

研究成果報告書

所属機関

福岡大学 工学部化学システム工学科

職名

助教

氏名

吉原 直記

研究テーマ

自由自在な二酸化炭素転換を可能とする金属膜積層電極の創製

研究報告

1. 研究の背景と目的

温室効果ガスの一種である二酸化炭素(CO_2)の排出量は世界規模で年々増大しており、海水温上昇や気候変動への影響が懸念されている。その一方で、近年はこの排出 CO_2 を「資源」と捉え、 CO_2 から化学製品(燃料、化学品)への持続可能な転換を実現する触媒や電極材料に関する技術開発が多くの研究機関で進められている。しかし、 CO_2 分子はC-H結合(=430 kJ/mol)やC-C結合(=336 kJ/mol)などと比較して強固なC-O結合(=750 kJ/mol)で構成されており、触媒反応を用いても高温高压の反応場を必要とするため、 CO_2 転換プロセスの実用化に向けてはまだまだ多くの課題が残っている。

二酸化炭素の電気化学還元反応(CO_2RR)は、室温大気圧下において CO_2 から様々な分子に転換できることから近年注目されている技術の一つである。 CO_2RR は、電極となる金属表面での CO_2 吸着力の違いから生成物選択性が異なることが明らかにされており、特に銅(Cu)を電極とした CO_2RR では、その表面で CO_2 が完全に還元されるため、メタン(CH_4)やエチレン(C_2H_4)といった炭化水素に転換することができる。また近年では、銅電極上での CO_2RR において、銅原子配列が重要な因子になることを明らかにしている(Hori *et al.*, *Chem. Lett.*, 1985)。これは、原料 CO_2 や中間体COの銅電極上での吸着挙動がその原子配列によって異なるためであり、その結果、 CO_2RR の生成物選択性が CH_4 もしくは C_2H_4 のどちらかに偏ることが実証されている。その後も様々な単一金属による単結晶および原子ステップ構造を有する電極が開発されてきたが、その生成物は電極を構成する原子種によって固定であり、 CO_2 から既報にない生成物への転換はこれまで実現されなかった。

本研究課題は、「電気化学反応により、 CO_2 は自由自在に転換できるのか」という問いを解決する点にある。 CO_2 転換における生成物選択性の制御は、電気化学反応だけでなく触媒反応でも達成されておらず、 CO_2 転換プロセスの実用化に向けた重要な課題となっている。そこで本研究の目的は、電気化学反応により自由自在な CO_2 転換の実現を目指し、単一金属表面では達成できない CO_2 吸着力を発現させ、かつ望んだ CO_2 還元物質の生成を可能とする金属膜積層電極の最適な構造を明らかにする。

2. 研究成果および考察

2-1 金属膜積層電極のキャラクタリゼーション

本研究では、 CO_2RR による新たな還元メカニズムを経由して既報にない新たな生成物を発現する金属膜積層電極を作製するため、市販銅箔上に様々な金属膜を異なる積層条件にて堆積させた。図1には、銅(Cu)と亜鉛(Zn)の二元系金属膜を堆積させたCu/Zn電極のXRDパターンを示す。Cu/Zn電極は、硫酸銅(II)・五水和物と硫酸亜鉛(II)・六水和物からなる水溶液に市販銅箔(Nilaco社製、厚さ30 μm)を浸漬させ、電流密度 -10 mA/cm^2 、10分間の電着条件にてCu/Zn膜を市販銅箔上に堆積させた。この電極表面に堆積させたCu/Zn膜の組成は、電着用水溶液中のCuとZnの組成(mol)比にて調整した。このXRDパターンから、Zn(010)構造を示すピークは、電着用水溶液中のZn組成が高くなるほど(Cu/Zn比が小さくなるほど)、その強度が増大した。従って、本研究にて堆積したZn

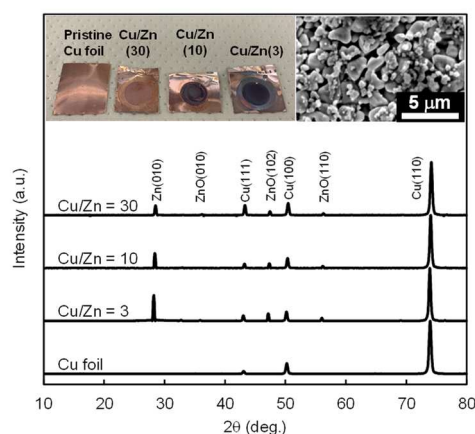


図1 作製したCu/Zn電極のXRDパターン、(挿図)Cu/Zn電極の外観とCu/Zn(30)電極のSEM像

は $Zn(010)$ の結晶構造を有する金属 Zn であることを明らかにした。作製した Cu/Zn 電極の外観からは、 Zn 割合が高くなるほど (Cu/Zn 比が小さくなるほど)、表面が黒色に変化することを示した。また SEM 像からは、銅箔表面にて数ミクロンオーダーの粒状堆積物が覆っていることを確認した。

