

二酸化炭素の電気化学還元によるアルコール選択合成を 可能とする原子積層電極の創製

特定チーム（課題番号：177203）

研究期間：平成 29 年 7 月 26 日～平成 30 年 3 月 31 日

研究代表者：吉原直記

1. 緒言

気候変動の観点から、二酸化炭素（CO₂）排出量を減らす技術開発が進められているが、同時に近年は排出CO₂を「資源」と捉え、CO₂の回収及び利用技術（Carbon Capture and Utilization: CCU）の開発が進められている。特にFischer-Tropsch反応[1, 2]やCO₂メタネーション[3-5]などが代表例として挙げられ、これらの反応は主に炭酸ガス（CO₂やCO）と水素（H₂）からなる合成ガス（Syngas）を貴金属（Ru, Rh, Pd, Ag）、もしくは遷移金属（Fe, Co, Ni）といった触媒を利用して炭化水素へ転換する手法である。これらは触媒金属種や反応条件にもよるが、炭酸ガスを20～30%の転換効率にて炭化水素を生成することが可能であり、中には80%もの転換効率を達成した報告例もある。しかしながら、CO₂分子はC-H結合（=430 kJ/mol）やC-C結合（=336 kJ/mol）などと比較して非常に強固なC-O結合（=750 kJ/mol）で構成されており、触媒反応を利用しても高温高圧の反応場が必要となる。また、稼働するプロジェクトが少ないという点からもCO₂排出削減のために不可欠な技術であると認知されているにも関わらず、現在も実用的な技術の確立には至っていない。

CO₂転換技術の中でも、CO₂の電気化学還元反応（CO₂ERR）は室温大気圧下においてCO₂から様々な分子に転換できることから近年注目を集めている。CO₂ERRは、金属表面でのCO₂吸着力の違いから生成物選択性が異なることが理論計算から明らかにされている[6]。例えば、CO₂吸着力の強い鉛（Pb）や錫（Sn）は還元反応によるCO₂分子構造中の炭素と酸素間結合の切断が起こりにくく、CO₂分子構造を維持したギ酸（HCOOH）に選択的に転換され、またCO₂吸着力の弱い金（Au）や銀（Ag）では中間体である一酸化炭素（CO）に還元された後、直ぐに金属表面からの脱離が起こってしまう。

一方で、CO₂や反応中間体COに対して適度な吸着力を有する銅は、その表面で反応中間体であるCOが簡単に脱離されることなくCO₂が完全に還元されるため、炭化水素の生成が可能となる。これまで当研究室ではCO₂から有用物質への転換技術開発に向けて、サファイアや酸化マグネシウムなどの結晶支持基板上へのスパッタリングによる銅（Cu）の成膜から、原子配列が統一された銅単結晶膜の作製技術を確立した。また、この銅単結晶膜上でのCO₂ERRからメタンとエチレンへの転換に成功し、さらに銅の原子配列の違いがCO₂ERRの炭化水素組成に大きく影響することを明らかにした[7]。このことは、原子配列の異なる銅電極表面でのCO₂吸着挙動の違いがCO₂ERRメカニズムをメタン生成もしくはエチレン生成のどちらに進めるかを決定する因子になることを示している。しかしながら、電極表面の原子配列制御によって生成物組成を変化させることは可能となったが、CO₂ERRの生成物は電極の金属種によって固有であり、CO₂から既報にない新たな生成物への転換は困難であった。

そこで、電極表面での金属元素とCO₂との吸着力がCO₂ERRの生成物選択性に関わる因子になることに着目し、これまで培ってきた金属成膜技術を利用して原子厚さを有する異なる金属膜を交互に積層させた金属原子膜積層電極を作製し、各金属原子層での異なるCO₂吸着力を相互作用させることにより、単一金属では得られない特異なCO₂吸着力をその表面において発現させ、CO₂ERRによる新たな生成物転換メカニズムを実現させる。

