

反応場電着修飾法による二酸化炭素還元のための電極触媒の探索

Electrocatalysts for reduction of carbon dioxide studied
by *in-situ* electrodeposition

代表研究者	千葉大学工学部教授 Prof., Fac. of Eng., Chiba Univ. Yoshio HORI	堀 善 夫
協同研究者	千葉大学工学部講師 Lecturer, Fac. of Eng., Chiba Univ. Osamu KOGA	古 賀 修
	千葉大学工学部大学院生 Grad. Student, Fac. of Eng., Chiba Univ. Akira MURATA	村 田 暁
	千葉大学工学部大学院生 Grad. Student, Fac. of Eng., Chiba Univ. Yuzuru YOSHINAMI	吉 浪 讓
	千葉大学工学部大学院生 Grad. Student, Fac. of Eng., Chiba Univ. Eijyu NAKADA	中 田 栄 寿

Electrochemical reduction of CO_2 is one of the most important topics in chemistry in connection with environment, energy and natural resources. We firstly showed the formation of methane, ethylene and alcohols in the electrochemical reduction of CO_2 at copper electrodes in the previous papers. We also suggested the advantages of *in-situ* electrodeposition method as applied to investigation of electrocatalysis. This report briefly describes the electrochemical reduction of CO_2 at copper electrodes modified with submonolayer of Ni and Cd as well as product selectivity affected by cationic species.

Electroreduction of CO_2 was studied with a Cu electrode in 0.1 M KHCO_3 aqueous solution added with a small amount of Ni^{2+} . Ni was simultaneously electrodeposited on the electrode during the reduction of CO_2 . Methane/ethylene product selectivity (C_1/C_2) increased with increase of electrodeposited Ni. The ratio C_1/C_2 was linearly correlated with hydrogen formation at the electrode, which would be a measure of atomic hydrogen concentration on the electrode.

Copper electrode modified with Cd was studied for reduction of CO_2 in 0.1 M KHCO_3 solution by *in-situ* deposition. Reduction of CO_2 to CH_4 and C_2H_4 is heavily prevented by a small amount of Cd with CO formation significantly promoted. Anode stripping showed that Cd exists as adatoms.

Electroreduction of CO_2 was investigated with a copper electrode in hydrogen carbonate solutions of various cations. Product selectivity was greatly affected by cationic species. H_2 evolution prevailed over CO_2 reduction in Li^+ electrolyte, whereas CO_2 reduction was favorable in Na^+ , K^+ , and Cs^+ solutions. C_2H_4 formation became greater than CH_4 with increase of the cation size, *i. e.* with sequence of Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ . The variation of product selectivity is rationalized by the difference of the outer Helmholtz plane potential.

研究の目的

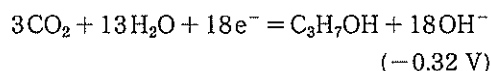
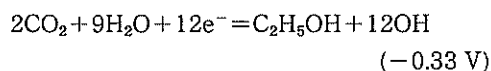
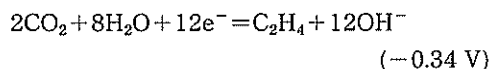
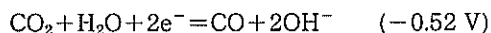
二酸化炭素の大気中濃度は、近年急激に上昇しつつある。このため気候の温暖化により、人類社会に取り返しのつかない大混乱が引き起こされることが憂慮されている。現在この問題の解決に対して種々の案が出されているものの、解決の決め手は未だ見いだされていない。だが現代に生きる人類にとって、炭酸ガス濃度の上昇速度を低下させて、予測される混乱を和らげ、その間に対応策を模索し、新しい地球気候に順応するための猶予時間を作ることは、未来への義務といわねばならない。そのためには、二酸化炭素を地上に固定する技術の開発は極めて重要である。

一方大量の電気エネルギーを効率よく貯蔵することは、深夜電力の有効利用、さらに将来太陽や風力などの間欠のエネルギーを利用するために、欠くべからざる技術である。現在揚水発電のみが実用可能な技術であるが、立地に制限があり、今後多くを望むことはできない。

