

京都大学教育研究振興財団助成事業  
成果報告書

2024年 4月 30日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会長 藤 洋 作 様

所属部局 大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻

職 名 助教

氏 名 横山 悠子

助成の種類	令和5年度 ・ 研究活動推進助成			
申請時の科研費 研究課題名	電気化学的二酸化炭素還元反応に電極表面局所pHが及ぼす影響の追求			
上記以外で助成金を 充当した 研究内容	特になし			
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名) 京都大学工学研究科・大学院生・伊原 康平			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) ・第69回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会, S-3, オーラル, 2023/10/25, 五島 福江 島 ・電気化学会第91回大会, S8-2_3_12, オーラル, 2024/3/16, 名古屋大学			
成果の概要	研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、 添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)			
会計報告	交付を受けた助成金額	1,000,000	円	
	使用した助成金額	1,000,000	円	
	返納すべき助成金額	0	円	
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		試薬・ガラス器具	203,461	
		電極・セル	554,510	
OA機器		161,149		
旅費・学会参加費	80,880			
当財団の助成に ついて	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 本助成事業により、研究を継続することができ大変感謝しております。おかげでCO2RR時の局所pH測定のための基盤を固めることができました。深く感謝申し上げます。			

【背景および目的】

電気化学的二酸化炭素還元反応 (CO<sub>2</sub>RR) は、産業活動などにより排出された CO<sub>2</sub> を電気化学的に有用物に変換する技術であり、循環型社会構築のため大きく期待されている。しかし、依然高い過電圧と低い選択率という大きな壁が立ちはだかり、その問題解決のため反応機構の理解が必要不可欠である。CO<sub>2</sub>RR では電極においてプロトン消費および水酸化物イオンの生成を伴い、電極表面の局所 pH は溶液バルクと大きく異なる。この局所 pH の変化は反応過電圧や生成物の選択率に大きく影響することが指摘されている。しかし、電極表面という限られた範囲の局所 pH 変化を追うことは非常に困難であり、CO<sub>2</sub>RR の反応過電圧や生成物の選択率との関係は詳細に検討されていない。そこで、本研究では申請者が以前に水電解の系で開発した回転リングディスク電極(RRDE)を用いた電極表面の局所 pH 測定法を応用し、CO<sub>2</sub>RR 中の局所 pH のその場測定を行うことを目的とした。まずは、CO<sub>2</sub>RR を見越して、1 価および 2 価の弱酸の緩衝能反応を加味した測定理論を構築し、酸素発生反応 (OER) をモデル反応として実験的に理論が正しく適用できることを確認した。

【結果および考察】

1 価の弱酸からなる塩として 100 mM AcOK (M ≡ mol dm<sup>-3</sup>, pH 8.0, pKa 4.756) を用いた。また、2 価の弱酸からなる塩を用いた電解液として 5 mM KHCO<sub>3</sub> (pH 8.4, pKa1 6.363, pKa2 10.34) を用いた。各電解液において disk 電極にて定電流電解で OER を行ったときの disk pH 変化を Fig. 1 (赤点) に示す。今回 OER をモデル反応として選んだのは、CO<sub>2</sub>RR と異なり、起こる電極反応が  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  の 1 つのみであり、この条件下では Levich 式からも disk pH の予想ができるからである。Levich 式を用いて電流値から計算した disk pH の値を赤破線で示す。また、緩衝能がない水溶液を用いて同様に OER を行うことを想定した場合の disk pH 変化を黒破線で示す。Levich 式からの計算値 (赤破線) と、Ring pH からの計算値 (赤四角) は非常によい一致を示し、RRDE による測定理論が正しいことが示された。

【今後の見通し】

今後は実際に CO<sub>2</sub>RR 時における局所 pH 測定を行う。今回 ring 電極の長時間使用における測定 pH のドリフトが問題として顕在化している。このドリフト問題は、補正値を使用することで解消することができたが、電極の表面状態が原因であったことを考えると、CO<sub>2</sub>RR 時には副生成物として発生する H<sub>2</sub> による還元雰囲気の影響を与える可能性が大いにある。そこで、還元雰囲気でも安定使用が見込める物質を pH 応答性物質として使用する検討も行う予定である。

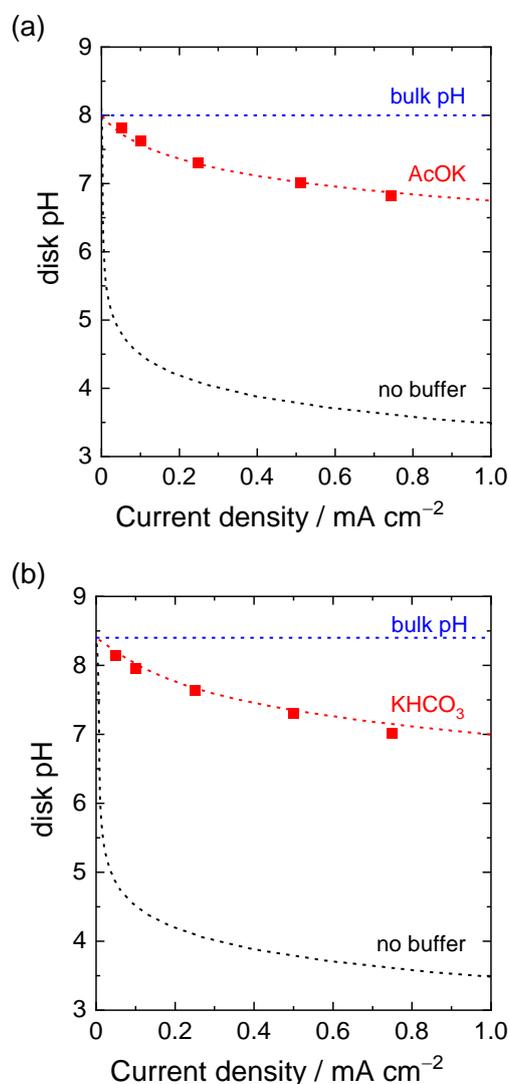


Fig.2 Disk pH dependent on current density of OER in (a) 100 mM AcOK aq. and (b) 5 mM KHCO<sub>3</sub> aq.