2. 本研究の目的

本研究では、従来の単一金属電極と異なるCO₂ERRメカニズムの実現を目指して、CO₂と電極表面との吸着力に注目し、物質の最小単位である原子サイズの厚みを有

する金属膜の積層パターンを制御することで、この電極表面で単一金属にないCO₂吸着力を発現させ、新たなCO₂ERRメカニズムを経由して目的物質を生成させることである。理論的に、CO₂吸着力の強いニッケル (Ni) やプラチナ (Pt) は、CO₂分子構造を維持したギ酸を選択的に生成する一方で、微量ながらメタノールも生成可能であることから、高いCO₂ERR活性を示す銅との金属原子積層電極の構築により選択的なメタノール生成が期待できる。このようなメカニズムを達成させるためには、金属原子膜の作製技術に加え、異なる原子膜を同一原子配列で積層させる必要がある。当研究室では既に、結晶支持基板上へのスパッタリングによる金属の成膜から、作製した金属膜が膜厚に関係なく統一された原子配列を有していることを明らかにした[8]。この手法により、金属原子膜を成膜した後に異種金属の原子膜を成膜しても同一原子配列を有した金属原子積層膜の作製が可能となる。

3. 実験方法

3-1. 金属二元系原子積層電極の作製

CO₂ERRのための金属積層電極は、銅箔 (Cu) にニッケル (Ni) を電着し積層させることで作製した。幾つかの市販銅箔 (Alfa Aesar社製、Aldrich社製、Nilaco社製) をそれぞれ、0.1 mol/Lに調製した硫酸ニッケル水溶液に浸漬し、-0.2 mA/cm²の電流密度条件にて銅箔表面にニッケル層を所定時間電着させたものを金属原子積層電極とした。ニッケル電着時は、大気中の酸素による電極表面の酸化を抑えるため硫酸ニッケル水溶液及び電着装置内をアルゴン (Ar) ガスによりバブリングさせ、市販銅箔を作用電極、金線を対極および作用電極とする図1のようなセットアップにより電着を行った。またNi堆積層の厚みは、電着時間により変化させた。

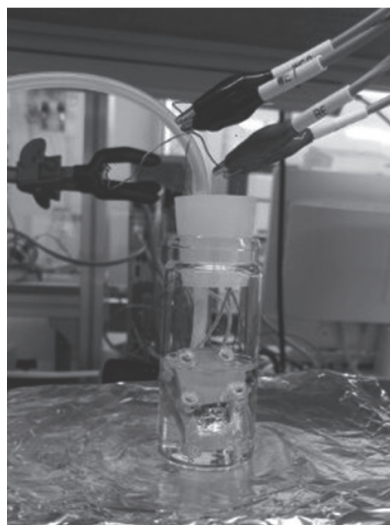


図1 銅箔表面へのニッケル電着時の概観

3-2. 金属二元系原子積層電極のキャラクタリゼーション

作製した原子積層電極の表面構造に関しては、走査型電子顕微鏡 (SEM) (JEOL, JSM6060)、X線回折 (XRD) 装置 (島津製作所、XRD6100)、また九州大学中央分析センターにあるX線光電子分光 (XPS) 装置 (島津製作所、AXIS ULTRA) を用いて表面外観、電極結晶構造および元素分析をそれぞれ行った。

3-3. 金属原子積層電極上での二酸化炭素の電気化学還元反応

二酸化炭素の電気化学還元反応 (CO₂ERR) では、所定濃度に調製したリン酸水素カリウム (K₂HPO₄) 電解液中に、作用電極 (WE) となる銅とニッケルからなる金属原子積層膜、対極 (CE) に金線、そして水素参照電極 (RHE) の三本の電極を設置した電解セル内にて行った (図2)。金属原子積層電極は、電解セルに設置する前に蒸留水にてリンスしたものを使用した。

