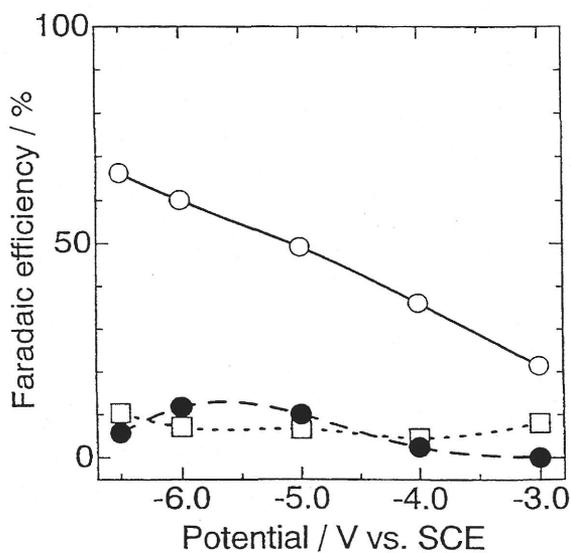


Fig. 3.2.3

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Ag electrode in methanol at -15 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

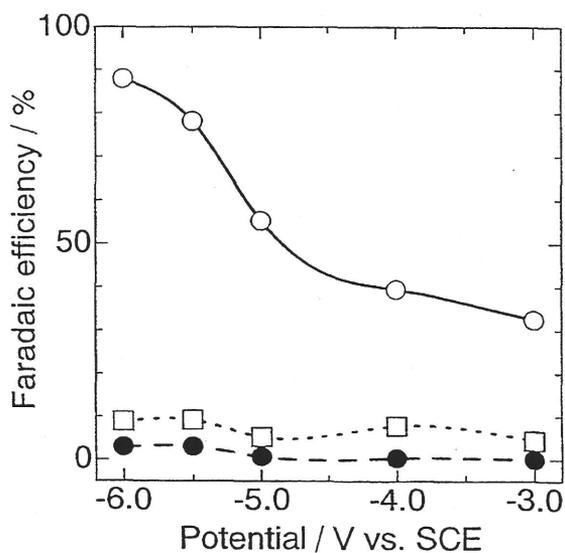


Fig. 3.2.4

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Ag electrode in methanol at -25 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

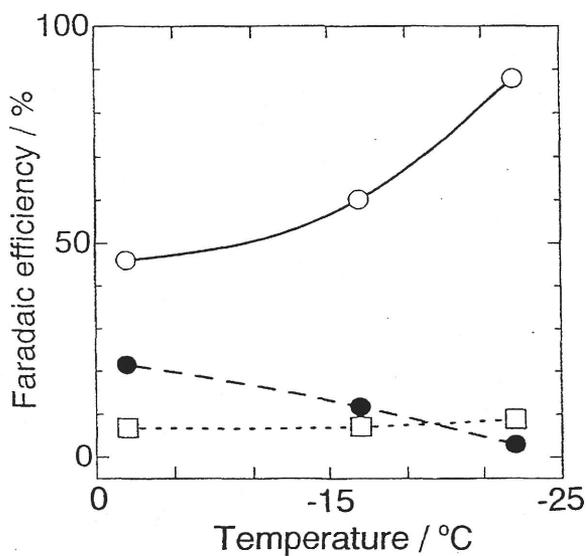


Fig. 3.2.5

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Ag electrode in methanol at -6.0 V.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

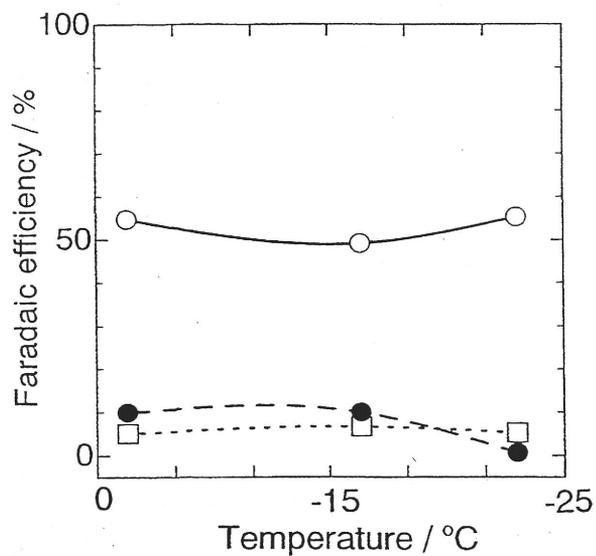


Fig. 3.2.6

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Ag electrode in methanol at -5.0 V.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

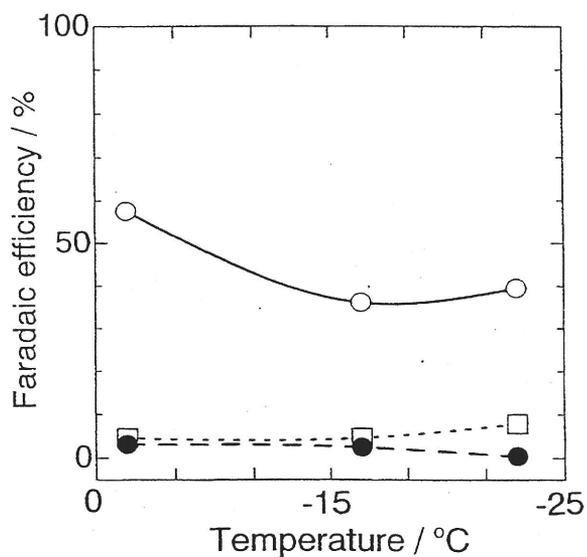


Fig. 3.2.7

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at Ag electrode in methanol at -4.0 V.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

3.2.5 ファラデー効率への温度の影響

銀電極によるCO₂の電気化学的還元に対する低温の影響は、水溶液中で全く調べられていない。したがって、銀電極によるメタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元に対する温度の影響を調べた。その結果をFig. 3.2.5から3.2.7に示す。-6.0Vにおける電気化学的還元への温度の影響をFig. 3.2.5に示す。この電位では、温度を減少させると水素のファラデー効率は減少したが、COの効率は急激に上昇した。ギ酸のファラデー効率はほぼ一定であった。これは、CO₂の溶解度の増加により電極表面におけるCO₂反応の増加に至ったためであろう。-5.0Vの電位における温度の効果をFig. 3.2.6に示す。水素生成のグラフは、温度を減少させるにつれて減少した。COとギ酸のファラデー効率は温度に依らずほぼ一定であり、その効率は、それぞれ53%と6%であった。Fig. 3.2.7に-4.0Vにおける温度の効果を示す。水素生成は、全ての温度で3%以下に抑えられた。COのファラデー効率は温度を減少させると減少した。ギ酸のファラデー効率はほぼ一定であり、5%から7%の範囲であった。-3.0Vでは、温度を下げるとCOのファラデー効率は16%から32%に増加した。ギ酸のファラデー効率のグラフは上に凸であり、最大値は-15℃で得られ、8%であった。水素のファラデー効率は全ての温度で1.5%以下であった。坂田らは、0.05M-KHCO₃水溶液中において銀電極によるCO₂の電気化学的還元を20℃と0℃で行い、温度を0℃に減少させると水素発生が33%に減少することを報告した²⁾。銀電極を用いた水酸化カリウム/メタノール溶媒においても、同様に低温が水素発生の抑制に極めて有効であることが分かった。これらの効果は、低温におけるメタノール溶媒中の銀電極表面と水素イオンとの反応性が乏しいことに起因すると考えられる。

3.2.6 電流密度への温度と電位の影響

メタノール溶媒中の銀電極によるCO₂の電気化学的還元において、電流密度への温度の影響を-6.0~-3.0Vで調べた。まず、全ての電位において、温度を増加させると総電流密度は増加した。これは、サイクリックボルタモグラムで得られた結果と一致した。CO₂還元と水素発生の部分電流密度への温度効果の典型的なグラフをFig. 3.2.8に示す。ここで、水素発生の部分電流密度に対するCO₂還元の部分電流密度の比を、水素発生に対するCO₂還元の選択性として定義した。全ての電位において、CO₂還元の部分電流密度のグラフは温度を低下させてもほぼ一定であったが、水素発生の部分電流密度は温度を下げると急激に減少した。したがって、温度を減少させると選択性が著しく増加した。-25℃で得られた選択性の値は、

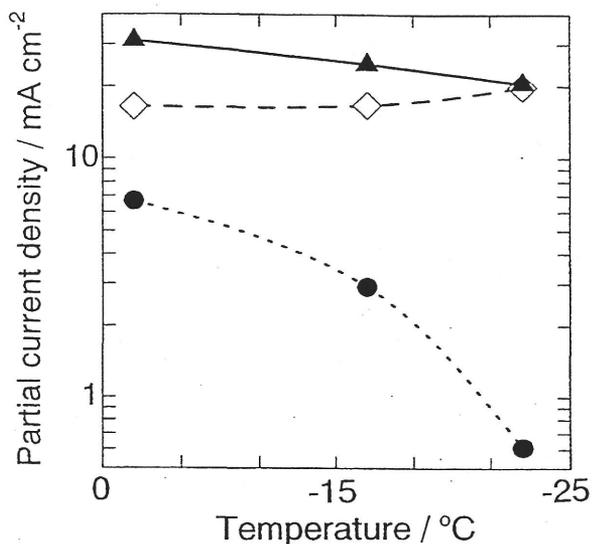


Fig. 3.2.8

Effect of temperature on partial current densities for CO₂ reduction and H₂ evolution by electrochemical reduction of CO₂ at Ag electrode at -6.0 V.

