

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2023

課題番号：18K14311

研究課題名（和文）Pt酸化物を備えた電気化学リアクターによるCO₂からメタノールへの高効率変換研究課題名（英文）CO₂ conversion to methanol by electrochemical reactor with Pt oxide

研究代表者

高橋 弘樹 (Takahashi, Hiroki)

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：60632809

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：大気中のCO₂濃度低減を目指して、回収CO₂をその場でメタノールに変換する電気化学リアクターのPt酸化物カソード材料のCO₂電解還元活性を調査した。Pt酸化物はPtよりも優れたCO₂電解還元活性を示し、その要因が反応中間体の相違であることをその場赤外分光測定によって解明した。Pt-Cu合金においては、Pt酸化物の場合とは異なる要因でPtより高いCO₂電解還元活性を確認しており、Pt合金系カソードの可能性を見いだせた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Pt酸化物やPt-Cu合金を用いることでPtよりも優れたCO₂電解還元活性が発現することを見出した。この要因を調査することで、Pt酸化物やPt-Cu合金の電解還元活性に及ぼす影響因子を究明する、高い学術的意義を持ち、水電解等の様々な電気化学システムへの活用が期待できる。また、Ptよりも多量のCO₂を還元できることから、大気中のCO₂濃度低減に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：In order to reduce the atmospheric CO₂ concentration, the CO₂ electroreduction activity of Pt oxide cathode was investigated in an electrochemical reactor for conversion of recovered CO₂ to methanol. Pt oxide showed superior CO₂ electroreduction activity than Pt, and the cause of that was the difference in the reaction intermediates identified by in situ infrared spectroscopy. In the case of Pt-Cu alloys, the CO₂ electroreduction activity was higher than that of Pt due to different factors from those in the case of Pt oxides, indicating the potential of Pt alloy cathodes.

研究分野：材料電気化学

キーワード：二酸化炭素 電解還元 リアクター 付加価値化

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の大量消費によって大気中の CO₂ 濃度は増加の一途をたどり、その結果もたらされる地球温暖化は、地球規模で海水面の上昇や降水量の変化を引き起こし、世界各地で洪水や台風などの激しい気象現象となって顕在化している。CO₂ の削減方法として、発生した CO₂ を回収し、地中深くに埋める CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) が提案されている。しかしながら、CCS では事実上 CO₂ を削減できておらず、コスト面からも有効な方策とは言えない。そこで、申請者らは、風力や太陽光で得られた余剰の電気エネルギーによって CO₂ を他の化学物質に変換する電解還元に着目した。

2. 研究の目的

これまでに申請者らは、Pt 酸化物が、Pt よりも高い CO₂ 電解還元活性を示すことを発見した。そこで本研究の目的は、CO₂ 電解還元とメタノール同時合成に対して卓越した反応活性を有する Pt 酸化物系触媒を創製し、これをカソード触媒とした CO₂ 電解還元・メタノール同時合成システムを開発することである。

3. 研究の方法

実施項目 「反応性スパッタによる Pt 酸化物薄膜の作製および CO₂ 電解還元活性の評価」を実施するために、O₂ プラズマ中でのスパッタリングにより Pt 酸化物薄膜を作製し、3 電極セルを用いて、CO₂ 電解還元試験を実施した。続いて、実施項目 「Pt 酸化物の高活性発現機構の解明」を試みた。すなわち、XRD によって化合物相の影響を、X 線光電子分光法によって化学結合状態の影響を明らかにし、さらに表面増強赤外分光を用いて電解生成物のその場測定を行い、CO₂ 電解還元活性に及ぼす影響因子を解明した。その後、実施項目 「Pt 酸化物の CO₂ 電解還元触媒としての高活性化」として、Pt 合金系カソードの CO₂ 電解還元活性を調査した。最終段階では実施項目 「高活性 Pt 酸化物系微粉末触媒をカソード触媒に使用した CO₂ 電解還元・メタノール同時合成電気化学リアクターの開発」として実用化の可否を判断する予定であった。