CO₂ERRは、電解液を含む電解セル内にCO₂ガス (太陽日酸、G1グレード) を100 mL/minにて供給することでバブリングさせ、銅単結晶膜電極と水素参照電極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) にて制御することで行った。電解セルから排出される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にてそれぞれ定量を行った。生成ガスのうち、炭化水素ガス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) を、また水素ガスは熱伝導度検出器 (TCD) をそなえたもの (島津製作所、GC-8A) を用いて分析した。また電解液中の液体生成物の定量では、高速液体クロマトグラフ (島津製作所、CDD-10AVP) を使用した。

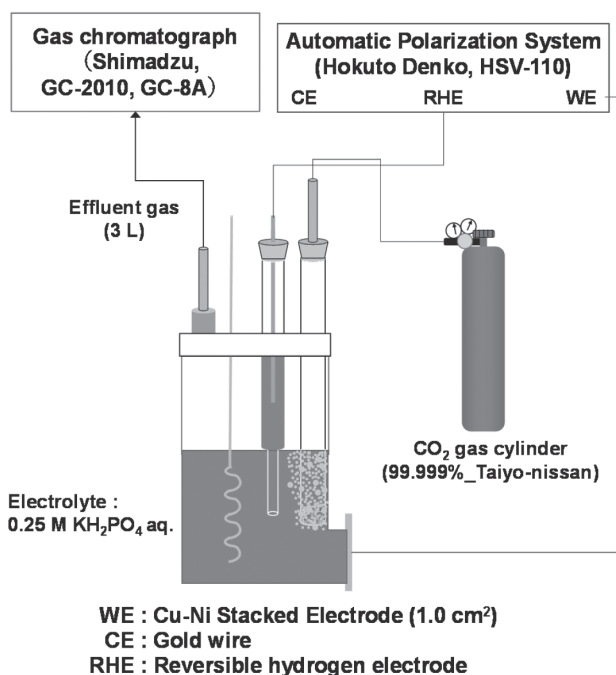


図2 CO₂ERR電解セルの概略図

4. 実験結果と考察

4-1. 金属原子積層電極のキャラクタリゼーション

本研究では、CO₂ERRによりアルコールを生成することが可能な金属二元系原子積層電極を作製するため、銅箔上様々な条件にてニッケル積層条件を検討した。図3には今回使用した市販銅箔のXRDパターンとニッケル電着後の金属積層電極表面のSEM像をそれぞれ示す。このXRDパターン（図3(a)）にて、市販銅膜の一つであるAlfa Aesar社の銅箔（25 μm, 99.8%）からは、Cu（100）面（2θ=50.4°）を持つピークが大きく現れているが、Cu（110）面（2θ=43.3°）に由来するピークもわずかながら確認できた。また、Aldrich社製の銅箔（25 μm, 99.98%）からは、三つのピークがそれぞれ現れていることから、三種類の銅結晶構造が混在して存在していることを示している。一方、Nilaco社製の銅箔（30 μm, 99.9%）からは、Cu（110）面（2θ=74.1°）とCu（100）面を示すピークが確認された。次に、このNilaco社製の銅箔上に異なる電着条件にてニッケルを担持させた原子積層膜表面のSEM観察を行った。未処理の銅箔表面（図3(b)）からは筋上の凹凸が細かく形成されていた。この銅箔上に-0.2 mA/cm²の電流密度で1分間ニッケルを電着したところ（図3(c)）、筋状の凹凸は同様に確認できることから電着操作によって表面立体構造は大きく変動しないことが分かった。一方、同様の電着条件にて60分間銅箔上にニッケルを堆積させたところ、この表面からはチューブ状析出物が無数に存在していることが

SEM観察から確認された。これらは、長時間の電着反応により生成されたニッケル析出物だと考えられる。このような析出物はNilaco社製の銅箔でのみ確認され、Alfa Aesar社およびAldrich社製の銅箔上では確認されなかった。これは、銅箔表面に存在する筋状の立体構造がニッケル析出物の生成に起因していると考えられる。以前の調査において、異なるメーカーの銅箔表面についてそれぞれ原子間力顕微鏡（AFM）を利用して観察したが、Alfa Aesar社やAldrich社製の銅箔は比較的平滑な表面立体構造を形成しているのに対し、このNilaco社製の銅箔は筋状の立体構造が銅箔全面に存在していることを確認した。そのため電着の際に銅箔表面の立体構造のエッジ部分にニッケル析出物が選択的に堆積した結果、図3(d)に示すようなチューブ状の析出物が多数形成されたと推測している。