Total current density; ▲
 PCD for CO₂ reduction; ◇
 PCD for H₂ evolution; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

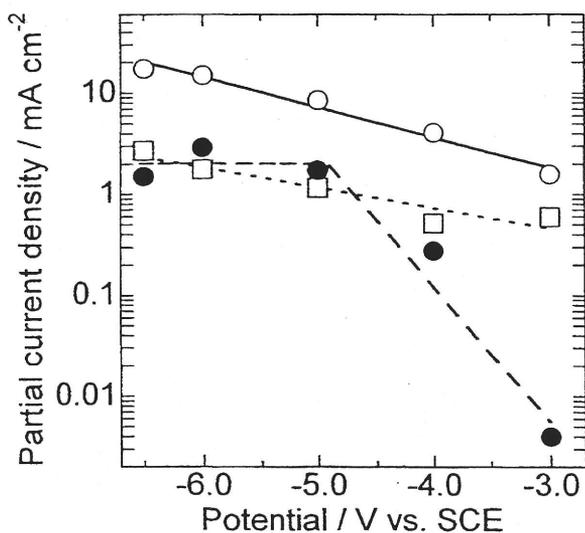


Fig. 3.2.9

Tafel plots of H₂ evolution and the products by electrochemical reduction of CO₂ at Ag electrode at -15 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

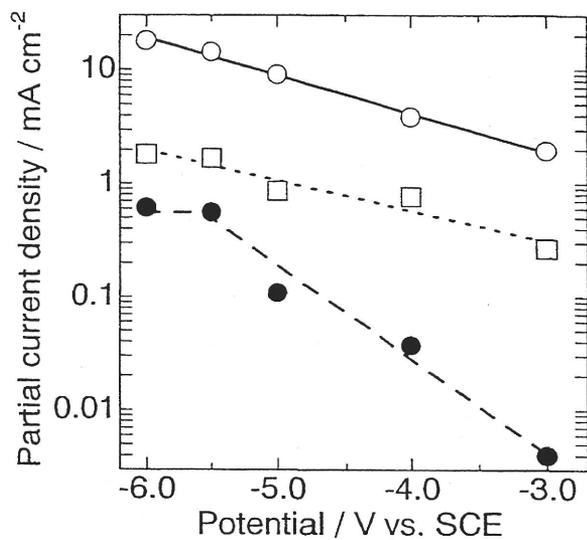


Fig. 3.2.10

Tafel plots of H₂ evolution and the products by electrochemical reduction of CO₂ at Ag electrode at -25 °C.

CO; ○, HCOOH; □, H₂; ●

Catholyte and anolyte; 100 mM KOH / methanol

プロピレンカーボネート中の銀電極によるCO₂の電気化学的還元における選択性³⁾よりほぼ同じか、高い値であった。したがって、メタノール中の銀電極によるCO₂還元の選択性の向上に低温は非常に効果的であった。

溶媒中のCO₂の拡散を検討するために、銀電極を用いたCO₂の電気化学的還元による還元生成物のターフェルプロットを調べた。典型的なターフェルプロットをFig. 3.2.9, 3.2.10に示す。全ての温度で、COとギ酸の部分電流密度は-6.0Vまで直線的に増加した。一方、-25℃と-15℃では、水素発生において-5.0~-5.5Vで物質の拡散が律速になっていると思われる。この結果は、COとギ酸が独立して生成され、それらの生成はこの電位範囲ではCO₂の拡散により制限されないことを示していると思われる。ゆえに、カソード電極への高いCO₂供給が低温においても達成されているであろう。

3.2.7 まとめ

水酸化カリウム/メタノール溶媒を用いた銀電極によるCO₂の電気化学的還元を行い、主な還元生成物はCOとギ酸であった。CO生成はギ酸生成より優勢であった。CO生成は電位を卑にすると増加した。比較的卑な電位では、温度を低下させるとCOのファラデー効率は増加したが、水素のファラデー効率は減少した。水素発生に対するCO₂還元の選択性は温度を下げることにより向上した。低温は水酸化カリウム/メタノール溶媒中の水素発生の抑制に効果があると思われる。メタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元において、銀電極を用いると、主にCOが生成することが分かった。この結果は、水溶液中やプロピレンカーボネート溶媒中の結果¹⁻³⁾と類似していた。

3. 3 チタン電極による電気化学的還元

3.3.1 緒言

金属チタンは水素吸蔵金属の一つである^{7,8)}。水素吸蔵金属は、水素に対して非常に高い親和性を持ち、チタン金属上での吸着は可逆で起こる。Zakharianらは、最近CO₂吸着化学種が水素吸蔵金属上で多く形成されることを報告した⁹⁾。藤島らは、水溶液中でパラジウム金属上での水素の脱着と同時にCO₂還元が増加することと、電荷移動反応が比較的速い電位範囲において水素の吸着がCO₂還元に対して有効であることを報告した¹⁰⁾。チタン電極を用いた水溶液中のCO₂の電気化学還元では、水素しか発生しないことが報告されているが^{1,2)}、水

素を吸蔵させることによりCO₂の電気化学還元反応が起こることが期待される。本節では、メタノール溶媒中のチタン電極及び水素吸蔵チタン電極を用いたCO₂の電気化学的還元について述べる。

3.3.2 装置及び実験条件

実験条件はTable 3.3.1に示す。電気化学的還元システムは、前節2.1.2で述べたものを用いた。参照電極には、飽和カロメル電極を用いた。チタン線と白金メッシュはアルミナ研磨剤で物理研磨し、アセトンで脱脂した。チタン線（水素吸蔵無し）は数秒間6.6M硝酸で化学研磨した。水素吸蔵チタン電極は、チタン線を6.6M硝酸で化学研磨した後、200Cの電荷量まで0°Cで1M硫酸中において100mA電流を流すことにより作製した¹¹⁾。白金メッシュは1分間18M硫酸で化学処理した。最後に、これらの電極は高純度のメタノールと水で洗浄した。

3.3.3 サイクリックボルタンメトリー

メタノール溶媒におけるチタン電極及び水素吸蔵チタン電極によるサイクリックボルタモグラムを15, 0, -15, -25°Cで測定した。Fig. 3.3.1にCO₂飽和下及びN₂飽和下におけるチタン電極及び水素吸蔵チタン電極によるサイクリックボルタモグラムを示す。還元電流が0.1mA/cm²流れた電位をオンセット電位とすると、CO₂雰囲気下におけるチタン電極による還元電流は-1.8V付近から増加し始めたので、そのオンセット電位は-1.8Vであり、全ての温度においてN₂飽和下より卑な電位であった。水溶液系におけるCO₂の電気化学的還元では、チタン電極のオンセット電位は約-1.0V(vs.SCE)であり¹²⁾、メタノール溶媒で得られたオンセット電位はより卑な電位であった。両雰囲気下とも、オンセット電位は温度を下げると卑な電位に移動する傾向があった。水素吸蔵チタン電極では、CO₂雰囲気下で還元電流は-1.7V付近から増加し始めたので、オンセット電位は-1.7Vであり、その電位は全ての温度においてチタン電極と同様にN₂飽和下より卑な電位であった。しかし、CO₂飽和下及びN₂飽和下におけるオンセット電位の差は、チタン電極より水素吸蔵チタン電極の方が小さかった。水素吸蔵チタン電極でも、両雰囲気下ともオンセット電位は温度を下げると卑な電位に移動する傾向であった。CO₂雰囲気下の還元電流密度は、N₂雰囲気下より小さかった。チタン電極と水素吸蔵チタン電極によるサイクリックボルタモグラムの形状は、ほぼ類似していた。CO₂を飽和した後のカソード液のpHは8.5であり、N₂を飽和した後のpHは13.9であったため、pHの違いがオンセット電位やボルタモグラムの形状に影響したと思われる。N₂雰囲気下では水素のみが発生し、CO₂還元は起こらなかった。この還元電流はメタノール中に含

Table 3.3.1 Experimental conditions for electrochemical reduction of CO₂ at Ti electrode in methanol.

Cell:	H-type cell
Working electrode:	Ti wire (ϕ 0.50 \times 250 mm, 99.9% purity)
Counter electrode:	Pt mesh (100 mesh, ϕ 0.07 \times 50 \times 50 mm, 99.98% purity)
Reference electrode:	Saturated calomel electrode
Electrolyte:	100 mM KOH/methanol
Carbon dioxide:	99.9999% purity
Potential:	-2.0 to -2.4 V vs SCE
Temperature:	15, 0, -15, -30°C