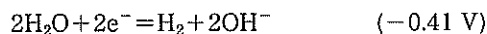
本研究の目的は、二酸化炭素の電気化学還元により、炭化水素またはアルコールなどを効率よく合成し、炭酸ガスの大気への排出を抑制するとともに、電気エネルギーを貯蔵し、化学物質のエネルギーに転換する技術を開発することである。

研究経過

二酸化炭素は、炭素化合物の中で最も安定な物質である。反応性に乏しく、電気化学的にも不活性な物質とされてきた。ところが、二酸化炭素の電解還元に対する標準単極電位を化学熱力学的に求めると、以下のようになり、この反応が特に困難とは言えないことがわかる。なお標準単極電位は、25°C、pH=7.0 に対して標準水素電極基準で示した。



一方水を水素に還元する反応は、



このように二酸化炭素の還元は、生成物によって多少の違いはあるが、平衡電位の値から判断する限り、水素生成と同程度か、あるいはむしろそれより容易に進行すると予想される。だが実際には二酸化炭素の電解還元は、容易に起こらず、起こっても実際の電極電位は、これらの値より、はるかに負である。この理由として、CO₂ はいったんアニオンラジカル CO₂⁻ に還元された後に、さらに還元されると考えられているが、アニオンラジカルの生成反応



の電極電位が、著しく負であるためと考えられている。水溶液中で、二酸化炭素の電解還元を行おうとすると、このような負の電位に達する前に、水素発生が起こり、二酸化炭素の還元は進行しないことになる。そこで従来二酸化炭素の電解還元には、水銀、鉛、カドミウムなどの、水素発生が起こりにくい金属を、電極に用いて研究されていた。その場合は、ギ酸が生成する。

著者らは、KHCO₃ 水溶液中で各種の金属を電極として用い、パイレックスガラス製の電解セル中で、CO₂ の電解還元を研究した。気相の反応生成物についてはガスクロマトグラフ、液相についてはイオンクロマトグラフと液体クロマトグラフを用いて分析した。その結果、Cu ではメタンを、Au, Ag, Zn 電極では CO をかなり早い速度で選択的に生成することを明らかにした。それに基づいて金属電極を次のように、4 種に分類できることを示した。(1) 炭化水素を主に生じるもの (Cu), (2) CO を主に生じるもの (Au, Ag, Zn), (3) ギ酸を主生成物とするもの (In, Pb, Sn, Cd), (4) CO₂ からの生成物を生じることなく、水素のみを生じるもの (Pt, Fe, Ni, Mo, Ti)。

その後の著者らの研究で明らかになったことも含めて、CO₂ の還元を各種金属で行った時の生成物の分布を表 1 にまとめた。この中でいくつかのことが注目される。Cu 電極でのみ、特異的にメタン、エチレンのほか、エタノールや n-プロパ

表 1. CO₂ 定電流還元の結果

電 極	電 位 (V)	電 流 効 率 (%)								
		CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	EtOH	PrOH	HCOC ⁻	H ₂	Total
Cu	-1.41	2.0	29.4	30.1	0.0	6.9	2.0	9.7	10.9	91.0
Ag	-1.37	81.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	12.3	94.6
Au	-1.14	87.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	10.2	98.0
Zn	-1.54	79.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.1	9.9	95.4
Pb	-1.76	tr	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.5	1.2	98.7
In	-1.55	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.9	3.3	100.3
Sn	-1.48	7.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	88.4	4.6	100.1
Cd	-1.63	13.9	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	78.4	9.4	103.0
Ni	-1.48	0.0	1.8	0.1	0.2	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4
Fe	-0.91	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Pt	-1.07	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ti	-1.60	tr	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	99.7

5.0 mA/cm², 0.1 M KHCO₃ 中, 温度 18.5±0.5°C, 電位 vs. SHE.