次に銅箔表面に堆積させたニッケル厚さを確認するため、X線光電子分光（XPS）装置を利用して厚さ測定を行った。この厚さ測定ではXPS装置に内蔵されたアルゴンイオンエッチング装置を利用して、表面元素をアルゴンイオンによって少しずつ深さ方向に向かって除去しながらどの深さまでニッケル元素が確認できるかによって計測した。XPS分析の結果、銅箔表面に3分間ニッケルを電着させた金属積層膜は、最表面から10 nm程度の厚さでニッケルと銅と混在していることを明らかにした。この金属混在層において、ニッケル元素の存在比は分布を示しており、最表面から2 nm付近で最も存在比が高く、また銅と同比率で存在していた。この銅とニッケル

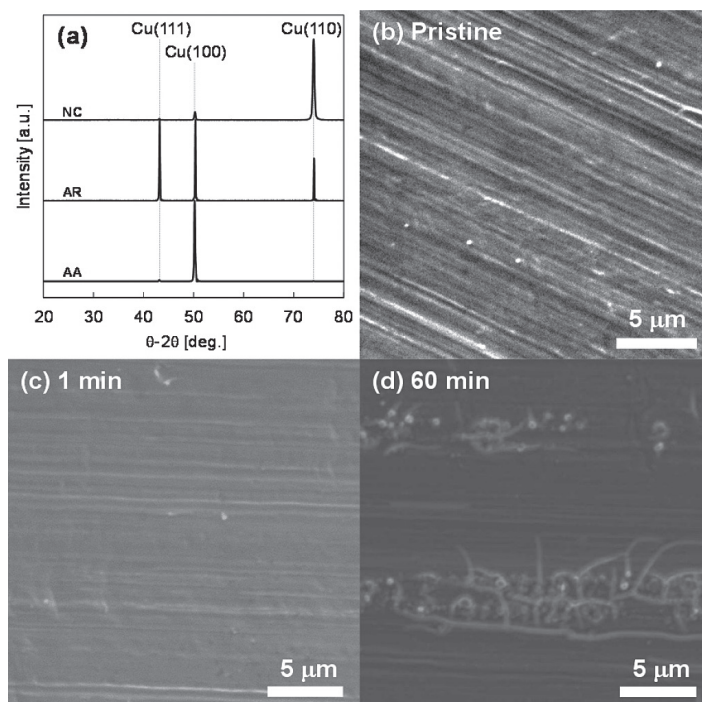


図3 (a)市販銅箔のXRDパターン、(b)Nilaco未処理銅箔とニッケルを(c)1分または(d)60分間堆積した銅箔表面SEM像

との混在層が合金を形成しているのか、ニッケル析出層が銅箔表面に分布を形成しているのかを今回明らかにすることが出来なかったが、金属原子積層構造を構築できていないことが分かった。一方で、ニッケルを60分間電着させた金属積層膜ではマイクロメートルオーダー以上の厚いニッケル膜が形成されていることから、電着条件によって堆積層を形成できることがわかった。これらの結果から、本研究で使用した希釈硫酸ニッケル水溶液を用いた電着条件を制御することで、ニッケル膜を銅箔表面に堆積することに成功した。しかしながら、堆積したニッケルが銅箔表面を均一に被覆しているわけではなく、合金構造もしくは銅箔表面にてニッケル膜が点在していることが示唆された。これらの結果を踏まえ、今後ニッケルの積層条件をさらに精緻に制御することで原子膜を銅箔表面に均一に被覆する手法を明らかにする予定である。

