

ナノポーラス構造を利用した高選択的高効率 CO₂変換触媒の開発

東北大学大学院環境科学研究科先端環境創成学専攻 助教 轟直人

1. 緒言

近年の地球温暖化やエネルギー資源枯渇等の問題から持続可能なエネルギープロセスの構築は喫緊の課題である。二酸化炭素(CO₂)の電気化学的(電解)還元法は温室効果ガスの一つとされるCO₂を炭化水素類などの有用なエネルギー源に変換する方法として近年欧州を中心に注目されている[1-5]。特に Fig.1 に図示するように太陽電池、風力発電などの再生可能エネルギーと組み合わせ、電解装置を固体高分子形燃料電池と同様の膜電極接合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)型にすることにより、炭素循環により環境負荷が小さく、かつ比較的生成効率の高い燃料合成システムとしての運用が期待される[5]。電解還元法は用いる電極材料の種類によりその生成物選択性が大きく変化することが特徴であるが、既存材料ではいずれの場合でも必要な過電圧が極めて大きく、エネルギー効率の問題から実用化には程遠い。このような背景から、炭化水素類に限らず一酸化炭素(CO)、ギ酸(HCOOH)などを還元生成物のターゲットとし、様々な電極触媒の開発が進められている。その中でも、Cu 電極はメタン(CH₄)やエチレン(C₂H₄)などを比較的高選択的に生成する触媒材料として広く研究されている[6-10]。

先行研究から、CH₄等への選択性を向上するためには原子レベルで平坦なCuのテラス

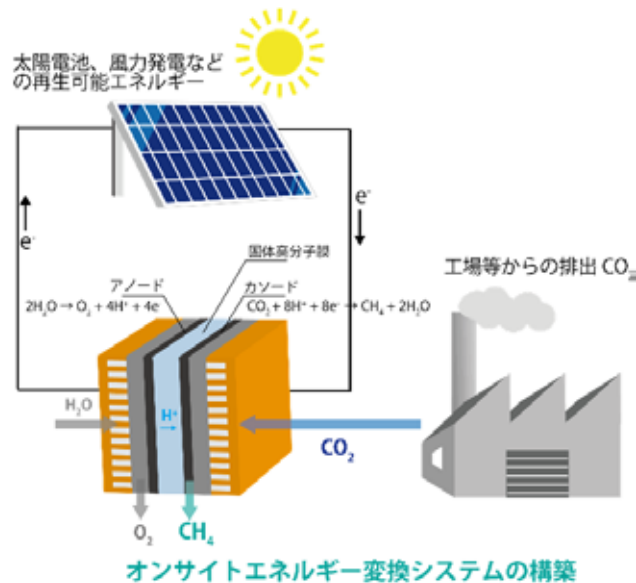


Fig.1 CO₂電気化学的還元の工業的利用

を大きくすること、すなわち実用的には Cu 微粒子のサイズを大きくすることが理想的であるが、一方で微粒子サイズの増大に伴い触媒表面積が減少し、単位電極面積当たりの収率が低下する[11, 12]。これらの相反する課題に関し、本研究ではポーラス構造を電極触媒として用いることを着想した。ナノポーラス薄膜中のナノ細孔に入った CO₂ はポーラス空間から排出され液相に拡散される前に複数の Cu 反応サイトに接触することが想定されるため、多段的な触媒反応により高い選択性が達成されると考えられる。このように、通常の触媒とは異なりナノポーラス薄膜触媒では 1 分子に対し複数の反応場を利用できるのが特徴である。

以上から、本研究ではナノポーラス薄膜触媒を合成し、反応物の物質拡散制御下でその CO₂ 電解還元反応特性を評価することを目的とした。

2. 実験

2.1 電極触媒特性評価システムの構築

本研究計画では CO₂ 電解還元反応により生成した気相生成物の電極電位依存性を評価するため、回転ディスク電極(RDE: Rotating Disk Electrode)とオンライン電気化学質量分析(OLEMS: Online Electrochemical Mass Spectrometry)システムを組み合わせた RDE-OLEMS システムを新規構築した。概要図を Fig.2 に示す。四重極型質量分析計(QMS: quadrupole mass spectrometer)を装備した超高真空装置(図中左部 QMS System)