2-2 金属膜積層電極上での CO_2RR

作製した Cu/Zn 電極上での CO_2RR は、リン酸水素カリウム (K_2HPO_4) 電解液中に、作用電極 (WE) となる Cu/Zn 電極、対極 (CE) に金線、そして水素参照電極 (RHE) からなる三極式電気化学セル内にて行った (図 2)。 CO_2RR は、電解液を含む電気化学セル内に CO_2 ガス (太陽日酸、G1 グレード) を 100 mL/min にて供給させ、 Cu/Zn 電極と水素参照電極 (RHE) 間の電位差をオートマチックポラリゼーションシステム (北斗電工、HSV-110) にて制御しながら発生させた。電気化学セルからの排出ガスは所定時間ごとにサンプリングし、ガスクロマトグラフを用いて気体生成物の定量分析を行った。気体生成物のうち、炭化水素は水素炎イオン化検出器 (FID) を内蔵したガスクロマトグラフ (島津製作所、GC-2010) で、水素は熱伝導度検出器 (TCD、島津製作所、GC-8A) にてそれぞれ分析した。電解液中に溶存する液体生成物については、示差屈折率検出器 (RID、島津製作所、RID-20A) を備えた高速液体クロマトグラフにて定量分析した。

作製した Cu/Zn 電極上での CO_2RR による生成物の電流効率を図 3 に示す。 Cu/Zn 比に関わらず、電位差 -2.0 V (vs. RHE) の CO_2RR 条件ではどの電極を用いてもエタノール (EtOH) が主生成物となり、その電流効率は 40-50% となることを示した。ここで、市販銅箔上に銅のみを電着させた電着 Cu 電極を作製し、その電極上での CO_2RR についても調査した。この電極上での CO_2RR においても EtOH は生成されたが、その電流効率は Cu/Zn 電極のものと比較して大きく下回ったことから、金属 Zn を Cu 電極構造内に混在させることが、 CO_2RR における EtOH 生成を好意的にするための重要な因子になることを明らかにした。さらに興味深いことに、電着 Cu 電極および市販銅箔上での CO_2RR では、メタン (CH_4) が主生成物であったのに対し、 Cu/Zn 電極上では CH_4 生成が同一の CO_2RR 条件においても確認されなかった。このことは、 CO_2RR 時の Cu/Zn 表面が CO_2 還元メカニズムにおいて CH_4 生成よりも CO_2 還元中間体のカップリング反応を優先させ、生成物をマルチカーボン化させていることを示唆している。