ノールを生ずる。なおエタンとメタノールは、全く生成しない。その後伊藤らにより、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドの生成も報告された。Cu 電極での CO₂ の還元は、部分電流 10 mA/cm² 以上 (表 1 には示されていない) にも達し、極めて早い。Frese らの研究において、ルテニウム電極で、メタンやメタノールの生成が報告されてきたが、その場合に比べ、表 1 の結果は 100 倍以上の速度である。また Au と Ag を電極として用いると、水溶液中で CO₂ から CO にまで選択的に、しかも容易に電極還元されるという事実も興味深い。さらに表 1 の電極電位を、さきに述べた平衡電位と比較すると、過電圧がかなり大きいことに気がつくが、その中で Au 電極では過電圧が著しく小さいことが注目される。

上述のように、CO₂ の電極還元で Cu 電極を用いると、メタン、エチレンが、常温常圧で効率よく生成することは極めて興味深い事実である。だが電極還元法を用いて、二酸化炭素を媒体とする炭素及びエネルギーの循環システムを構築するに際して、いくつかの問題がある。

現在の実験データによれば、電力から化学物質へのエネルギー変換効率が、約 40% 程度と推定される。最大の損失は負極の過電圧 (約 1.2 V) であり、エネルギー変換ロスのうち 70% に達する。また反応生成物として水素やエチレン、エタノール、プロパノールなど広く分布し、反応の選択性

は低い。このような見地によって、本研究では、炭酸ガスの電解還元におけるエネルギー変換効率の向上と、生成物の選択性の改善をはかる目的で、反応機構の解明を進めつつ、優れた電極触媒の開発を行っている。

研究 成 果

(1) 反応場電着修飾法の概略

本研究において、電極触媒の探索を迅速、簡便に進めるために、反応場電着修飾法を開発した。以下にそれを説明する。

電解液中に極く低濃度 (数マイクロモル以下) の金属イオンを溶存させ、予め電解研磨により鏡面仕上げした高純度の Cu 電極を用いて、CO₂ の電解還元を行う。この時 CO₂ の還元と同時に、次第に電極上に金属イオンが吸着、還元されて電極表面の修飾が進行する。この修飾過程は、電極面全体にわたって均一に進行することをすでに確認した。この間に電極電位の測定と、反応生成物の分析を行えば、広い範囲の被覆率にわたって、修飾電極の活性と選択性を連続的に測定することができる。本研究室の過去の予備的な研究から、反応条件を選べば電極修飾を単原子層以下の任意のレベルで行うことが可能であり、電極触媒の探索に適した方法であることが分かった。反応場電着法は、電極面の修飾状態を厳密に規定する上では問題があるが、電極基板と修飾金属の組合せを迅速簡便に調べ、電極触媒特性を速やかに調べる上

で、極めて強力な手法である。

(2) カドミウムで修飾した銅電極による CO₂ の還元

カドミウムは、水素過電圧の高い金属である。Cu 電極を Cd で修飾すると、電極表面上の水素濃度をコントロールでき、それによって反応選択性を制御できる可能性がある。そこで電解液中 (0.1 M KHCO₃) に微量の Cd²⁺ (0.5~3 μM) を添加して、CO₂ の電極還元を行った。この方法によれば、CO₂ の電極還元を行いつつ、同時に電極表面に、Cd を電析させ、電極を修飾することができる。電極の修飾は、時間とともに進行する。一方で、反応における気体生成物の濃度を、ガスクロマトグラフで継続的に調べているので、反応の選択性と、表面に電着した微量の金属の量の関係を同時に知ることができる。

銅を基板として、CO₂ を 5 mA/cm² で定電流電解しつつ、カドミウムを同時電析法で修飾した結果を、図 1 に示す。時間と共にメタンとエチレンの電流効率が減少し、CO が上昇する。

限界電流の測定値から、電極近傍の拡散層の厚さを測定したところ、平均 0.025 mm であった。

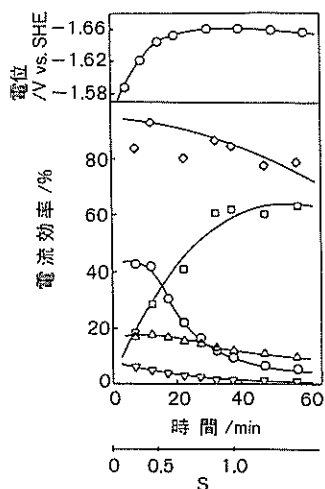


図 1. 同時電析法によりカドミウムで修飾した銅電極での CO₂ 電解還元的时间変化 (電解液 0.1 M KHCO₃). Cd²⁺ 添加 (0.5 μM). 電極上のカドミウムの被覆率を *S* で示した.
◇, total; □, CO; ○, CH₄; ▽, C₂H₄; △, H₂.