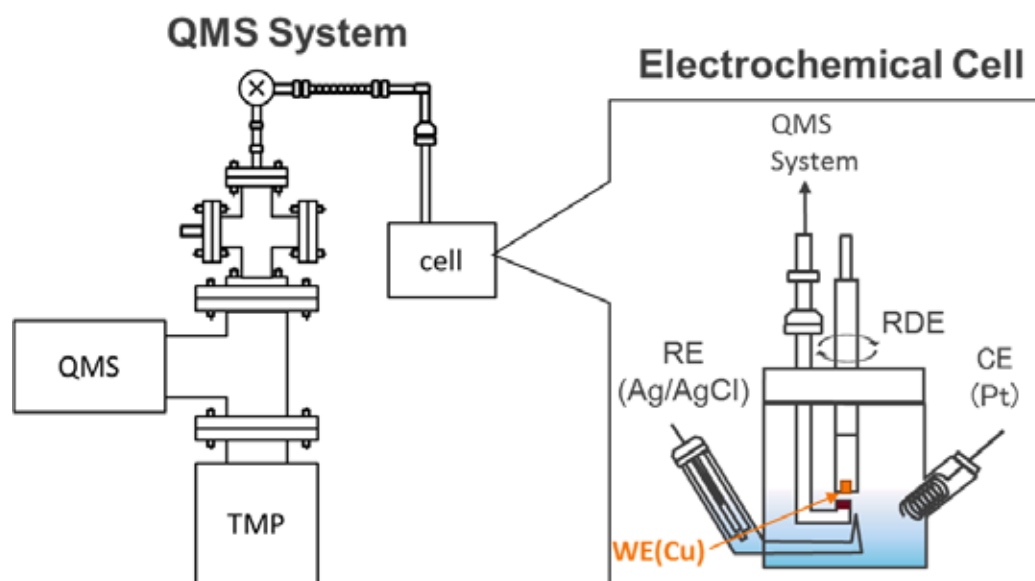


Fig.2 本研究で新規構築した電極反応生成物オンライン分析システム

は常に 2×10^{-7} Pa 程度の超高真空中に維持されており、電極上反応生成物分析時には生成ガスや溶液中から僅かに入る水などにより 2×10^{-4} Pa 程度になる。QMS System はターボポンプ排気システム(Pfeiffer: Hi Cube 80 Eco)、真空計(Canon Anelva: MG-2)、四重極型質量分析計(SRS: RGA100)で構成されている。また、CO₂ 電解還元反応時にはディスク電極を回転させ物質拡散制御下で生成物分析を行った。

2.2 ナノポーラス Cu 薄膜の合成

ナノポーラス Cu 薄膜は Ying らの電気化学析出法[13]を微修正した下記の方法により合成した。薄膜堆積基板には Au 多結晶($\phi 5\text{mm} \times t 4\text{mm}$)を用いた。まず、Au 多結晶を粒径 1 μm , 0.3 μm , 0.05 μm のアルミナペーストで順に研磨し、その後アセトン(和光純薬)、超純水(Millipore Milli Q Water : 18.2M $\Omega \cdot \text{cm}$ @25°C)の順番で 5min 超音波洗浄した。その後、CO₂ 飽和した 0.1 M KHCO₃ 溶液中で 0.05-1.8V (vs. RHE: Reversible Hydrogen Electrode)の範囲で電位掃引を行い、安定したサイクリックボルタモグラム(CV)を描くまで酸化還元サイクルを繰り返した。その後、0.04 M の硫酸銅(II)五水和物(CuSO₄ · 5H₂O)および 2mM の臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(CTAB)を含む 0.5 M H₂SO₄ 溶液中において Au 多結晶を作用極として電流密度約 50mA/cm² でカソード分極し、ナノポーラス Cu 薄膜を電析した。このとき、対極(CE: Counter Electrode)には Pt メッシュを用いた。