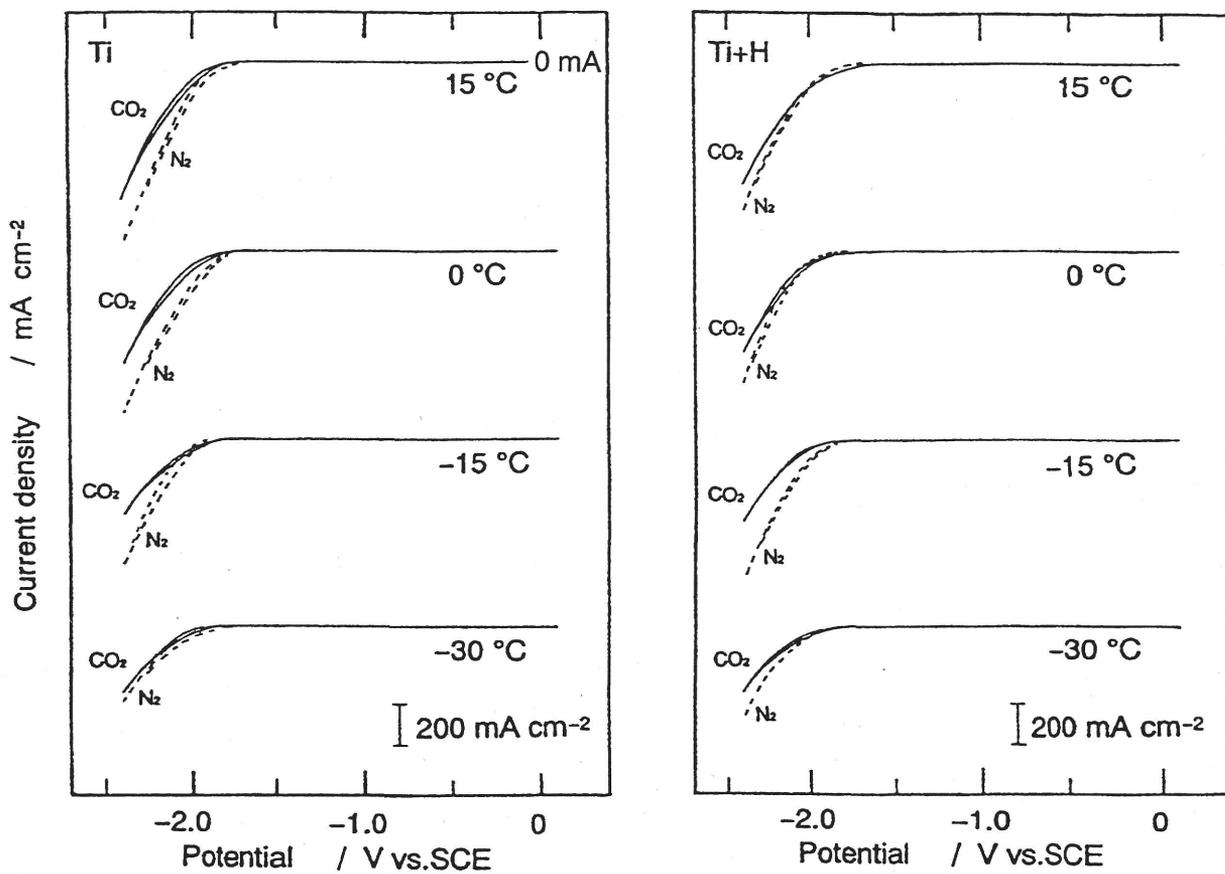


Fig. 3.3.1

Cyclic voltammograms on Ti and Ti+H electrodes in 100 mM KOH-methanol.

Solid line: CO₂ atmosphere; broken line: N₂ atmosphere.

まれる僅かな水の分解によって生じたものと思われる。CO₂飽和下及びN₂飽和下におけるサイクリックボルタモグラムの形状が異なることから、CO₂雰囲気下ではCO₂還元が起こっていることが予想された。全ての温度において、サイクリックボルタモグラムにピークは観測されず、電位を卑にするにつれてさらなる還元反応が進行していると思われた。オンセット電位を考慮して、チタン電極及び水素吸蔵チタン電極を用いたメタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元を-2.0~-2.4Vの電位範囲で行った。

3.3.4 電位の影響

Fig. 3.3.2から3.3.7は、-30~15°Cにおけるチタン及び水素吸蔵チタン電極によるCO₂の電気化学的還元による還元生成物のファラデー効率への電位の影響を示す。CO₂からの還元生成物は、COとギ酸であった。15°Cでは、Fig. 3.3.2, 3.3.3に示すようにチタン電極によるCOのファラデー効率は電位が貴になるにつれて、4%から20%に増加し、水素吸蔵チタン電極では5%から28%に増加した。チタン電極では、ギ酸の最大ファラデー効率は-2.1Vで20%であったが、水素吸蔵チタン電極では電位を下げるにつれて、ギ酸のファラデー効率は減少した。両電極とも微量のメタンが生成した。CO₂還元と競争反応である水素生成は、両電極とも電位を卑にするにつれて増加し、その効率は40%から100%であった。Fig. 3.3.4, 3.3.5は、0°Cにおけるチタン電極と水素吸蔵チタン電極による結果を示す。チタン電極によるCOとギ酸の最大ファラデー効率は、-2.1Vでそれぞれ12%と25%であった。水素吸蔵チタン電極では、COの最大効率は-2.2Vで得られ、26%であった。ギ酸のファラデー効率のグラフは下に凸で、最小効率は10%であり、-2.2Vで得られた。水素生成は電位を下げるにつれて、40%から87%に増加した。0°Cにおいて、チタン電極と水素吸蔵チタン電極によるCO₂還元の違いは、ほとんど見られなかった。-15°Cでは、チタン電極によるCOの最大ファラデー効率は-2.1Vで15%であった。ギ酸のファラデー効率のグラフは上に凸で、最大効率は-2.2Vで得られ、30%であった。しかし、水素吸蔵チタン電極では、ギ酸のファラデー効率のグラフは、-2.1Vで下に凸であり、最大効率は41%であった。水素吸蔵チタン電極によるCOの最大ファラデー効率は、-2.1Vで28%であり、両電極ともCOの最大ファラデー効率は-2.1Vで得られた。水素生成はチタン電極では電位が卑になるにつれて増加し、最大効率は-2.4Vの電位で79%であった。しかし、水素吸蔵チタン電極での水素発生はチタン電極の場合より小さく、-2.3Vまで電位を卑にするにつれて51%まで増加したのみであった。Fig. 3.3.6, 3.3.7は、-30°Cにおける結果を示す。チタン電極によるCOの最大ファラデー効率は、-2.2Vの電位で31%であった。水素吸蔵チタン電極では、COのファラデー効率の曲線は

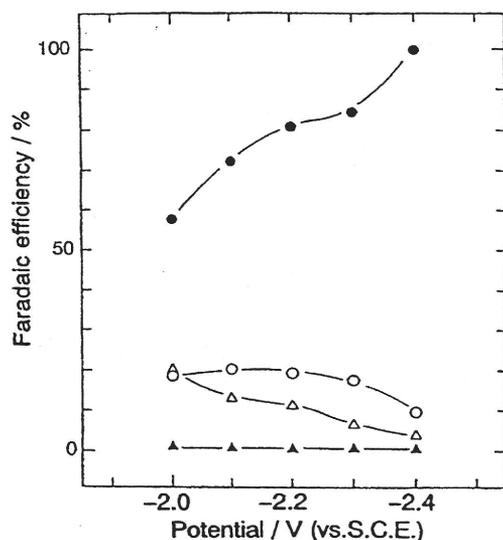


Fig. 3.3.2

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at 15 °C.

HCOOH, ○; CO, △;
 CH₄, ▲; H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

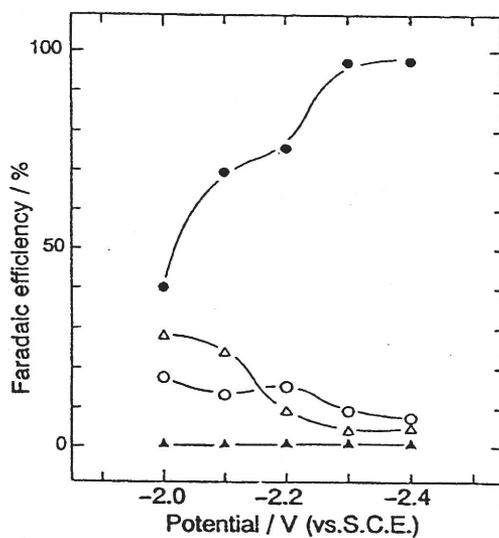


Fig. 3.3.3

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at 15 °C.

HCOOH, ○; CO, △;
 CH₄, ▲; H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

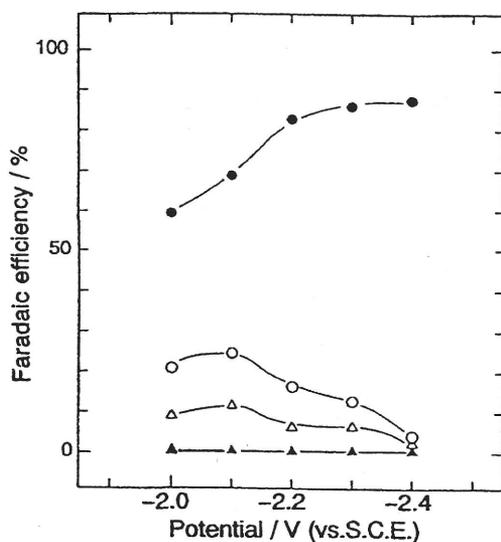


Fig. 3.3.4
Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at 0 °C.

HCOOH, ○; CO, △;
CH₄, ▲; H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

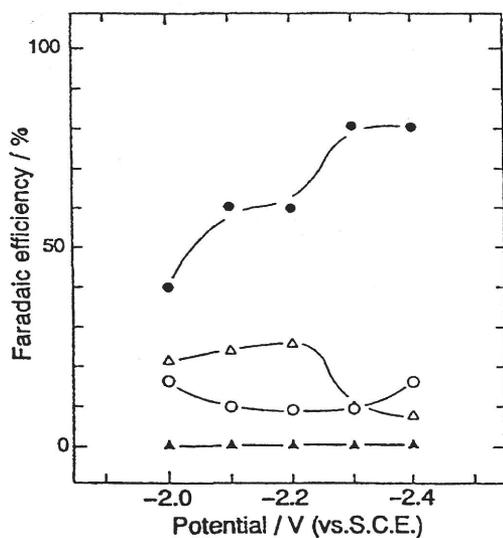


Fig. 3.3.5
Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at 0 °C.