4. 研究成果

実施項目 反応性スパッタによる Pt 酸化物薄膜の作製および CO₂ 電解還元活性の評価：本研究では、CO₂ 電解還元カソードとして、最初に Pt 酸化物薄膜を作製した。高周波マグネトロンスパッタ装置を用い、O₂ 雰囲気中で Ti 丸棒上に、Pt 酸化物薄膜を析出させた。また、比較のため、Ar 雰囲気中で Pt 薄膜試料を得た。図 1 に、Pt の CO₂ 飽和 H₂SO₄ 中でのサイクリックボルタモグラムを示す。CO₂ 飽和 H₂SO₄ 中のサイクリックボルタモグラム (破線) では、0.6 ~ 0.8 V vs. SHE において、Ar 脱気 H₂SO₄ 溶液中のサイクリックボルタモグラム (実線) には認められない特異なアノード電流が観測された。Ar 脱気 H₂SO₄ 溶液中では CO₂ が存在しないことから、このアノード電流は CO₂ に関連すると判断できる。すなわち、このアノード電流は、カソード分極した際に Pt 電極上で CO₂ の電解還元が生起し、引き続くアノード分極において CO₂ の還元生成物が再酸化した際の電流値と解釈できる。したがって、CO₂ 飽和 H₂SO₄ 溶液中の 0.6 ~ 0.8 V vs. SHE において出現するアノード電流から試料電極の CO₂ 電解還元活性が評価できると判断した。図 2 に、Pt 酸化物の CO₂ 飽和 H₂SO₄ 中でのサイクリックボルタモグラムを示す。Pt 酸化物電極は、基本的に Pt 電極と同様の電気化学的挙動を示した。なお、Pt 酸化物は、電気化学測定によって表面が金属 Pt に変化することを確認している。アノード電流に着目すると、図 1 に示した Pt 電極のアノード電流に比して大幅に増大した。CO₂ 飽和 H₂SO₄ 中で観測される 0.6 ~ 0.8 V vs. SHE のアノード電流を比較すれば、Pt 電極では最大で 0.05 mA cm⁻² であるのに対し、Pt 酸化物電極では 1.0 mA cm⁻² 程度まで増大した。このことから、Pt 酸化物電極の CO₂ 電解還元活性は Pt 電極に比較して大幅に上昇したと判断できた。

実施項目 Pt 酸化物の高活性発現機構の解明：Pt 酸化物は、電気化学測定によって金属 Pt になることを XRD によって確認した。そのため、化合物相の観点では Pt と Pt 酸化物で相違はなかった。一方、XPS において、電気化学測定後の Pt 酸化物電極は金属状の Pt に近いが、酸素 O が組織内に残存する点において Pt 電極とは明らかに異なることを確認した。この酸素が CO₂ 電解還元挙動の相違に影響していると結論付けた。次に、表面増強赤外分光を用いて電解生成物のその場測定を試みた。CO₂ 電解還元中には、Linear CO、HCOO⁻ および CH₃O (CH₃OH 由来) の振動が確認された。図 3 に、Pt ならびに Pt 酸化物を電極触媒とした際の CO₂ 電解還元反応における Linear CO、HCOO⁻ および CH₃O 吸着種のバンド面積の経時変化を示す。Pt では、最初の段階で HCOO⁻ のバンド面積が増大し、それに伴い CH₃O のバンド面積の増大が確認された。一方、Linear CO は存在するものの、増加は見られなかったことから、Pt 酸化物上では、CO₂ が HCOO⁻ となり、その後に CH₃OH が生成されると推定できた。これに対し、Pt では Linear CO

のバンド面積が増大するにつれ CH_3O のバンド面積が増大した。一方、 HCOO^- は表面に吸着種として存在するが増加は見られず、Pt 上では CO_2 が Linear CO となって吸着し、 CH_3OH に変換されると考察した。以上より Pt 酸化物では HCOO^- を、Pt では CO を中間体として経由して、 CO_2 還元反応が進行することが判断できた(図4)。赤外分光測定によって、Pt 系カソード上での CO_2 電解還元反応を解析できることがわかったことも、本研究における学術的な成果といえる。