2.3 CO₂ 電解還元特性の評価、生成物分析

Fig.2 右部に電気化学セルの概観図を示す。電気化学セルとして自作の 3 電極式ガラスセルを使用し、対極に Pt 線(ニラコ : $\phi=0.4\text{mm}$)を、参照電極に Ag/AgCl ダブルジャンクション参照電極(イーシーフロンティア : RE-8)を用いた。作用極 (Au 多結晶) は回転ディスク電極(PINE Instruments: AFE5TQ050)にセットし、ポテンシオガルバナスタット(Autolab: PGSTAT101)および回転ディスク電極装置(PINE Instruments: AFMSRCE)を用いて電気化学測定を行った。なお本研究で示す電位はすべて Ag/AgCl 基準で測定した電位を RHE 電極基準に補正して表示している。電解液は KHCO₃(Merck: Analysis Grade, 100%)および超純水を用いて 0.1 M に調整し、CO₂ 飽和した。その後、先端に PTFE フィルターを挿入した PEEK チップをガラス管($\phi 6\text{mm}$)にバイトン O リングを介して装着しシリコンゴム製の蓋に取り付け、Ultra-torr ジョイント(Swagelok)を用いてガラス管を真空排気系に接続し、ガラス管内を真空引きした。

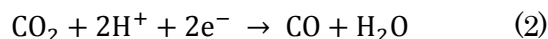
電気化学測定として、まずサイクリックボルタモグラムを測定後、電極回転数制御下で CO₂ 電解還元特性を評価した。電解還元反応時には QMS で H₂, CO, CH₄, C₂H₄ を同時に測定したが、Au では CH₄, C₂H₄ が、Cu 薄膜では C₂H₄ が検出されなかったため、本報告書の結果には掲載していない。

3. 実験

3.1 電極触媒特性評価システムの動作検証：Au 多結晶基板の特性評価

CO₂ 電解還元生成物のオンライン分析のために新規構築した RDE-OLEMS システムの動作検証をするため、まず Cu 薄膜堆積に使用した Au 多結晶基板の CO₂ 電解還元特性を評価した。試料評価前に 2.2 項に示した Cu 薄膜堆積前の前処理（研磨、洗浄、電位サイクル）を行った。

Fig.3(a)に CO₂ 飽和した 0.1 M KHCO₃ 溶液中で測定したカソード分極曲線および同時に測定した電極電位掃引に対する QMS の H₂ および CO に対応するイオン電流(MSV: Mass Spectrometric Voltammogram)を示す。分極曲線において-0.4V 付近から電流が立ち下がっており分極を大きくするに従い電流が大きくなる。これは下記式に基づく水電解による水素発生 ((1)式) および CO₂ の還元による CO 生成((2)式)に起因する電気化学電流である。



Au 電極では CO₂ 還元生成物がほぼ CO のみであることが知られており [14]、本研究においても QMS 分析において CO のみが検出された。CO₂ 電気化学還元反応時（カソード分極時）には水電解による水素生成が同時に起こり、競合する。そのため、水素生成への活性が低く、CO₂ 還元活性が高い電極触媒材料が求められる。

Fig.3 (a)中段、下段に示す H₂, CO の MSV では電極を回転させることによりどちらも強度が著しく低下している。H₂ では回転により一桁以上強度が落ちる一方で、CO はその低下が小さく、むしろ-0.4V から-0.65V 付近では明瞭に増大している。しかしながら、200rpm から 1200rpm まで回転数を増加するにつれ強度が減少している。これは電極回転数増加により電極表面への反応物質拡散が促進される一方で、電極表面で生成したガスの溶液側への散逸も同時に促進されるため、真空装置にガスを導入するためのテフロンフィルターでの生成ガスの捕集率が低下したためと推測される。そこで、単純な QMS のイオン電流強度で生成量および生成効率を比較することが困難であるため、各電極回転数での MSV を基に下記(3)式に基づき電気化学電流（ファラデー電流）の各生成物質への寄与、