HCOOH, ○; CO, △;
CH₄, ▲; H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

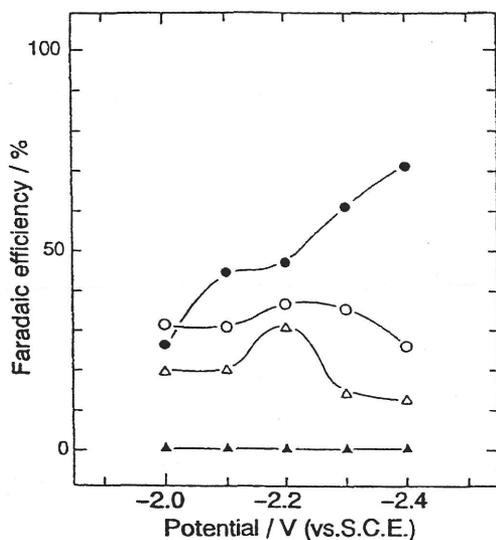


Fig. 3.3.6

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at -30 °C.

HCOOH, ○; CO, △;
 CH₄, ▲; H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

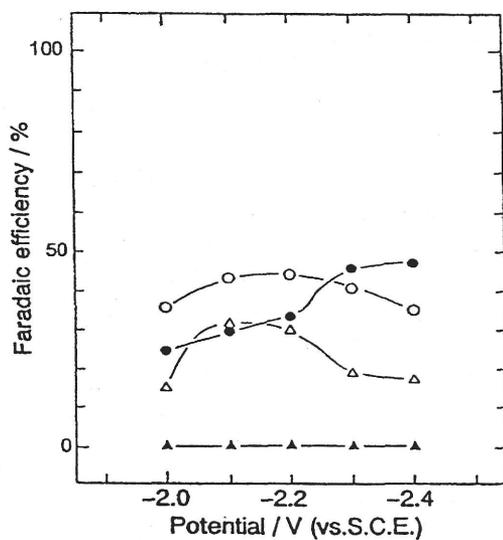


Fig. 3.3.7

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at -30 °C.

HCOOH, ○; CO, △;
 CH₄, ▲; H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

-2.1Vで最大となり、その電位以下では電位が卑になるにつれて減少した。ギ酸のファラデー効率は、-2.2Vまでの電位では37%まで増加し、その電位以下では減少した。水素吸蔵チタン電極では、ギ酸のファラデー効率のグラフは上に凸であり、最大値は-2.1Vで得られ、その効率は44%であった。-30℃では、チタン電極による水素発生は電位を卑にするにつれて急激に増加したが、水素吸蔵チタン電極では電位を卑にするにつれて徐々に増加した。比較的卑な電位で低温では、CO₂還元ファラデー効率は水素吸蔵チタン電極の方がチタン電極より大きかった。両電極とも15℃では電位を下げるにつれてCO₂還元の総ファラデー効率は増加した。

CO₂還元と水素発生の部分電流密度への電位の影響を調べた。典型的なターフェルプロットをFig. 3.3.8, 3.3.9に示す。全ての温度でチタン及び水素吸蔵チタン電極とも卑な電位にするにつれて水素発生の部分電流密度は増加した。チタン電極では-30~15℃においてCOとギ酸の部分電流密度が、-2.2V付近から増加せず、物質の拡散が律速になっていると思われる。また、水素吸蔵チタン電極では、低温においてのみ-2.2V付近で、COとギ酸の生成はCO₂の拡散により制限されていると思われる。CO₂還元の最大部分電流密度は、チタン電極では-2.3Vで得られた。一方、チタン電極ではCO₂還元の部分電流密度は電位とともに増加した。水素吸蔵チタン電極によるCO₂還元の部分電流密度は、チタン電極の部分電流密度より大きかった。

チタン電極及び水素吸蔵チタン電極による水酸化カリウム/メタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元への電位の影響をまとめると、次のようになる。(1) 主な還元生成物は、ギ酸とCOであった。(2) 15℃を除いて、COの形成は最大となる電位が存在する。(3) チタン電極によるギ酸の最大ファラデー効率は、-2.1Vまたは-2.2Vで得られた。(4) 両電極とも、電位を卑にするにつれて水素生成が増加した。(5) 水素吸蔵チタン電極によるCO₂還元の部分電流密度は、チタン電極の部分電流密度より高かった。

プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド溶媒中のチタン電極によるCO₂の電気化学的還元において、CO、シュウ酸及びギ酸の生成が報告されている³⁾。その有機溶媒中では、比較的高い電位(-2.8V vs.SCE)がCO₂の電気化学的還元に必要な電位であった。水酸化カリウム/メタノールでは、COとギ酸が比較的低い電位でチタン及び水素吸蔵チタン電極により生成された。シュウ酸が生成されなかった理由は、メタノール電解液中に含まれる水分量が少ないことに起因すると思われる。

3.3.5 温度の影響

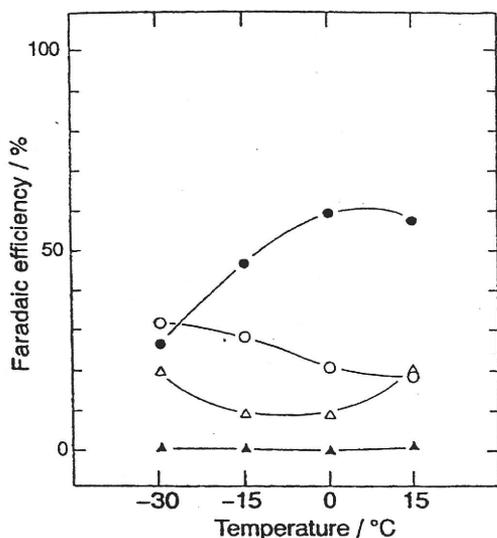


Fig. 3.3.10

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at -2.0 V.

HCOOH, ○; CO, △;
 CH₄, ▲; H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

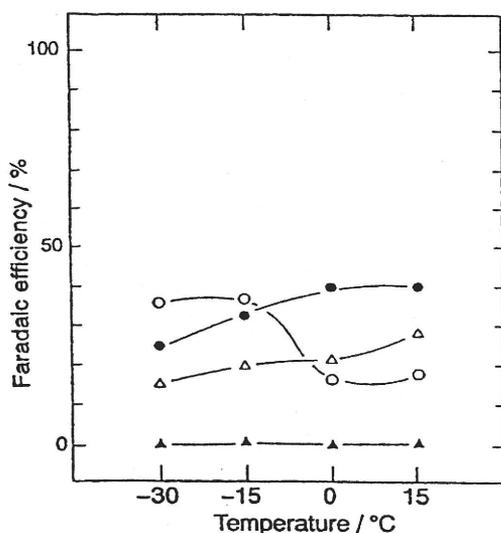


Fig. 3.3.11

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at -2.0 V.

HCOOH, ○; CO, △;
 CH₄, ▲; H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

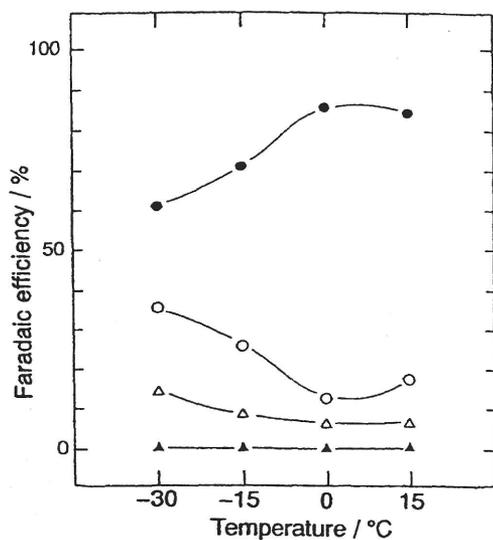


Fig. 3.3.12

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at -2.2 V.

HCOOH, ○; CO, △;
 CH₄, ▲; H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

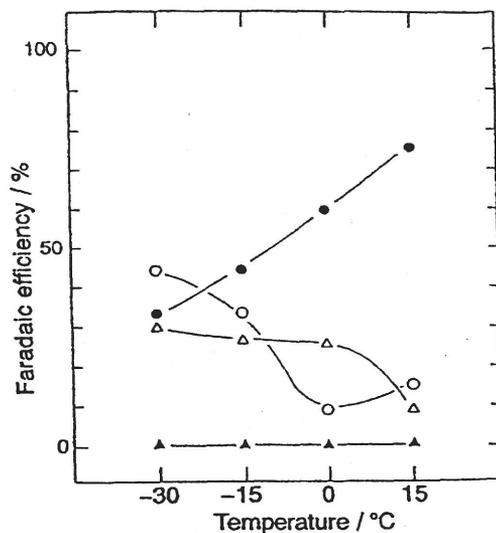


Fig. 3.3.13

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at -2.2 V.

HCOOH, ○; CO, △;
 CH₄, ▲; H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

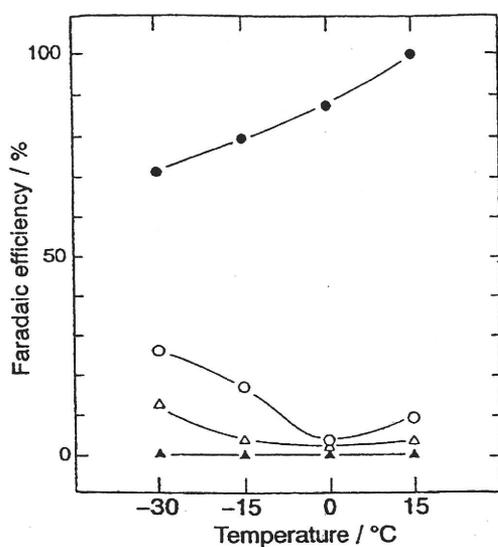


Fig. 3.3.14

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at -2.4 V.