4-2. 金属積層電極上でのCO₂ERR活性評価

4-2-1. Cu-Ni金属積層電極におけるCu結晶構造の役割

まず、さまざまな市販銅箔上にニッケルを電着させた金属積層電極上でCO₂ERRを発生させ、生成物組成およびその電流効率を調査した。表1には異なる市販銅箔上にニッケルを-20 mA/cm²、1分間電着した金属積層電極上でのCO₂ERRにおける生成物の電流効率と電流密度との相関を示す。今回行ったニッケル電着条件で作製した金属積層電極上でのCO₂ERRでは、基板となる銅箔

の結晶構造が生成物の電流効率に大きく寄与することを明らかにした。特にCu (110) 面のXRDピークを強く示したNilaco (NC) 社製の銅箔を用いた金属積層電極では電流密度-20 mA/cm²以上の条件において急激に炭化水素への転換効率が向上した。また、Aldrich (AR) 社製の銅箔はNilaco社製のものと比較して強度は弱いもののCu (110) 面を示すピークが現れており、こちらも電流密度-20 mA/cm²以上の条件において炭化水素への転換効率が向上している。一方、Cu (110) 面を全く示さなかったAlfa Aesar (AA) 社製の銅箔による金属積層電極上では、炭化水素への転換効率に電流効率依存性が確認されず、どの条件においても炭化水素の電流効率は変動しなかった。また、各金属積層電極上にて発生した水素の電流効率は、Cu (110) 面を有する銅箔を用いると-20 mA/cm²以上で低減していた。ニッケル電極では、CO₂ERRにてほとんど炭化水素への転換は起こらないことから、銅電極上にニッケルが電着された積層構造の形成によってCO₂ERRによる炭化水素への転換効率が向上したと考えられる。さらにCu (110) 面を有する銅箔にニッケル電着させた金属積層電極のみでこのようなCO₂ERR転換効率の向上が確認されたことから、銅箔表面の結晶構造とその上に電着されたニッケルとの特異な立体構造がCO₂ERRによる炭化水素転換に大きく影響していることが示唆された。おそらく、Cu (110) 面の立体構造にニッケル析出物が堆積したことが、CO₂ERRメカニズムに好意的に作用していると考えられる。実際に、平滑な立体構造を示すCu (100) 面が

表1 市販銅箔上にニッケルを-20 mA/cm²、1分間電着させた金属積層電極上でのCO₂ERRにおける生成物の電流効率と電流密度との相関

	Current Density [mA/cm ²]	Potentials [V vs. RHE]	CH ₄	Current Efficiency			Total
				C ₂ H ₄	H ₂	[%]	
NC	-10	-1.2	2.3	0	99.8	102.1	
	-15	-1.4	5.5	0	86.5	92.0	
	-20	-2.1	56.2	7.4	36.2	99.8	
	-30	-2.1	45.2	3.3	43.7	92.2	
	-40	-2.6	48.5	1.9	56.0	106.4	
AR	-10	-1.1	3.9	0	96.7	100.6	
	-15	-1.4	5.7	0	105.4	111.1	
	-20	-1.7	16.5	0	88.9	105.3	
	-30	-2.1	25.3	0.8	73.0	99.1	
	-40	-2.5	16.2	1.2	82.3	99.7	
AA	-10	-1.1	4.9	0	88.7	93.6	
	-15	-1.4	3.7	0	87.6	91.3	
	-20	-1.6	4.2	0	106.8	111.0	
	-30	-2.0	1.2	0	99.6	100.8	
	-40	-2.6	2.3	0	105.4	107.7	

大部分を占めるAlfa Aesar社製の銅箔を用いた条件では、全く炭化水素転換が発生しなかったことからこのことを支持している。これら基板銅箔の立体構造によるCO₂ERRメカニズムへの影響については、金属積層電極のキャラクタリゼーションをさらに進めていくことで積層構造と転換メカニズムとの因果関係を明らかに出来ると考えている。