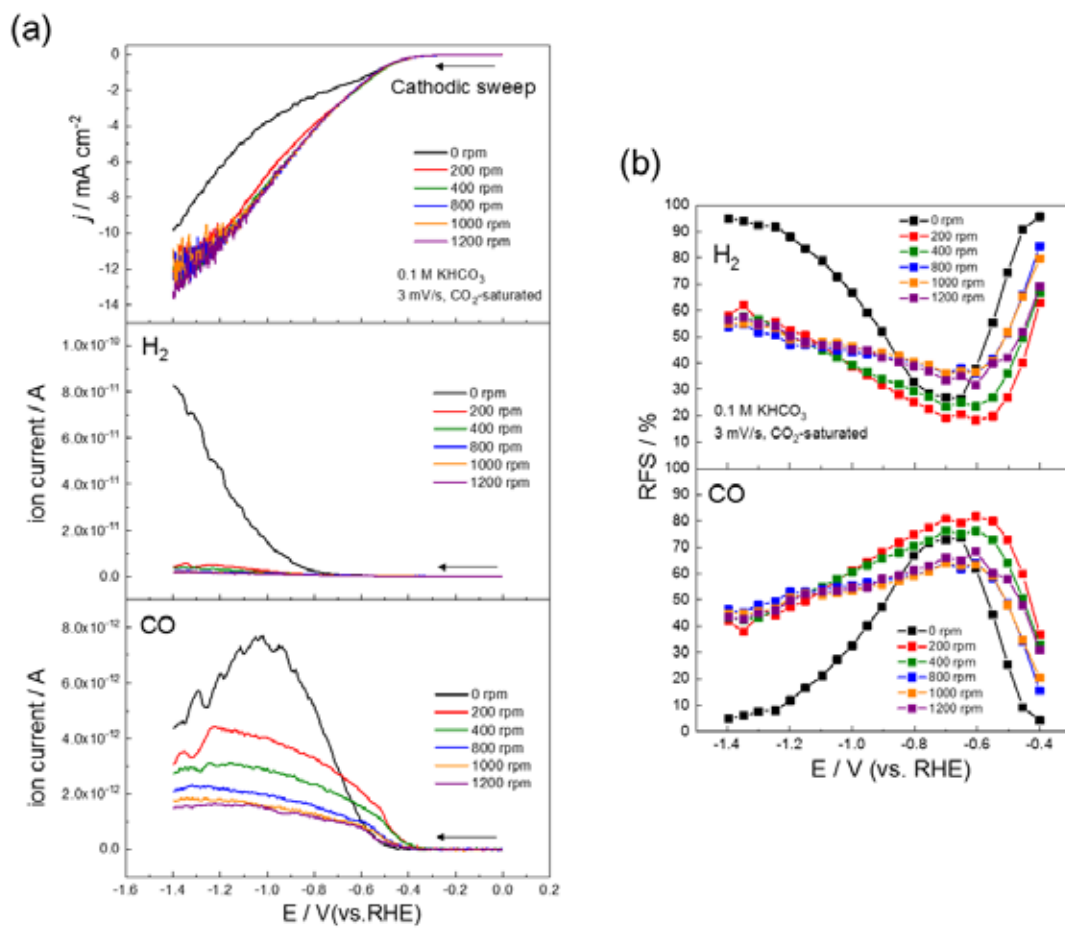


Fig.3 Au 多結晶基板の CO₂ 電解還元特性

(a)上段：カソード分極曲線、中段・下段：それぞれ H₂および CO の MSV
 (b) MSV より算出した RFS (上段：H₂, 下段：CO)