HCOOH, ○; CO, △;
CH₄, ▲; H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

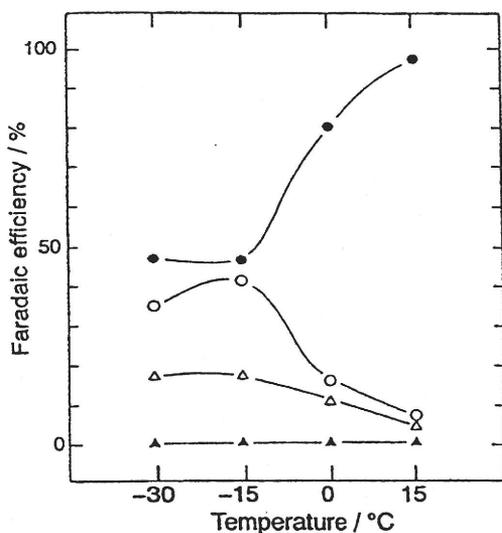


Fig. 3.3.15

Effect of temperature on Faradaic efficiencies for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at -2.4 V.

HCOOH, ○; CO, △;
CH₄, ▲; H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

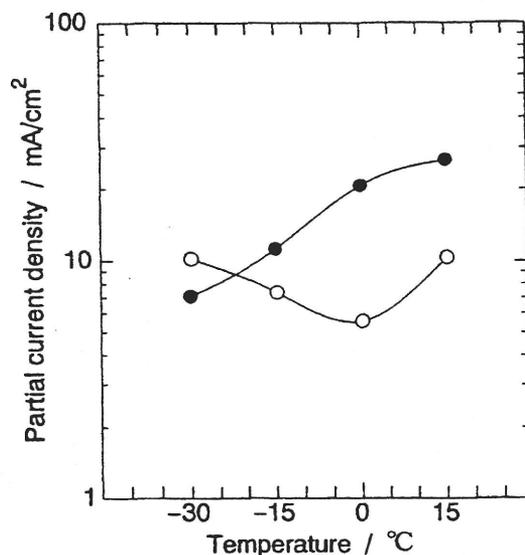


Fig. 3.3.16

Effect of temperature on partial current density for hydrogen formation and total current density for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti electrode in methanol at -2.2 V.

Total of CO₂ reduction, ○; H₂, ●;
Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

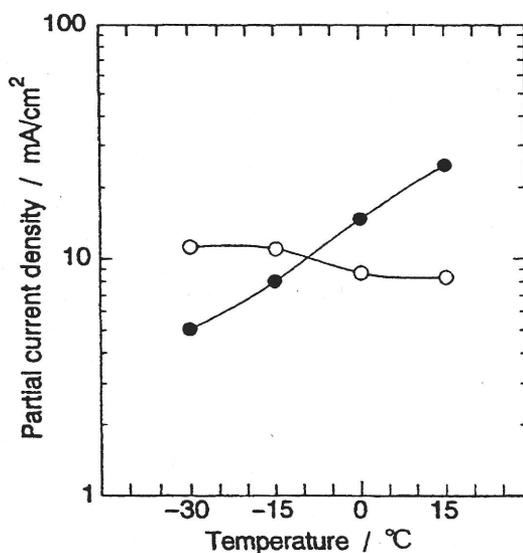


Fig. 3.3.17

Effect of temperature on partial current density for hydrogen formation and total current density for the products by CO₂ electrochemical reduction at Ti+H electrode in methanol at -2.2 V.

Total of CO₂ reduction, ○; H₂, ●;
Catholyte/anolyte: 100 mM KOH-methanol.

水溶液中のCO₂還元に対する温度の影響は、これまでほとんど調べられていない。したがって、チタン電極によるCO₂の電気化学的還元による還元生成物のファラデー効率に対する温度の影響を、水酸化カリウム/メタノール溶媒中で調べた。Fig. 3.3.10から3.3.15にチタン及び水素吸蔵チタン電極による還元生成物のファラデー効率に対する温度の影響を示す。-2.0Vでチタン電極によるギ酸生成の効率は、温度が増加するにつれて減少したが、水素の効率は、温度の増加とともに増加した(Fig. 3.3.10)。-2.1Vでも同じ傾向が見られた。比較的卑な電位(-2.2, -2.3, -2.4V)では、0℃以下の低温領域でチタン電極によるギ酸のファラデー効率は、温度の増加とともに減少したが、水素発生は増加した(Fig. 3.3.12, 3.3.14)。Fig. 3.3.11, 3.3.13, 3.3.15に示すように、全ての電位範囲で水素吸蔵チタン電極によるギ酸のファラデー効率のグラフは、チタン電極によるグラフと類似していた。チタン及び水素吸蔵チタン電極によるCOのファラデー効率は、比較的卑な電位で温度の増加とともに減少したが(Fig. 3.3.12-3.3.15)、-2.0Vでは、チタン電極によるCOのファラデー効率のグラフは下に凸であり(Fig. 3.3.10)、温度の増加とともにCOの生成は増加した。

水素発生とCO₂還元の部分電流密度への典型的な温度効果を、Fig 3.3.16, 3.3.17に示す。チタン及び水素吸蔵チタン電極による水素発生の部分電流密度は、温度の増加とともに増加した。水素吸蔵チタン電極によるCO₂還元の部分電流密度の最大は、-15℃で得られた。一方、チタン電極では、CO₂還元の部分電流密度は比較的貴な電位で温度の増加とともに増加したが、卑な電位では部分電流密度は0℃で最小であった。

チタン電極及び水素吸蔵チタン電極による水酸化カリウム/メタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元への温度の影響をまとめると次のようになる。(1) 低温領域では、ギ酸のファラデー効率はCOのファラデー効率より高かった。(2) ギ酸とCOのファラデー効率は、温度を減少させるにつれて増加した。(3) 水素発生は、温度の増加とともに増加した。

3.3.6 まとめ

水酸化カリウム/メタノール溶媒を用いたチタン及び水素吸蔵チタン電極によるCO₂の電気化学的還元を行い、主な還元生成物はCOとギ酸であった。水素吸蔵チタン電極によるCOのファラデー効率は、チタン電極での効率より高かった。チタン電極によるギ酸のファラデー効率は、COのファラデー効率より大きかった。しかし、水素吸蔵チタン電極によるCOのファラデー効率は、貴な電位における比較的高い温度でギ酸の効率より大きかった。最も高いCOのファラデー効率(32%)は、水素吸蔵チタン電極により-2.2V, -30℃の条件で得られた。この結果は水素吸蔵チタン電極に吸着した水素の特性を考えると妥当である。水溶

液中のCO₂の電気化学的還元において、チタン電極は水素のみが生成するが^{1,2)}、メタノール溶媒ではCO₂の電気化学的還元が進行することが分かった。

3. 4 インジウム電極による電気化学的還元

3.4.1 緒言

インジウムは比較的安価であり合金など工業的に幅広く用いられ、電気化学工業における電極材質として有望であると思われる。水溶液中のCO₂の電気化学的還元において、インジウム電極を用いるとギ酸が主還元生成物として得られることが分かっている^{1,2)}。一方、アセトニトリル溶媒を用いると、COが主に生成することが報告されている³⁾。水溶液及び非水溶液中におけるインジウム電極によるCO₂の電気化学的還元では、水素の発生が比較的少なく、CO₂の還元が高効率で行われるので、インジウムの電極触媒特性は、メタノール溶媒のCO₂の電気化学的還元にも非常に有効であると思われる。

3.4.2 装置及び実験条件

実験条件はTable 3.4.1に示す。電気化学的還元は、前節2.1.2で述べたものを用いた。参照電極は、Ag/AgCl飽和KCl電極を用いた。水酸化カリウムを支持電解質として用いたが、電流密度が金、銀、チタン電極と比較して著しく低いため、濃度を0.3Mに増加した。15℃における0.3M水酸化カリウム/メタノールへのCO₂の溶解度は、7.3ml/ml (330 μ molCO₂/ml-methanol)であった。

3.4.3 サイクリックボルタモグラム

初めに、メタノール溶媒におけるインジウム電極によるサイクリックボルタモグラムを測定した。Fig. 3.4.1にCO₂飽和下及びN₂飽和下におけるインジウム電極によるサイクリックボルタモグラムを示す。CO₂飽和下及びN₂飽和下におけるサイクリックボルタモグラムの形状が異なることから、CO₂雰囲気下ではCO₂還元が起こっていることが予想された。N₂雰囲気下では水素のみが発生し、CO₂還元は起こらなかった。この還元電流はメタノール中に含まれる僅かな水の分解によって生じたものと思われる。還元電流が0.1mA/cm²流れた電位をオンセット電位とし、CO₂飽和下及びN₂飽和下におけるオンセット電位は、それぞれ-1.6Vと-1.9Vであった。堀らは、CO₂を飽和した0.1M-KHCO₃水溶液中とN₂を飽和した0.1Mリン酸

Table 3.4.1 Experimental conditions.