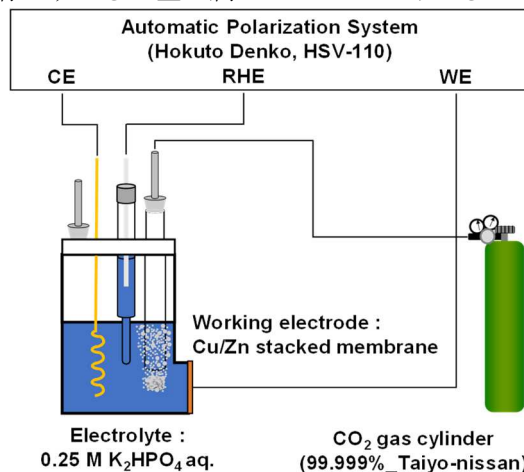


図2 本研究にて使用した CO_2RR 装置

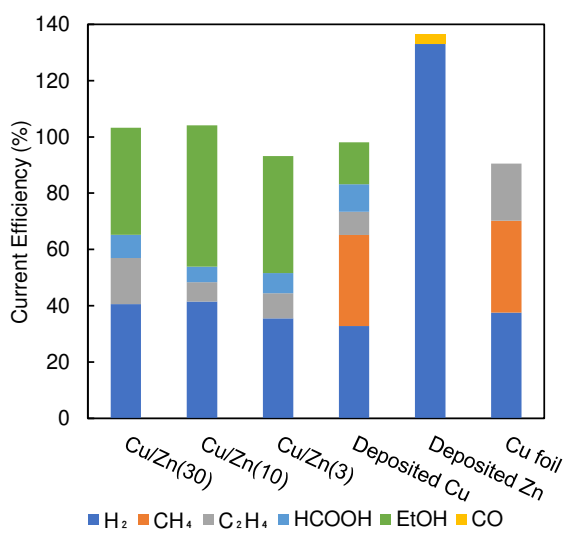


図3 作製した Cu/Zn 電極上での CO_2RR での電流効率

図4には、Cu/Zn(30)電極と市販銅箔電極を用いたそれぞれのCO₂RR生成物の電流効率の比較を示す。

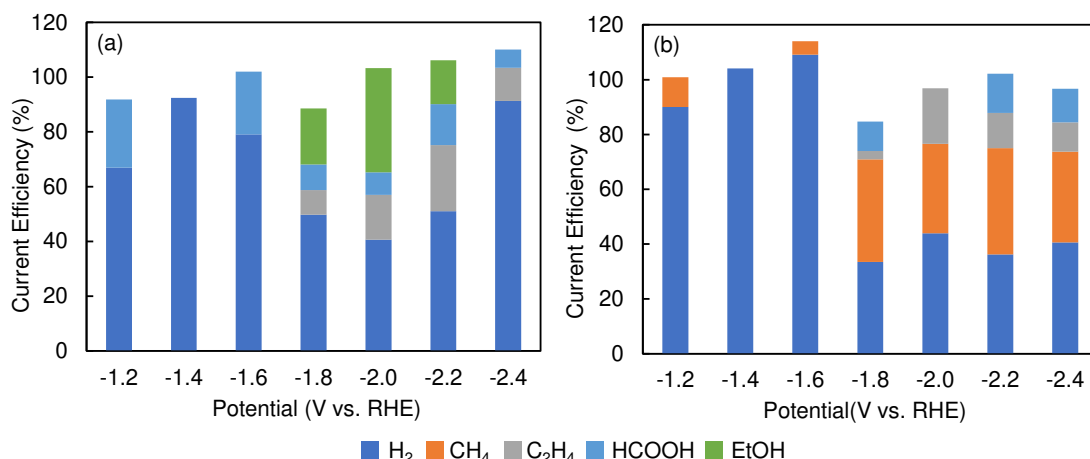


図4 (a)作製したCu/Zn(30)電極および(b)市販銅箔電極上でのCO₂RR生成物の電流効率の比較

Cu/Zn(30)電極は、電位差 -1.8 V vs. RHEにおいてEtOHおよびエチレン(C₂H₄)の生成が確認された。EtOH生成は限られた電位差レンジ内でのみ発現されており、電位差 -2.2 V vs. RHEよりも卑の条件ではEtOHは検出されなかった。一方で、Cu/Zn電極の支持材となる市販銅箔電極上でのCO₂RRでは、電位差 -1.6 V vs. RHEより卑の条件においてCH₄やC₂H₄といった炭化水素生成物が確認された。電位差条件に制限があるものの、本研究にて作製したCu/Zn電極を用いたCO₂RRでは、従来のCu電極上のものとは異なる生成物の発現を達成することができた。このCu/Zn電極上でのCO₂RRメカニズムについては現状明らかにできていないが、このCO₂RRにおける電極表面のその場分析にてどのような反応中間体が電極表面に生成されているかを分析することで明らかにする予定である。

3. 将来展望

本研究では、CuとZnとの異種金属膜を堆積させた電極を構築し、従来のCu電極上でのCO₂RRとは異なる生成物を発現させることができた。作製したCu/Zn電極上でのCO₂RRでは、CO₂単独の還元反応ではなく、CO₂還元中間体のカップリング反応を優先させることが示唆された。今後は、他の金属元素との複合化についても調査を進める予定である。

また、並行して進めている支持電極となるCu表面の構造変化について、特定の酸性溶液に浸食させることで図5a、bに示すようなハニカム状構造を構築させることができた。このハニカム状Cu表面は、酸処理直後は酸化銅(CuO)を形成するのだが、電気化学還元処理を行うことでハニカム構造を維持したまま金属Cuに還元できることが分かった。このハニカム状Cu電極上におけるCO₂RRでは、Cu電極であるにも関わらず、どの電位領域においてもCH₄よりもC₂H₄が主生成物になることを明らかにした(図5c)。このハニカムCu電極に今後異種金属を堆積させた積層電極を作製することで、EtOHよりもさらにマルチカーボンなアルコール生成が期待される。

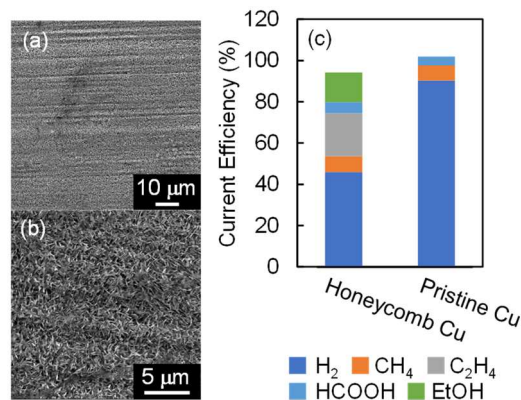


図5 (a, b)ハニカム状Cu電極のSEM像、(c)CO₂RRにおけるハニカム状Cu電極と市販Cu電極との生成物電流効率の比較(-1.2 V vs. RHE)

4. 研究発表

(学会発表)

1. 吉川貴常、吉原直記、野田賢、“二元系Cu-Zn電極を用いたCO₂電気化学還元反応”、第61回化学関連支部合同九州大会 (2024年6月予定)

2. 谷口雄路、吉原直記、野田賢、“マルチカーボンアルコールの電解合成に向けた二元系金属ナノシート電極の開発”、第34回若手ケミカルエンジニアリング討論会 (2024年7月予定)