

表界面精密解析によるエネルギーマテリアルの研究開発

研究代表者 福永 明彦
(先進理工学部 応用化学科 教授)

1. 研究課題

地球温暖化対策として、二酸化炭素(CO₂)を再資源化するカーボンリサイクルが注目されている。その再資源化手法の1つとして、CO₂の電解還元が期待されている。何故ならCO₂電解還元は再生可能エネルギーによって得られる電力を用いることで、CO₂フリーな化学製品を作り出すことができるからである。CO₂電解還元では、電極金属によって生成物が異なることが知られている。例えば、金(Au)を用いると2電子還元生成物であるCOが生成し、銅(Cu)を用いると、8電子還元まで進行し、メタンが得られる。一昨年度は、AuやPtPd等の貴金属電極のマイクロ構造と還元特性の関係を明らかにした。昨年度は、Cu電極を用いて、表面修飾によりCO₂の電解還元生成物がどのように変化するかを検討した。その結果、親水化処理を行うとギ酸の生成効率が向上することが判明した。今年度は、CO₂の供給を液相ではなくガス相から行った場合CO₂の電気化学的還元特性がどのように変化するか検討した。

2. 主な研究成果

2.1 Cu電極

1M CuSO₄水溶液を用いてカーボンペーパー(CP)上にCu電析を行い、Cu電極を作製した。その電極作製条件は、Table1に示す通り定電流法により電析時間を一定にして行った。CP表面へのCuの析出形態は、Fig.1のSEM観察結果に示すとおり、10μm程度の粒状の形態であった。XRDで結晶状態を調べたところ、Cuの(111)、(200)、(220)ピークおよび、Cu₂Oの(111)、(200)、(211)、(220)ピークが認められた。

Table 1 Electrodeposition condition.

作用極	カーボンペーパー
対極	Cu
溶液	1M CuSO ₄
回転数	1200rpm
電流密度	8mA/cm ²
めっき時間	5400s

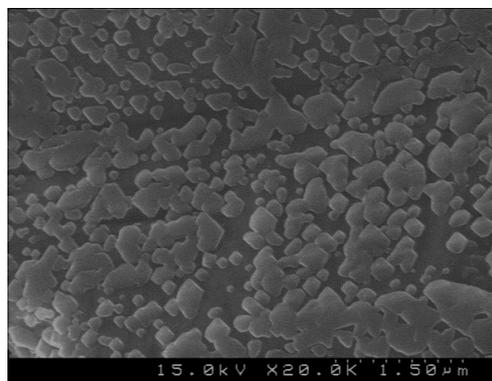


Fig.1 CP上のCu析出形態

2.2 Cu 電極の CO₂ ガス中の電解還元特性

2.1 で作製した Cu 電極を厚さ 220 μm のアニオン交換膜に重ね、Fig. 2 に示す H 型セルの締結部に挟み、CO₂ ガス供給部と、対極、参照極側の電解液部分とを隔離して、電解還元を行った。CO₂ ガスを作用極側のみに 10 cc/min 供給し、対極には Pt メッシュ、参照極には Ag/AgCl (飽和 KCl) を用い、ポテンショスタットにより LSV 測定を行った。また、-1.1~-1.5V (vs. RHE) の各電位において 30 分間電解還元を実施し、ガスクロマトグラフィー (TCD、FID-メタナイザー付き) によりガス生成物を分析した。対極側の電解液については、イオンクロマトグラフィーおよび HSS-GC-MS を用いて分析した。対極側の電解質溶液には、0.5M KCl (pH 7.3) または、1M KOH (pH 13.7) を用いた。電解条件は、Table 2 に示す通りである。