Electrochemical reduction	
Cell	H-type cell
Working electrode	In wire
	$\varnothing 2.0 \times 75$ mm, 4.71 cm ² , 99.99% purity
Counter electrode	Pt foil
	30 mm \times 20 mm, 0.1-mm thickness, 99.98% purity
Reference electrode	Ag/AgCl sat. KCl
Electrolyte	
Catholyte	300 mmol dm ⁻³ KOH in methanol
Anolyte	300 mmol dm ⁻³ KOH in methanol
Carbon dioxide	99.9999% purity
Potential	-1.8 to -4.0 V vs. Ag/AgCl sat. KCl
Temperature	288 \pm 0.5 K
Product analysis	
Gas products	Gas-chromatography TCD (GL Science GC-320, Molecular Sieve 5A; 13X-S, Ar and He carrier gases)
	FID (Shimadzu GC-14B, Porapak Q, N ₂ , and H ₂ carrier gases)
Liquid products	HPLC with UV detector (Hitachi L4000) TCD and FID gas-chromatography

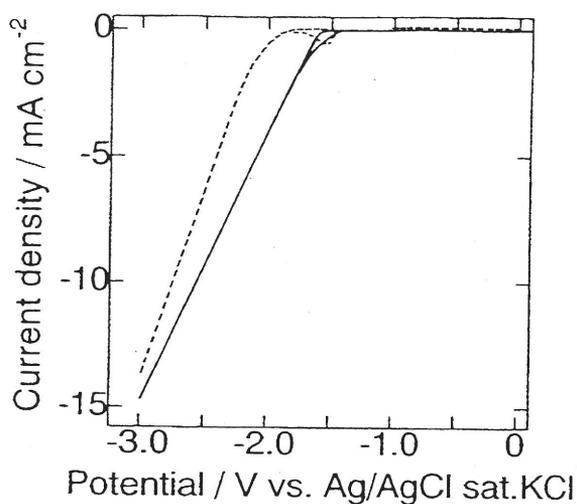


Fig. 3.4.1

Cyclic voltammograms on In electrode with surface area of 4.71 cm² in methanol at 15 °C.

Solid line: under CO₂ atmosphere

Broken line: under N₂ atmosphere

Catholyte/anolyte: 300 mM-dm⁻³ KOH in methanol

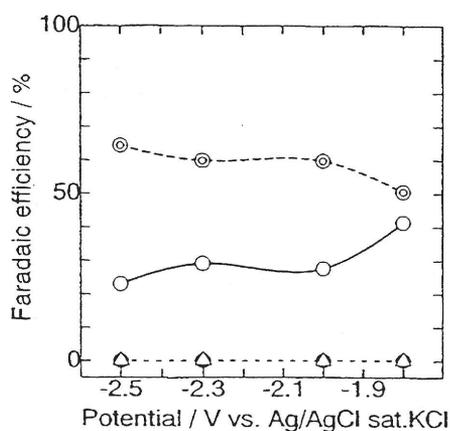


Fig. 3.4.2

Effect of potential on Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ at In electrode (4.71 cm² of surface area) in methanol at 15 °C.

HCOOH, ⊙; CO, ○;

CH₄, △; H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 300 mM-dm⁻³ KOH in methanol

緩衝溶液中におけるオンセット電位は、両方とも-1.5V(vs.Ag/AgCl)であると報告した¹⁾。メタノール溶媒におけるCO₂飽和下での還元電流は、N₂飽和下における還元電流より大きかった。水酸化カリウム/メタノール溶媒におけるCO₂飽和下でのインジウム電極によるサイクリックボルタモグラムは、N₂飽和下におけるサイクリックボルタモグラムより貴な電位に移動した。カソード液のpHが還元電流やオンセット電位に影響したと思われる。オンセット電位を考慮して、メタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元を-1.8~-2.5Vの電位範囲で行った。

3.4.4 ファラデー効率への電位の影響

Fig. 3.4.2に水酸化カリウム/メタノール溶媒中のインジウム電極によるCO₂の電気化学的還元による還元生成物のファラデー効率への電位の影響を示す。CO₂からの還元生成物は、ギ酸、CO、少量のメタンであった。ギ酸生成のファラデー効率は、電位を卑にするにつれて51%から64%まで増加した。一方、COのファラデー効率は、電位を貴にするにつれて23%から41%まで増加した。また、少量のメタンが生成した。坂田らは、20℃で50mM-KHCO₃水溶液中におけるインジウム電極によるCO₂の電気化学的還元を行い、ギ酸、CO、メタン、エチレン、エタンのファラデー効率はそれぞれ33.3, 14.7, 0.050, 0.0046, 0.0067%であることを報告した²⁾。さらに、0℃ではファラデー効率は、70.0%ギ酸、3.0%CO、0.001%メタン、0.00035%エチレン、0.0006%エタンであった²⁾。水酸化カリウム/メタノール中のインジウム電極では、エチレンとエタンは生成されなかったが、CO₂還元の総ファラデー効率は水溶液の場合より高かった。一般的に水溶液中のCO₂の電気化学的還元において、水素発生反応が大きな問題となっており、水素ができるだけ発生しないことが望ましい。水酸化カリウムを支持電解質としたインジウム電極を用いたメタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元では、水素発生が0.2%以下に抑制された。ゆえに、メタノール溶媒中のインジウム電極は、他の金属電極と比較して水素がほとんど発生しない電極であると思われる。

水溶液中のCO₂の電気化学的還元において、還元生成物の生成量は通電量に比例して増加することが確認されている²⁾。メタノール中で得られる還元生成物も、ファラデー則に従うことが期待される。したがって、還元生成物が電気化学的に生成していることを確認するため、メタノール中のCO₂の電気化学的還元における還元生成物の生成量への通電量の影響をFig. 3.4.3に示す。ギ酸、CO、メタン、水素の生成量は150Cまで通電量とともに直線的に増加した。これらの結果は、還元生成物のファラデー効率がほぼ一定であり、還元生成物は電気化

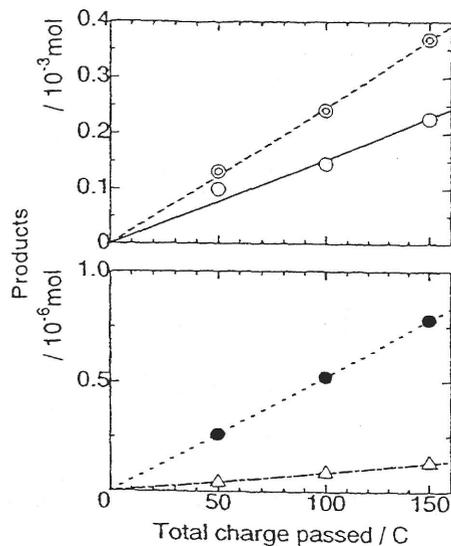


Fig. 3.4.3

Amounts of the products by electrochemical reduction of CO_2 on In electrode in methanol at 15°C plotted against the charge passed through the cell.

HCOOH , \odot ; CO , \circ ;
 CH_4 , \triangle ; H_2 , \bullet ;

Surface area of cathode; 4.71 cm^2

Electrode potential; -1.8 V vs. Ag/AgCl sat. KCl

Catholyte/anolyte: 300 mM-dm^{-3} KOH in methanol

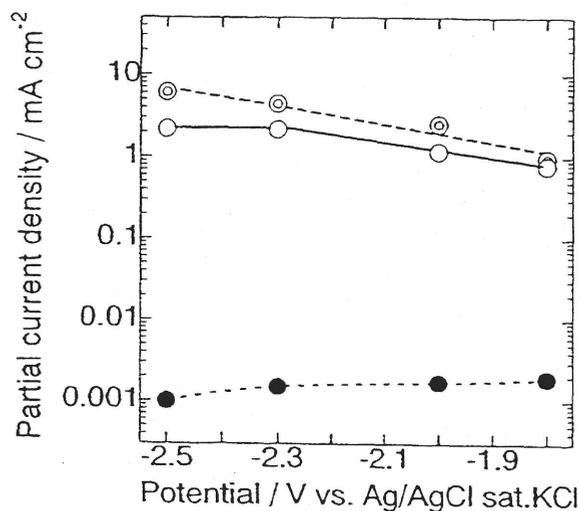


Fig. 3.4.4

Tafel plot of the products by electrochemical reduction of CO_2 with 4.71 cm^2 of surface area of In electrode in methanol at 15°C .

HCOOH , \odot ; CO , \circ ; H_2 , \bullet ;

Catholyte/anolyte: 300 mM-dm^{-3} KOH in methanol

学的に生成したことを示していると思われる。0.3M水酸化カリウム/メタノール中へのCO₂の溶解度は7.3ml/ml(330 μ molCO₂/ml methanol)であるため、メタノールカソード液60ml中に438ml(19.6mmol)のCO₂が存在している。50Cの通電量により、5.15ml(0.230mmol)のCO₂を還元した。したがって、カソードの電極劣化を無視すると、カソード液中の全CO₂を還元するためには、理論的には4000Cの通電量が必要になると推測された。

3.4.5 ターフェルプロット

水酸化カリウム/メタノール溶媒系におけるCO₂の電気化学的還元において、溶媒中のCO₂の拡散を検討するために、インジウム電極を用いたCO₂の電気化学的還元による還元生成物のターフェルプロットを調べた。その結果をFig. 3.4.4に示す。水素発生の部分電流密度は、電位を下げると徐々に減少した。ギ酸の部分電流密度は卑な電位範囲でも直線的に増加した。CO生成では、-2.3V付近から部分電流密度が増加せず、拡散が反応の律速となっていると思われる。CO₂還元の最大電流密度は、-2.5Vの電位で8.3mA/cm²であった。水素発生の部分電流密度に対するCO₂の部分電流密度の比は、429倍以上であった。

3.4.6 まとめ

水酸化カリウム/メタノール溶媒を用いたインジウム電極によるCO₂の電気化学的還元を行い、主な還元生成物はギ酸、CO、少量のメタンであった。インジウム電極によるメタノール中のCO₂の電気化学的還元において、ギ酸が優先的に生成したが、COも10~30%の効率で生成した。研究された電位範囲で、CO₂還元のファラデー効率は86%以上であった。水素発生に対するCO₂還元の部分電流密度の比は、約430以上であった。メタノール溶媒を用いたCO₂の電気化学的還元において、インジウム電極ではCO、ギ酸とも生成することが分かった。

3. 5 鉛電極による電気化学的還元

3.5.1 緒言

鉛は重金属中では最も多量に産出される元素であり、工業的にも鉛管、鉛板などに用いられており、工業用電極材料として用いられやすい。水溶液中のCO₂の電気化学的還元において、鉛電極を用いるとギ酸が主に生成することが報告されている^{1,2)}。一方、アセトニトリル

Table 3.5.1 Apparatus and experimental conditions.