この場合カドミウムの濃度が極めて低いので、電着は限界電流条件下で起こっていると思われる。そこで銅電極表面の単位面積当りのカドミウムの電着量 *q* は、次のように推定される。

$$q = DCt/d$$

ここで、*D* は電解質溶液中の Cd²⁺ の拡散定数、*C* は Cd²⁺ の濃度、*t* は時間、*d* は拡散層厚さである。また銅表面上の Cd の見掛けの被覆率は *S* は、*L_A* をアボガドロ数、*s* をカドミウム原子の占有断面積として

$$S = qL_A s$$

で表される。ここで *s* を求めるために、カドミウムの金属結合半径を用い、また銅電極表面のラフネスファクターを 1 とした。このようにして、銅電極上のカドミウムの見掛けの被覆率を求め、図 1 の横軸に記入した。必ずしもすべてのカドミウムが、単原子層 (adatom) で電着しているとは限らないので、この方法で求めた被覆率にはやや問題があるとはいうものの、一応の目安として使うことはできる。

種々のカドミウム濃度で行った実験結果を図 2 にまとめて示す。これにより、見掛けの被覆率がほぼ 1 に相当する所で CO の電流効果が最大値に達し、その後だいに減少する。その一方ギ酸の生成は、被覆率の増加とともに増大する。カドミウム金属電極では、表 1 から明らかなように主

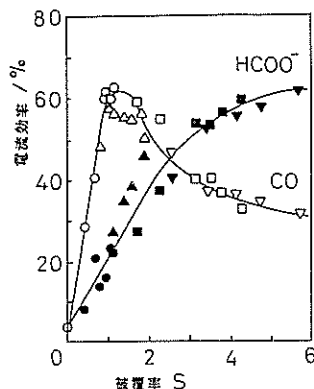


図 2. カドミウムで修飾した銅電極での CO と HCOO⁻ の電流効率とカドミウムの被覆率 *S* の関係。Cd²⁺ 濃度 (μM).
○●, 0.5; △▲, 1.0; □■, 2.0; ▽▼, 3.0.

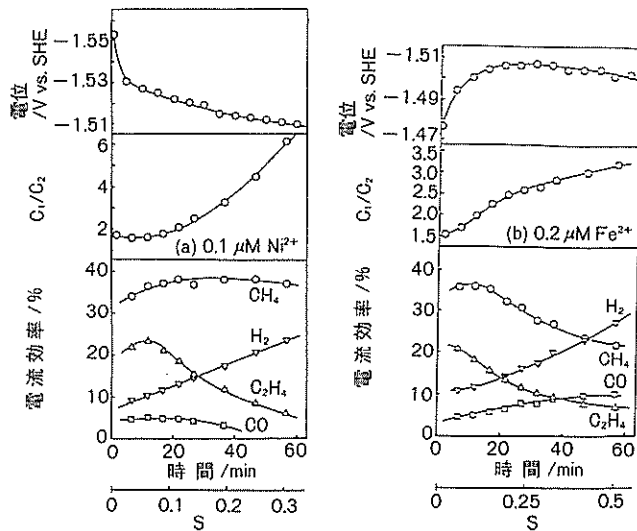


図3. 同時電析法による銅電極上での CO_2 の電解還元の時変化 (電解液 0.1 M KHCO_3). 左 Ni^{2+} 添加 (0.1 μM), 右 Fe^{2+} 添加 (0.2 μM). 電極上の修飾金属の被覆率を S で示した.

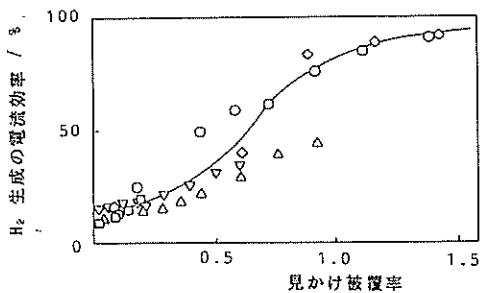


図4. 銅修飾電極上での水素生成の電流効率と Ni^{2+} の見掛け被覆率の相関性
 Ni^{2+} 濃度 (μM): □, 0.1; ▽, 0.2; △, 0.3; ○, 0.5; ◇, 1.0.