すなわち比ファラデー効率 (RFS: Relative Faradaic Efficiency) を求めた。

$$RFS = \frac{I_i \cdot z_i}{\sum I_i \cdot z_i} \quad (3)$$

ここで、 I_i は QMS で測定したイオン電流、 z_i は生成物 i 1mol あたりの反応電子数である。Fig.3(b)に H₂, CO のカソード掃引に対する RFS の変化を示す。まず 0rpm では CO の RFS が徐々に上昇し、-0.65V で 73.5%の最大値を示した。更に低電位になるにつれ CO の RFS は低下していき、-1.4V では 5%になった。一方で、電極回転数 200rpm 以上であると 0rpm 時より早く CO の RFS が立ち上がり始め、特に 200rpm 時に-0.6V で最大 81.7%の RFS が得られた。また、電極回転がある場合は 0rpm で-0.9V より低電位領域でも RFS の低下は小さく、-1.4V においても 40~45%程度の RFS を示した。

以上の結果より、RDE-OLEMS システムを用いることで電極回転により物質拡散を制御し、Au 多結晶電極を試料としたときに電流密度の上昇、すなわち反応速度が向上し、また CO₂ 電気化学的還元反応への選択性が向上することがわかった。

3.2 ナノポーラス薄膜の CO₂ 電気化学還元生成特性

Fig.4 に Au 多結晶基板上に電析した Cu 薄膜および基板 Au 多結晶のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。Au 多結晶ではアノード掃引時に 1.3V から 1.85V 付近まで Au の酸化、またカソード掃引時に 1.2V から 0.8V までその還元起因する電流応答が見られる。一方、Cu 薄膜では 0.8V および 0.3V 付近にピークを有する酸化還元応答が見られ、これらは Cu の酸化還元起因する。ボルタモグラムから算出された Cu 薄膜の電気化学的酸化還元反応に寄与する総電荷は Au 多結晶の 15 倍以上であり、電析した Cu 薄膜が飛躍的に大きな電気化学的有効表面積を有するナノポーラス構造を形成していることが示唆される。

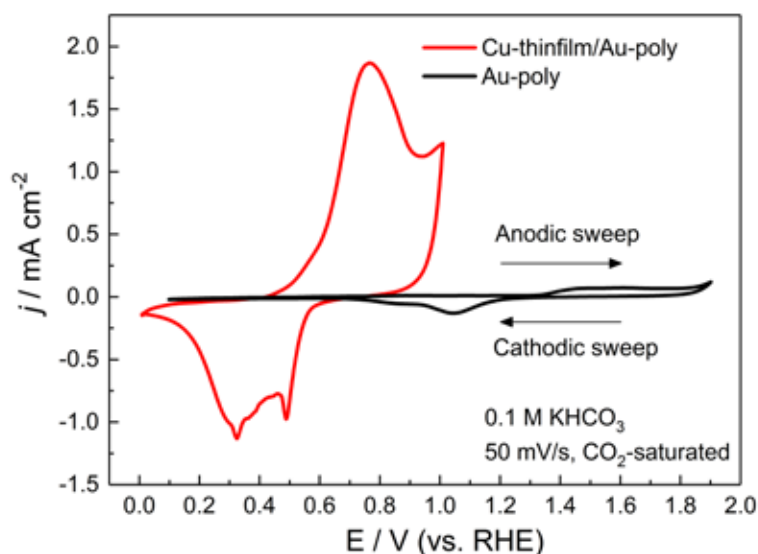


Fig.4 Au 多結晶上に堆積した Cu 薄膜と Au 多結晶の CO₂ 飽和した 0.1 M KHCO₃ 溶液中で測定したサイクリックボルタモグラム

Fig.5 にカソード分極曲線および対応する MSV を示す。カソード分極曲線から Au 多結晶(Fig.3)の場合に対し大きなカソード電流が得られていることがわかる。更に、Cu 薄膜では特に-1.2V より低電位への掃引により CH₄ 生成が顕著に確認された。ところで、CH₄ は QMS での検出時に一部イオン化し、フラグメントを生成することが知られており、今