Electrochemical reduction	
cell	H-type cell
potentiostat/galvanostat	Hokuto HA-310
coulometer	Integrator 1109 (Fusou Seisakujo, Inc., Japan)
potential sweep	Hokuto HB-111 function generator
XY recorder	Graphtec WX1100
thermostat	NES Lab. Instruments, Inc., RTE-110
working electrode	Pb wire ($\phi 0.5$ mm \times 180 mm, 99.9% purity)
counter electrode	Pt foil (30 mm \times 20 mm, 0.1 mm thickness, 99.98% purity)
reference electrode	Ag/AgCl sat. KCl (Horiba, 2060A-10T)
electrolyte	
catholyte	300 mmol-dm ⁻³ KOH in methanol
anolyte	300 mmol-dm ⁻³ KOH in methanol
carbon dioxide	99.9999% purity (Kawase Sangyou, Inc., Japan)
potential	- 1.8 to - 2.5 V vs. Ag/AgCl sat. KCl
temperature	15 \pm 0.5°C
Product analysis	
gas products	Gas-chromatography TCD (GL Science GC-320, Molecular Sieve 5A; 13X-S, Ar and He carrier gas) FID (Shimadzu GC-14B, Porapak Q, N ₂ and H ₂ carrier gas)
liquid products	HPLC with UV detector (Hitachi L4000) TCD and FID gas-chromatography

中の鉛電極を用いたCO₂の電気化学的還元も報告されており、シュウ酸が主還元生成物であることが確認されている³⁾。これまで報告されている電気化学的還元結果のように、単一の還元生成物のみしか生成せず、還元生成物の選択性が高い場合、分離工程が必要でないため、そのような還元系は産業的には非常に有望であると思われる。本節では、メタノール溶媒中の鉛電極を用いたCO₂の電気化学的還元について述べる。

3.5.2 装置及び実験条件

実験条件はTable 3.5.1に示す。電気化学的還元システムは、前節2.1.2で述べたものを用いた。参照電極は、Ag/AgCl飽和KCl電極を用いた。水酸化カリウムを支持電解質として用いたが、電流密度が金、銀、チタン電極と比較して著しく低かったため、濃度を0.3Mに増加した。定電位で15°Cにおいて電気化学的還元を行った。流した総電荷量は50Cであった。

3.5.3 サイクリックボルタモグラム

初めに、メタノール溶媒における鉛電極によるサイクリックボルタモグラムを測定した。Fig. 3.5.1にCO₂飽和下及びN₂飽和下の鉛電極によるサイクリックボルタモグラムを示す。-2.6Vまでの電位範囲でサイクリックボルタモグラムにピークは観測されず、電位を卑にするにつれてさらなる還元反応が進行していると思われた。CO₂飽和下及びN₂飽和下におけるサイクリックボルタモグラムの形状が異なることから、CO₂雰囲気下ではCO₂還元が起こっていることが予想された。N₂雰囲気下では水素のファラデー効率が98%であり、CO₂還元は起こらなかった。この還元電流はメタノール中に含まれる僅かな水の分解によって生じたものと思われる。CO₂飽和下及びN₂飽和下における還元電流は、それぞれ-1.7Vと-2.2V付近から増加し始めた。堀らは、CO₂を飽和した0.1M KHCO₃水溶液中と窒素を飽和した0.1Mリン酸緩衝溶液中におけるオンセット電位は、それぞれ-1.6V, -1.8V(vs.Ag/AgCl)であると報告した¹⁾。メタノール溶媒におけるCO₂飽和下での還元電流は、N₂飽和下における還元電流より大きかった。水酸化カリウム/メタノール溶媒におけるCO₂飽和下での鉛電極によるサイクリックボルタモグラムは、N₂飽和下におけるサイクリックボルタモグラムより貴な電位に移動した。カソード液のpHが還元電流やオンセット電位に影響したと思われる。オンセット電位を考慮して、鉛電極を用いたメタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元を-1.8~-2.5Vの電位範囲で行った。

3.5.4 ファラデー効率への電位の影響

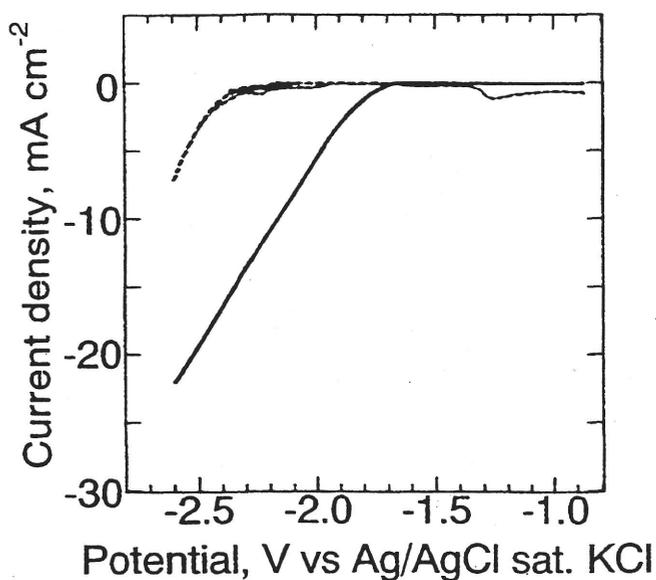


Fig. 3.5.1

Cyclic voltammograms on Pb electrode in methanol at 15 °C.

Solid line: under a CO₂ atmosphere;

broken line: under an N₂ atmosphere;

catholyte/anolyte: 300 mM-dm⁻³ KOH in methanol.

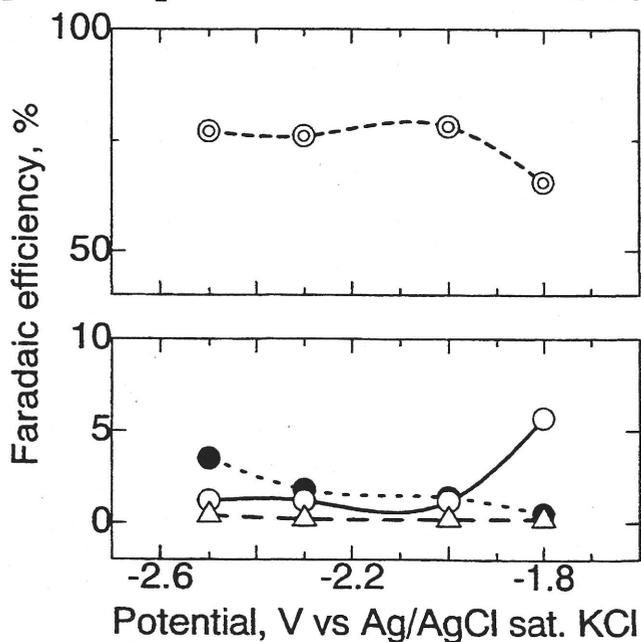


Fig. 3.5.2

Effect of the potential on the faradaic efficiencies for products from the electrochemical reduction of CO₂ at a Pb electrode in methanol at 15 °C.

HCOOH, ⊙;

CO, ○;

CH₄, △;

H₂, ●;

Catholyte/anolyte: 300 mM dm⁻³ KOH in methanol.

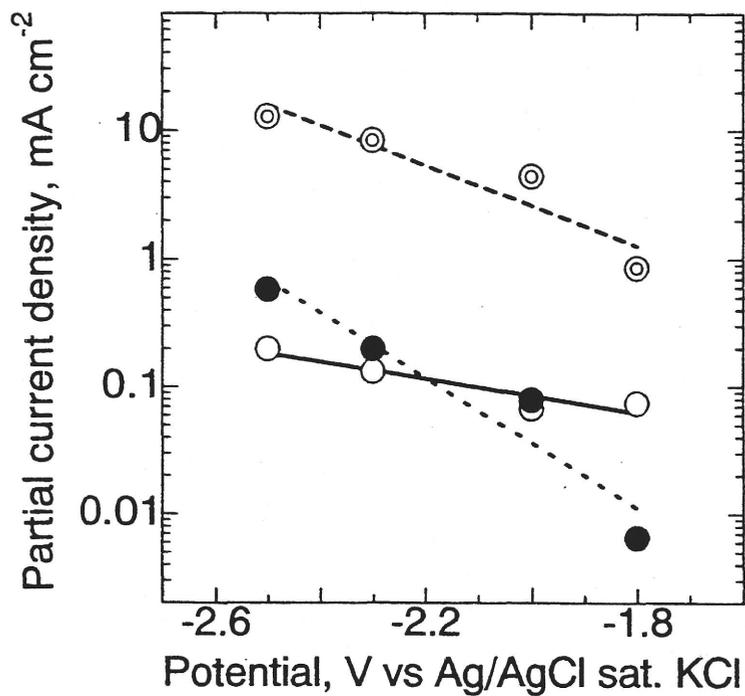


Fig. 3.5.3

Tafel plot of the products by electrochemical reduction of CO_2 at a Pb electrode in methanol at 15 °C.

HCOOH , ⊙; CO , ○; H_2 , ●; HCOOH ;

Catholyte/anolyte: 300 mM dm^{-3} KOH in methanol.