4-2-2 金属積層電極によるニッケル厚さにおけるCO₂ERRでの炭化水素生成への影響

4-2-1ではCO₂ERRにおける金属積層電極での下地銅箔のCu結晶構造の役割を明らかにすることができた。次に、銅箔上に堆積させたニッケルの厚さがCO₂ERRにおける生成物選択性にどのような影響を与えるかについて調査を行った。図4には、ニッケル電着時間の違いによる生成物の電流効率依存性を示す。下地の銅箔には、結晶構造依存性の調査において最もCO₂転換に好意的であったNilaco社製のものを使用し、電流密度-20 mA/cm²にてCO₂ERRを発生させた際の各生成物の電流効率を利用して比較した。市販銅箔および市販ニッケル箔上では、生成物のほとんどが水素であった。著者が以前調査した銅単結晶膜および市販銅箔上でのCO₂ERRにおける炭化水素生成物の電流効率からも本結果の再現が得られている [7, 9]。特にCu (110) 面上でのCO₂ERRではCO₂転換が好意的に進まず、プロトン還元が優先されることをCu (110) 面の銅単結晶膜を用いた検討から明らかにしている。この銅箔上にニッケルを電着時間0.5、1.0分の条件で堆積させると、炭化水素 (HC) の電流効率が劇的に向上した。特に電着時間1分の条件ではメタン (CH₄) の電流効率が57.2%、エチレン (C₂H₄) が7.37% ともっとも高い値を示した。一方で、電着時間が1分以上になると急激に炭化水素の電流効率が低下し、水素生成が好意的になる結果を示した。

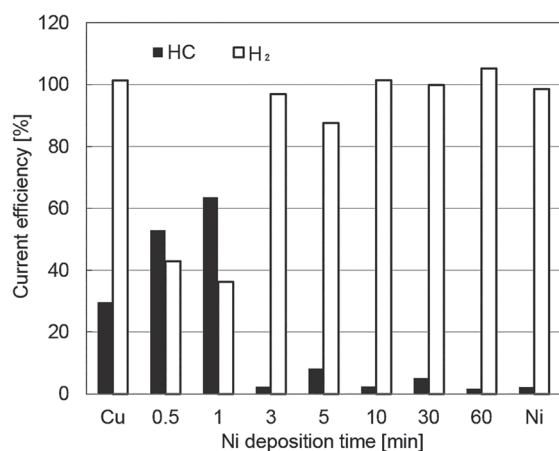


図4 金属積層電極上でのCO₂ERRにおけるニッケル膜厚依存性(電流密度-20 mA/cm²)

金属積層電極のキャラクタリゼーションにおいて、電着時間3分の積層電極のXPS深さ方向の分析では、電極最表面から10 nmの厚さでニッケルが銅と混在していることを確認した。このような表面構造ではCO₂ERR反応性を抑制し、プロトン還元による水素生成を促進することから、金属積層電極の最表面でのCO₂ERRの反応選択性は、数nmでの元素配列や配置によって大きく変動することを明らかにした。このことは、反応物であるCO₂から反応中間体であるCOへの転換過程が電極最表面の厚さ数nmの元素組成によって決定されること、またニッケル元素の存在割合が純粋な銅よりも反応中間体の生成効率を促進させることを示唆している。

図4にて示した生成物の電流効率は、金属積層電極上に印加された電流密度と時間をもとに算出された総電気量のうち生成物の生成にどれだけの割合で電子を利用したかを表している。CO₂ERRにおいて、メタン (CH₄) 生成には8電子、エチレン (C₂H₄) では12電子、プロトン (H⁺) では2電子が必要となる。CO₂ERRによる炭化水素生成では、より多くの電子を必要とするため炭化水素生成量が微増しても電流効率が見かけ上かなり高くなることから、次にCO₂転換によって炭化水素生成量そのものが向上したかについて検討するため、生成物体積量の比較を行った。