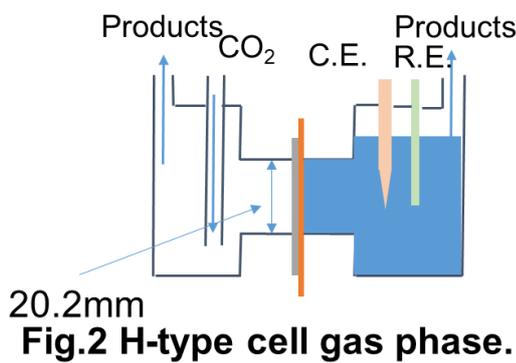
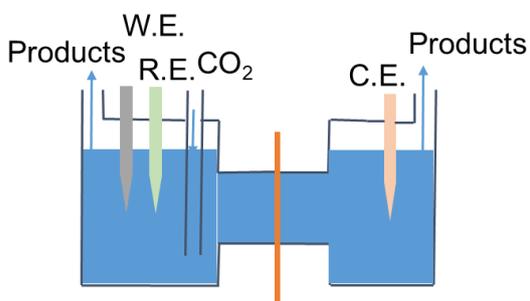


Table 2 CO₂RR condition.

作用極	Cu
対極	Pt mesh
参照電極	Ag/AgCl
CO ₂ 流量	10cc/min
電圧(vs. RHE)	-1.1V~1.5V
電解液	0.5M KCl (pH7.3) 1M KOH (pH13.7)
還元時間	30分

0.5M KCl (pH7.3) と 1M KOH (pH13.7) 電解溶液中で LSV を測定したところ、両者に大きな違いは認められなかった。生成物については、以下の通りであった。0.5M KCl (pH7.3) 中では、各電位において、メタンの生成効率が最も高く、50%程度であった。CO の生成効率は、10~20%程度であった。また、メタノールの生成も認められ、-1.1V (vs. RHE) で、20%弱であった。またギ酸の生成も電位に係わらず、10~20%程度認められた。一方、1.0M KOH (pH13.7) 中では、同じくメタンの生成効率が最も高く、30~70%であった。CO の生成効率は、15~25%程度であった。しかし、メタノールの生成は殆ど認められなかった。ギ酸の生成は 10~20%程度であった。よって、pH の違いによる、生成物の違いは、低電位でのメタノール以外あまり認められなかった。

2.3 Cu 電極の CO₂ 電解液中の電解還元特性



CO₂ の供給方法による違いを明らかにするために、Fig. 3 に示す通り、両極を液体電解質に浸漬させて-1.5V (vs. RHE) で電解還元を行った。電解液には、0.5MKHCO₃ (pH7.5) を用いた。その結果、液相を用いると副生物である水素発生量効率が高くなるが、CO₂ の電解還元生成物の総分電流密度は、CO₂ ガス中と殆ど同じであった。しかしながらその組成は大きく異なり、ギ酸とエタノールの生成割合が大きいことが分かった。この原因として、液体電解質中では、Cu 電極表面が親水化して水酸基等が存在するので、ギ酸やメタノールの生成量が増えると考えられる。一方、ガス相中で

で水酸基等が存在するので、ギ酸やメタノールの生成量が増えると考えられる。一方、ガス相中で

は、親水基がないために、多電子反応がスムーズに進行し、メタンやメタノールの生成量が増えると考えられる。

3. 共同研究者

なし

4. 研究業績

4.1 学術論文

A. Fukunaga, "Difference between internal and external hydrogen effects on slow strain rate tensile test of iron-based superalloy A286." *International Journal of Hydrogen Energy*, **47** 2723-2734 (2022).

4.2 総説・著書

4.3 招待講演

4.4 受賞・表彰

4.5 学会および社会的活動

自動車技術会「燃料電池部門委員会」委員

日本鉄鋼協会「水素脆化の基本要因と実用課題」フォーラム 委員

米国 SAE Fuel Cell Interface Task Force Committee, member

電気化学会

日本化学会

炭素材料学会

日本学術振興会 炭素材料第 117 委員会

5. 研究活動の課題と展望

本研究において、Cu 電極への CO₂ の供給方法の違いにより、CO₂ の還元生成物が大きく異なることが分かった。今後は、表面エネルギーの異なる異種金属を組み合わせについて、検討する。