回主に測定に使用したマススペクトルの質量電荷比 $m/z=16$ のイオン電流以外にも $m/z=15, 14$ 等として検出される[15]。そこで、(3)式中のイオン電流を参考文献 14 に記載されたイオン化率のパラメーターを基に(3)式を補正して RFS を求めた。

Fig.5(b)に示すように Cu 薄膜では $-0.6V$ から $-1.2V$ までは主に CO が還元生成物として得られるが、 $-1.6V$ から $-2.0V$ の電位範囲では CH_4 の RFS が CO のそれを上回った。また、電極回転数 200rpm に対し、400rpm の方が CO、 CH_4 のどちらに対しても RFS の最大値が大きく、特に 400rpm では $-1.8V$ で CH_4 について 24.5% の RFS を示した。この結果は電極回転により、ナノポーラス Cu 薄膜内部への反応物質の供給が促進され、またポーラス薄膜構造中での反応物質および CO などの中間生成物の物質拡散の挙動が変化し CH_4 への触媒選択性が向上したことを示唆している。しかしながら既報の触媒と同様、ナノポーラス化した Cu 薄膜の場合でも Cu の水素発生反応に対する過電圧が低いためか、水電解による水素生成が依然支配的である。今後、ポーラス孔径、薄膜厚さ、電極回転数