図5には、Nilaco社製の銅箔を用いて1分間ニッケルを電着させた金属積層電極と未処理の銅箔上におけるCO₂ERRにおける生成物体積量の比較を示す。電流密度-20 mA/cm²の条件では金属積層電極上では炭化水素の電流効率が64.1% (メタンとエチレン)、未処理銅電極上では29.7%と2倍以上の差異があった。このときの炭化水素生成物の体積量を比較すると、金属積層電極上では64.3 μL (メタン: 58.6 μL, エチレン: 5.7 μL)、未処理銅箔では30.5 μL (メタン: 29.5 μL, エチレン: 1.0 μL) となり、金属積層電極上の方が銅電極よりも同じ電流密度条件で多量のCO₂ガスを炭化水素へ転換でき

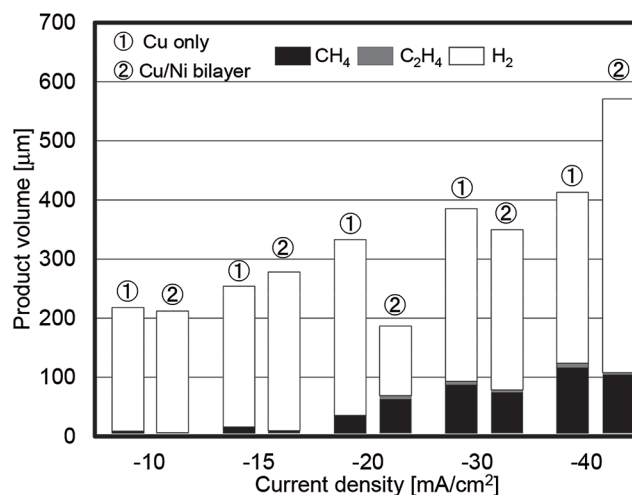


図5 CO₂ERRによる生成物体積量の比較

ることを示した。また副生成物となる水素の体積量を比較すると、金属積層電極上では119 μL であるのに対し、銅電極では301 μL であったことから、金属積層電極表面では銅電極表面と比較してプロトン還元反応を約1/3に抑制し、残りの電子を CO_2 転換に利用していることを明らかにした。一方で、電流密度 -20 mA/cm^2 以外の条件では、生成物体積量および炭化水素と水素の生成物選択性に大きな変化が見られなかった。

本研究期間では、当初の目的であったアルコール生成は当研究室の既存装置を利用した分析からは確認できていない。これまで分析した限りでは、既存分析装置では高濃度アルコールの分析は可能であるが、微量アルコールの検出が出来ず、長時間 CO_2ERR を実施した条件においても電解液中からのアルコール検出に至っていない(図6)。現在は、分析装置メーカーとともに電解液中の微量アルコールの検出に向けたセットアップを検討しており、これが確立されたところでアルコール分析を進めていく予定である。