Fig. 3.5.2に水酸化カリウム/メタノール溶媒中の鉛電極によるCO₂の電気化学的還元による還元生成物のファラデー効率への電位の影響を示す。CO₂からの還元生成物は、ギ酸、CO、少量のメタンであった。-2.5V以下の電位では、溶液抵抗が大きいため50Cまでの電気化学的還元を行うことができなかった。ギ酸生成のファラデー効率は、-2.0V以下ではほぼ一定であったが、それより貴な電位では66%まで徐々に減少した。COのファラデー効率は、-2.0Vより卑な電位ではほぼ一定であったが、-2.0V以上では電位とともに増加した。メタンは全ての電位範囲で0.4%以下であった。坂田らは、20℃で50mM-KHCO₃水溶液中における鉛電極によるCO₂の電気化学的還元を行い、ギ酸とCOのファラデー効率はそれぞれ9.9%、0.06%であることを報告した²⁾。さらに、0℃ではギ酸とCOのファラデー効率はそれぞれ16.5%、0.12%であった。しかし、水酸化カリウム/メタノール溶媒中の鉛電極によるCO₂の電気化学的還元では、CO₂からギ酸への生成が高い効率で優勢に起こることが分かった。一般的に、CO₂の電気化学的還元において、水素ができるだけ発生しないことが望ましい。水酸化カリウムを支持電解質とした鉛電極を用いたメタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元では、水素発生が3.5%以下に抑えられた。

3.5.5 ターフェルプロット

水酸化カリウム/メタノール溶媒系におけるCO₂の電気化学的還元において、溶媒中のCO₂の拡散を検討するために、鉛電極を用いたCO₂の電気化学的還元による還元生成物のターフェルプロットを調べた。その結果をFig. 3.5.3に示す。ギ酸、CO、水素生成の部分電流密度は、卑な電位範囲でも直線的に増加した。この結果は、COとギ酸が独立して生成され、それらの生成はこの電位範囲ではCO₂の拡散により制限されないことを示していると思われる。ゆえに、カソードへの十分高いCO₂供給が達成されているのであろう。水素発生の部分電流密度に対するCO₂の部分電流密度の比は、22倍以上であった。

3.5.6 まとめ

水酸化カリウム/メタノール溶媒を用いた鉛電極によるCO₂の電気化学的還元を行い、主な還元生成物はギ酸、CO、少量のメタンであった。今回の実験における全ての電位範囲で、ギ酸生成が高い効率で選択的に起こることが分かった。水素生成の電流密度は、3.5%以下に抑えられた。本還元系では、水溶液中の還元結果^{1,2)}と類似して、ギ酸が主に生成することが分かった。

化水素類を生成する金属電極(Cu)、2) COを主に生成する金属電極(Au, Ag)、3) ギ酸を主に生成する金属電極(Pb)、4) COとギ酸とも生成する2) と3) の中間的なグループ(Ti, In)などに分類することができた。

Table 3.6.1 Electrochemical reduction products of CO₂ on various metallic electrodes in methanol-based catholyte.

Cathode	Potential /V	Faradaic efficiency (%)				
		CO	HCOOH	CH ₄	H ₂	Total
Au	-2.4 ¹	72.5	4.2	-	21.6	98.3
Ag	-6.0 ¹	87.9	8.9	-	3.0	99.8
Ti	-2.0 ¹	19.5	32.0	0.1	26.5	78.1
In	-1.8 ²	41.4	50.6	0.1	0.1	92.2
Pb	-2.5 ²	5.4	76.0	0.2	1.3	82.9

¹ vs. SCE, ² vs. Ag/AgCl sat.KCl.

CO₂の電気化学的還元における還元生成物の分布により、金属電極がグループ分けできることは、水溶液中やプロピレンカーボネート溶媒中で確認されている¹⁻³⁾が、その明確な理由はまだ説明されていない。 $\bullet\text{CO}_2^-$ は、やや折れ曲がった構造を持つが、吸着されたときの配位モードは、C-Oの2原子が吸着するside-on型、C原子の位置で吸着するC配位型、O原子の一つのみが吸着するend-on型が考えられている。CO₂の電気化学的還元における反応選択性は、 $\bullet\text{CO}_2^-$ の吸着がside-on型で起こるか、C配位型で起こるかによって説明できるとした報告があるが¹⁸⁾、それを十分に支持するに足る十分な根拠は示されていない。

金属電極のこのような反応選択性に関して、過去の報告からいくつかの示唆が得られる。まず、水溶液やメタノール中でギ酸を生成させる鉛のような金属では、Aylmer-Kellyらは電極上で紫外可視スペクトルの測定結果により、 $\bullet\text{CO}_2^-$ は電極上に吸着しておらず、電解溶液中に存在していることを報告している¹⁹⁾。また、Saveantらは、鉛や水銀電極上でのCO₂の電気化学的還元を種々の反応条件で調べ、その結果から水溶液中のギ酸の生成スキームは、中間種が電極にほとんど吸着しないと仮定して理解できることを示した²⁰⁾。また、堀らは様々な実験結果より、CO生成金属では $\bullet\text{CO}_2^-$ は電極表面で吸着により著しく安定化されて

いることを推定した²¹⁾。以上のことから、メタノール溶媒中でのCO₂の電気化学的還元においても、中間種 $\bullet\text{CO}_2^-$ の金属電極表面における吸着安定性により、反応選択性が生じたと思われる。メタノール溶媒中において、 $\bullet\text{CO}_2^-$ が電極表面上で吸着安定化する金や銀電極は、CO生成が優勢に起こり、ほとんど吸着安定化しない鉛電極などは、ギ酸生成が優先的に起こると思われる。チタンやインジウム電極では、メタノール溶媒中において中間的な吸着安定性を示したため、ギ酸とCOとも生成したと予想される。

第2章で述べたようにメタノール溶媒中のCO₂の電気化学的還元では、銅電極のみが炭化水素類を生成し、他の金属電極では炭化水素類はほとんど生成しなかった。この炭化水素類の発生機構を明確に説明することはできないが、以下のような要因の可能性が考えられる。銅の原子間距離は2.05Åであり、 $\bullet\text{CO}_2^-$ の炭素・酸素原子間の距離に非常に近い¹⁸⁾。したがって、 $\bullet\text{CO}_2^-$ アニオンラジカルの2つの酸素イオンが両方とも銅表面に存在することが可能であると思われる。すると、 $\bullet\text{CO}_2^-$ アニオンラジカルの一方のO原子が切れて、反応中間体COが生成し、さらにO原子が切れると同時に水素イオンと反応し、前節2.4で述べたように吸着中間種であるメチレン基を生成することができる。その後、メタン、エチレンなどの炭化水素類として安定化すると思われる。ゆえに、原子間距離などの要因により、二つのO原子を切ることにより中間種であるメチレン基を生成できる銅金属のみが、炭化水素類を生成すると思われる。

3. 7 第3章の要約

メタノール溶媒を用いて各種金属電極によるCO₂の電気化学的還元を行った。金と銀電極では、主にCOが主還元生成物となり、水溶液やプロピレンカーボネート中の還元特性と類似していた。鉛電極を用いると、ギ酸が主として生成され、水溶液中とは類似していたが、シュウ酸を生成するプロピレンカーボネート溶媒とは異なる結果となった。チタンとインジウム電極では、CO、ギ酸とも比較的高いファラデー効率で生成した。チタン電極は、水溶液中ではほとんどCO₂の還元を行わず、水素を発生するが、メタノール溶媒ではCO₂の還元が進行し、CO、ギ酸とも生成された。インジウム電極は、水溶液中ではギ酸の生成が報告され、プロピレンカーボネート溶媒ではCOが主として生成されることが報告されているが、メタノール溶媒中ではCO、ギ酸とも生成することが分かった。これらの金属電極による反応選択性は、金属電極表面上での反応中間体 $\bullet\text{CO}_2^-$ の吸着安定性に依存すると思われる。本研究で得られた結果から、将来的に本システムが工業化された場合、電極金属の種類によりある程度還元生成物を制御できる見通しができた。

文献

1. Y. Hori, H. Wakabe, T. Tsukamoto and O. Koga, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 897.
2. M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe and T. Sakata, *T. J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1772.
3. S. Ikeda, T. Takagi and K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 (1987) 2517.
4. D.R. Lide (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 72 nd edn., CRC Press, Boston, MA, 1991, pp. 6-4, 3-321.
5. K. W. Frese, Jr., *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3338.
6. 藤島昭, 相澤益男, 井上徹 : "電気化学測定法", (1984), 技報堂出版.
7. R. J. Clarke, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, (Edited by J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson), pp. 359-362, Pergamon Press, Oxford (1973).
8. K. Christmaun, *Surf. Sci. Ref.*, 9 (1988) 163.
9. A. V. Zakharian, N. V. Ositrova and YuB Vassiliev, *Elektrokhimiya*, 12 (1976) 1854.
10. K. Ohkawa, Y. Noguchi, S. Nakayama, K. Hashimoto and A. Fujishima, *Electroanal. Chem.*, 369 (1994) 247.
11. X. Jiang, S. Li, C. Duan and M. Li, *Lubr. Eng.*, 46 (1990) 529.
12. S. Nakabayashi and A. Kira, *Electroanal. Chem.*, 319 (1991) 381.
13. A. Naitoh, K. Ohta, T. Mizuno, H. Yoshida, M. Sakai and H. Noda, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 2177.
14. D. Canfield and K.W. Frese, Jr., *J. electrochem. Soc.*, 130 (1983) 1772.
15. K.W. Frese, Jr. and D. Canfield, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) No.11.
16. K.W. Frese, Jr. and S. Leach, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 259.
17. M. Beley, J.P. Collin, R. Ruppert and J.P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7461.
18. 橋本和仁, 日本化学会第59回春季年会講演要旨集, III (1990) 2200.
19. A.W.B. Aylmer-Kelly, A. Bewick, P.R. Bantrill and A.M. Tuxford, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 56 (1973) 96.
20. C. Amatore and J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5021.
21. Y. Hori, A. Murata, K. Kikuchi and S. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 728.