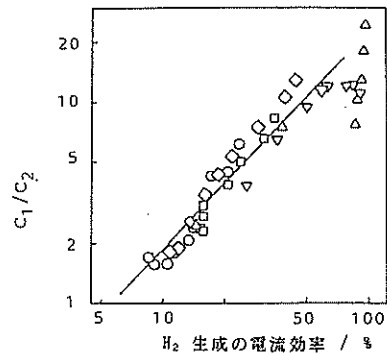


図5. C_1/C_2 と水素の電流効率の相関性.
 Ni^{2+} 濃度 (μM): ○, 0.1; □, 0.2; ◇, 0.3; ▽, 0.5; △, 1.0.

にギ酸が生成する。したがって被覆率の増加とともに、表面のカドミウムが、しだいにバルク的な特性を表すようになるものと理解される。Cu 電極上のカドミウムが単原子層の時に、CO が生成するのは、カドミウム adatom の特徴なのか、あるいは CO_2 から生じた CO の還元が阻害されるために、中間生成種である CO が放散されることになるのかは、不明である。

(3) ニッケルまたは鉄で修飾した銅電極

同様な方法で、銅をニッケルまたは鉄で修飾した結果を図3に示す。時間とともにメタンとエチレンの電流効率が減少し、水素が上昇する。また

メタンとエチレンの比 C_1/C_2 は時間とともに著しく増加する。以下では主にニッケル修飾電極について検討した結果を述べる。

上に述べた見かけ被覆率に対して、その時点での水素発生の電流効率をプロットすると、図4のようになる。ここで水素発生の電流効率は、電極上の吸着水素種の濃度と密接な関係があると考えてよいであろう。次に、電解生成物中の C_1/C_2 を、水素生成の電流効率に対してプロットしたところ、図5のように、添加した Ni^{2+} の濃度によらず、良い相関関係があることがわかる。水素生成の電流効率が、60% 以上の場合は、メタン、エ

表2. 種々の0.1 M 炭酸水素塩水溶液中でのCO₂電解還元における反応生成物の電流効率

カチオン	電位 (V/SHE)	電流効率 (%)								C ₁ /C ₂
		CH ₄	C ₂ H ₄	CO	EtOH	PrOH	HCOO ⁻	H ₂	合計	
Li ⁺	-1.45	32.2	5.2	tr	1.6	tr	4.7	60.5	104.2	6.19
Na ⁺	-1.45	55.1	12.9	1.0	4.2	0.6	7.0	25.1	105.9	4.27
K ⁺	-1.39	32.0	30.3	0.5	10.9	1.6	8.3	14.5	98.1	1.06
Cs ⁺	-1.38	16.3	30.5	2.4	7.2	4.4	15.8	24.4	101.0	0.534

Cu電極, 定電流 5 mA/cm², 18.5°C.

チレンの生成が少なく, C₁/C₂の精度が低いことを考えると, 図5の相関関係は, かなり良いといえよう。この相関関係の詳細に関しては, 現在さらに検討中であるが, メタンの生成反応において, 表面水素種の濃度が重要な役割を果たしていることが示唆される。

(4) カチオン効果

CO₂の電解還元の生成物の分布は, 電極表面の修飾状態のほかに, 電解液のカチオンによっても大きく影響される。この点について調べたことを以下に述べる。

電解液として0.1 Mのアルカリ炭酸水素塩(アルカリイオンとしてLi⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺)を用い, CO₂を定電流で還元したときの反応生成物の分布を表2に示す。Li⁺をカチオンとする場合には, 水素の生成が多いほか, メタンが他の生成物に比して多い。Na⁺, K⁺, Cs⁺となるにつれて, エチレン, アルコール類が増加する傾向があることが見られる。メタンとエチレンの生成比C₁/C₂を比較すると, さらにその点が明らかになる。COの電解還元においても全く同じ傾向が見られた。