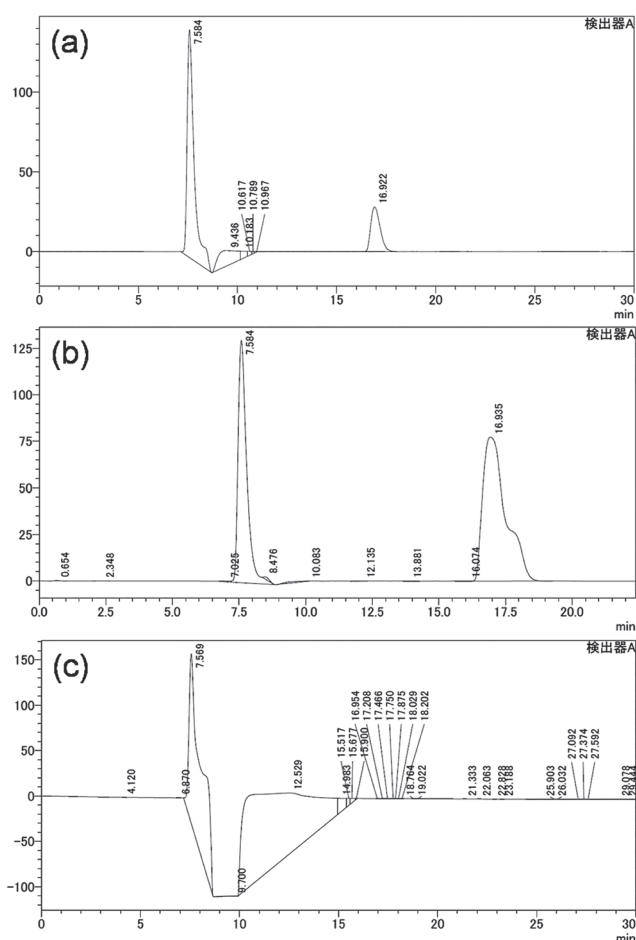


図6 ガスクロマトグラフによる電解液分析プロファイル (a)10 mol%メタノール、(b)100 mol%、(c)金属積層電極上にて1.5時間反応した後の電解液

5. まとめ

本研究では、 CO_2ERR によってアルコールを生成することを目的とし CO_2ERR に好意的な銅 (Cu) 電極上にニッケル (Ni) を堆積させた金属積層電極を作製した。当初の想定では、異なる金属元素が反応物である CO_2 および反応中間体である CO とそれぞれ固有の相互作用を発現させることにより CO_2ERR からアルコールを生成できると考えた。しかしながら、本研究期間において CO_2 転換からアルコールの生成を確認することはできなかった。一方で、作製した金属積層電極はその作製過程における下地銅箔の結晶構造、ニッケル堆積厚さによって生成物組成に影響することから、金属積層電極最表面の立体構造、また最表面から数ナノメートル厚さでの元素組成が、 CO_2 転換メカニズムに大きく寄与することを明らかにすることができた。

以下に本研究にて得られた知見の詳細を示す。

1. 市販銅箔上に数ナノメートル厚さのニッケル層を電着操作によって堆積することで、 CO_2ERR により炭化水素ガス(メタンやエチレン)を高活性で生成できる金属積層電極を作製することができた。

2. Cu/Ni二元系金属積層電極は、下地となる銅電極表面の結晶構造によって CO_2ERR の活性に大きく寄与することを明らかにした。特に原子レベルの立体構造(Cu(110))を有する結晶面上にニッケルを積層させることで、 CO_2 から炭化水素への転換が大きく向上した。

3. 最適なニッケル膜厚を有する金属積層電極は CO_2ERR により高い電流効率にて炭化水素に転換できるが、 CO_2ERR における電流密度条件をより高く設定すると、 CO_2 転換よりもプロトン(H^+)還元の方が優先されることが分かった。

6. 謝辞

本研究は、福岡大学研究推進部の研究経費によるものである。(課題番号:185011)

7. 引用文献

- [1] M.E. Dry, *Catalysis Today*, 71, 227, (2002).
- [2] Stefan Rönsch, Jens Schneider, Steffi Matthischke, Michael Schlüter, Manuel Götz, Jonathan Lefebvre, Praseeth Prabhakaran, Siegfried Bajohr, *Fuel*, 166, 276 (2016).
- [3] Y. Hori I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 199, 39 (2003).

- [4] J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer, S. M. A. Biollaz, *Fuel*, 89, 1763 (2010).
- [5] K. J. P. Schouten, E. P. Gallent, M. T. M. Koper, *ACS Cat.*, 3, 1292 (2013).
- [6] A. A. Peterson, J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 251 (2012).
- [7] N. Yoshihara, M. Arita, M. Noda, *ECS Trans.*, 66 (24), 83 (2015).
- [8] N. Yoshihara, M. Noda, *ECS Trans.*, 75 (43), 33 (2017).
- [9] N. Yoshihara, H. Saito, M. Noda, *Chem. Lett.*, 47 (9), 1165 (2018).

8. 本研究機関での研究業績

- [1] 二酸化炭素の電気化学還元反応における銅電極表面構造の検討
齊藤浩輝, ○吉原直記, 野田賢, 化学工学会第83年会 (関西大学), 大阪, (2018. 3).