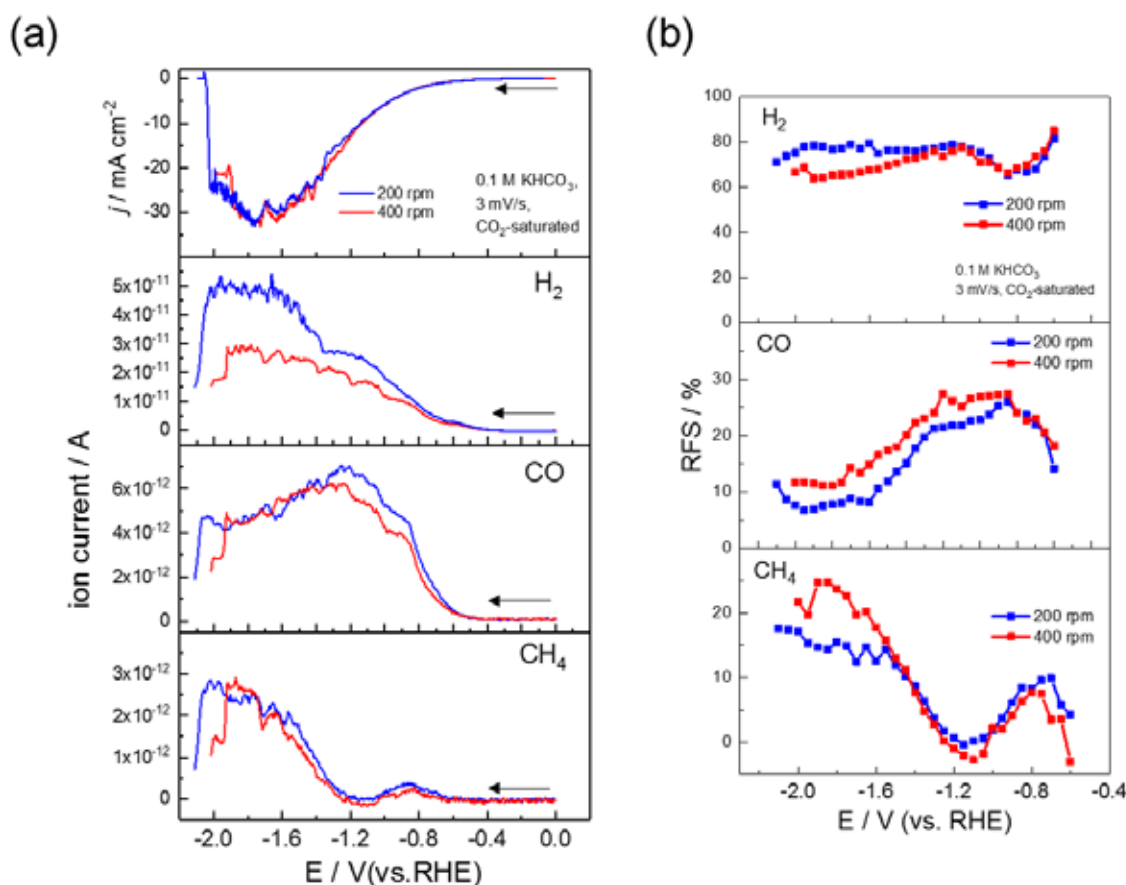


Fig.5 Cu 薄膜の CO_2 電解還元特性

(a)カソード分極曲線と H_2 , CO, CH_4 の MSV,

(b) MSV より算出した RFS

などの電極反応に関わる要素制御により CO₂還元および CH₄生成への選択性向上を検討する予定である。

4. 結言

本研究では CO₂電解還元生成物を電位および物質拡散の両者を制御下で分析するための RDE-OLEMS システムを新規構築し、電析法で Au 多結晶基板上に堆積した Cu 薄膜の電極触媒特性を評価した。CV 測定の結果から、Cu 薄膜は Au 多結晶基板に対し 15 倍以上の電気化学的有効表面積を有するナノポーラス構造を形成していることが示唆された。この Cu 薄膜は CO₂電解還元反応において電極回転により CH₄への選択性が向上し、回転数 400rpm、電極電位-1.7V のとき 24.5%の CH₄への RFS を示した。本研究の結果から、ナノポーラス薄膜は CH₄に高い選択性を有する触媒材料であり、更に物質拡散制御によりその選択性向上に非常に有効であることが明らかになった。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団より 2015 年度技術研究助成を受けて行われたものである。関係各位に深く感謝の意を表す。

参考文献

- [1] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, *Chemical Society Reviews*, 43 (2014) 631-675.
- [2] N.S. Spinner, J.A. Vega, W.E. Mustain, *Catalysis Science & Technology*, 2 (2012).
- [3] S. Gao, Y. Lin, X. Jiao, Y. Sun, Q. Luo, W. Zhang, D. Li, J. Yang, Y. Xie, *Nature*, 529 (2016) 68-71.
- [4] J. Herranz, J. Durst, E. Fabbri, A. Patru, X. Cheng, A.A. Permyakova, T.J. Schmidt, *Nano Energy*, 29 (2016) 4-28.
- [5] Q. Lu, F. Jiao, *Nano Energy*, 29 (2016) 439-456.
- [6] Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 15-17.
- [7] Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 85 (1989) 2309.
- [8] Z. Yin, D. Gao, S. Yao, B. Zhao, F. Cai, L. Lin, P. Tang, P. Zhai, G. Wang, D. Ma, X. Bao, *Nano Energy*, 27 (2016) 35-43.
- [9] S. Rasul, D.H. Anjum, A. Jedidi, Y. Minenkov, L. Cavallo, K. Takanabe, *Angewandte Chemie*, 127 (2015) 2174-2178.

- [10] X. Zhao, B. Luo, R. Long, C. Wang, Y. Xiong, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 4134-4138.
- [11] R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 6978-6986.
- [12] N. Todoroki, N. Yokota, S. Nakahata, H. Nakamura, T. Wadayama, *Electrocatalysis*, 7 (2016) 97-103.
- [13] Y. Li, W.-Z. Jia, Y.-Y. Song, X.-H. Xia, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 5758-5764.
- [14] M. Liu, Y. Pang, B. Zhang, P. De Luna, O. Voznyy, J. Xu, X. Zheng, C.T. Dinh, F. Fan, C. Cao, F.P.G. de Arquer, T.S. Safaei, A. Mepham, A. Klinkova, E. Kumacheva, T. Filleter, D. Sinton, S.O. Kelley, E.H. Sargent, *Nature*, 537 (2016) 382-386.
- [15] 釜島力, 森清寿郎, *岩石鋇物科学*, 32 (2003) 1-11.