以上のカチオン効果を検討して, 次のような結論を得た。アルカリイオンは全て1価であるが, イオンとしての大きさはLi⁺が最も小さい。水溶液中でイオンの周りに配位している水分子の数は, イオンの大きさによって異なり, Li⁺が最も多く, Cs⁺, K⁺のような大きいカチオンでは配位水分子の数が少ない。そのため電極表面への吸着(特異吸着)のしやすさも異なる。比較的大きなイオンであるCs⁺は軟らかい(分極率が大きい)ので, 表面に吸着しやすく, 表面濃度が最も高い。その反面Li⁺の濃度が最も低いであろう。このよ

うにして, 電極表面の正電荷密度はカチオンによって異なり, その結果表面の実効pHの値が異なると思われる。すなわちLi⁺では表面の実効pHが低く, Cs⁺では高い。そのため表2に示すような変化が現れたものとして説明できる。

今後の課題と発展

CO₂を固定するには, どのような方法によっても, 何らかのエネルギーが必要である。この反応の場合は, 電力が必要であるが, そのために, 化石燃料を燃焼させるのではなく, 全く無意味である。ところで電力は, 貯蔵しにくいエネルギーであって, 常に需要に見合った分を, 供給するだけの発電能力が必要である。そのため, 現実には需要の減少する深夜には, 余剰電力が生じてくる。

現在大量の電気エネルギーを有効に貯蔵する技術としては, 揚水発電のみが実用可能なものであるが, これは立地に制限があり, わが国では今後多くを望むことはできない。将来はエネルギー有効利用のために, 深夜の余剰電力を効率よく貯蔵して, 必要に応じて供給するシステムが必要となるであろう。さらに将来人類は太陽や風力などの自然のエネルギーを利用することは不可避であると思われるが, このような間欠的エネルギーを効率よく利用するために, 電力の貯蔵技術および電力と物質の変換プロセスは, 極めて重要な役割を果たすと期待される。

本研究のねらいは, 以上のような観点に立って, 二酸化炭素の電解還元により, 炭化水素またはアルコールなどの含炭素有用物質を合成し, 二酸化炭素の大気への排出を抑制すると同時に, 電気エネルギーの貯蔵技術を開発することである。そして必要に応じて, これら燃料を燃料電池に供

給して発電したり、炭化水素を有効に利用できるような、新たなエネルギーシステムあるいは炭素資源システムの構築をはかることができよう。

この電極反応システムは、また人工光合成のプロセスとしても応用することができる。半導体光触媒を、銅またはその他の電極触媒で修飾することにより、直接的な人工光合成が可能になる。また太陽電池により得られた電力を用いて、二酸化炭素を電解還元して有用物質に変換すれば、間接的な人工光合成として、太陽エネルギーを有効利用することができる。現在太陽電池のエネルギー変換効率の向上がはかられているが、将来の変換効率の値を 50% とし、また二酸化炭素の電解のエネルギー変換効率として、将来的には現在の工業水電解のデータを期待できるとすれば 80% となり、総合的には 40% もの高いエネルギー変換効率となる。これは太陽光を化学エネルギーに変換する効率としては、極めて高い有望なものといえよう。

発表論文

- 1) Y. Hori, A. Murata and S. Ito, Enhanced evolution of CO and suppressed formation of hydrocarbons in electroreduction of CO₂ at a copper electrode modified with cadmium, *Chem. Lett.*, **1990**, 1231.
- 2) A. Murata and Y. Hori, Electroreduction of CO₂ to CO at Ni electrodes modified with Cd, *Chem. Lett.*, **1991**, 181.
- 3) Y. Hori, A. Murata and Y. Yoshinami, Adsorption of CO at a copper electrode intermediately formed in electrochemical reduction of CO₂, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 125~128 (1991).
- 4) A. Murata and Y. Hori, Product selectivity affected by cationic species electrochemical reduction of CO₂ and CO at a Cu electrode, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 123~127 (1991).
- 5) A. Murata and Y. Hori, Formation of hydrocarbons in electrochemical reduction of carbon monoxide at an Fe electrode in connection with electrochemical reduction of carbon dioxide, *Denki Kagaku*, **59**, 499~503 (1991).
- 6) 古賀, 村田, 堀, 二酸化炭素の電気化学還元における Cu 電極の Cd による表面修飾, *日化誌*, **1991**, 873~878.