実施項目 Pt 酸化物の CO_2 電解還元触媒としての高活性化：Pt 酸化物のさらなる高活性化を目指し、添加元素の影響を調査することとした。ここでは、以前から CO_2 電解還元触媒として知られている Cu に着目し、Pt-Cu 合金を作製して CO_2 電解還元活性を調査した。その結果、Pt-Cu 合金が Pt よりも高い CO_2 電解還元活性を有することがわかった。

実施項目 「高活性 Pt 酸化物系微粉末触媒をカソード触媒に使用した CO_2 電解還元・メタノール同時合成電気化学リアクターの開発」については、電解還元リアクターの設計にとどまり、実証試験にはいたらなかった。しかしながら上述のように、Pt 酸化物と Pt-Cu 合金において、Pt を凌駕する CO_2 電解還元活性を確認できた。この結果をベースに企業との共同研究が進んでおり、今後の発展が期待される。

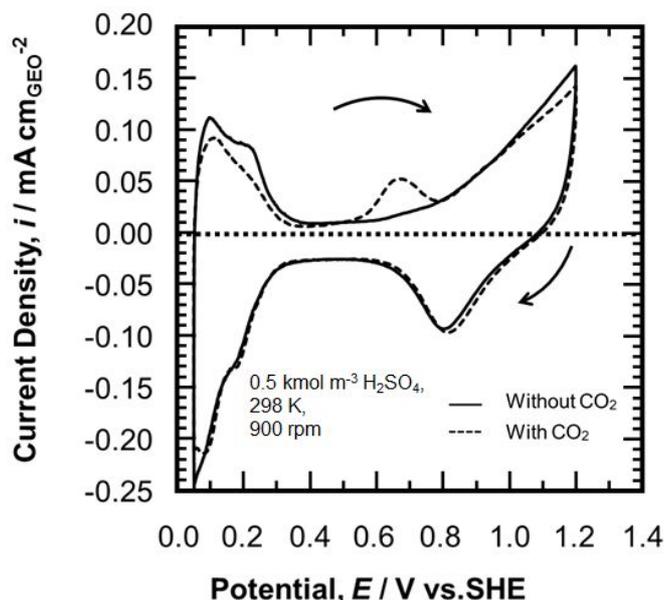


図1 Pt の CO_2 飽和電解液中でのサイクリックボルタモグラム

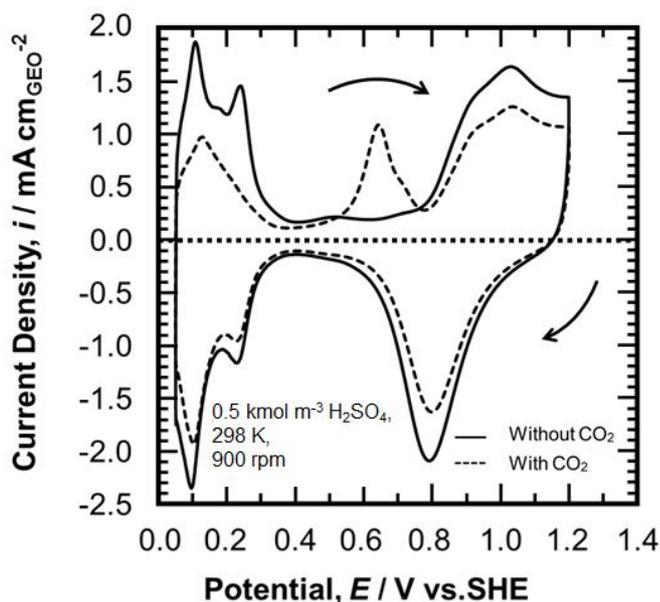


図2 Pt 酸化物の CO_2 飽和電解液中でのサイクリックボルタモグラム

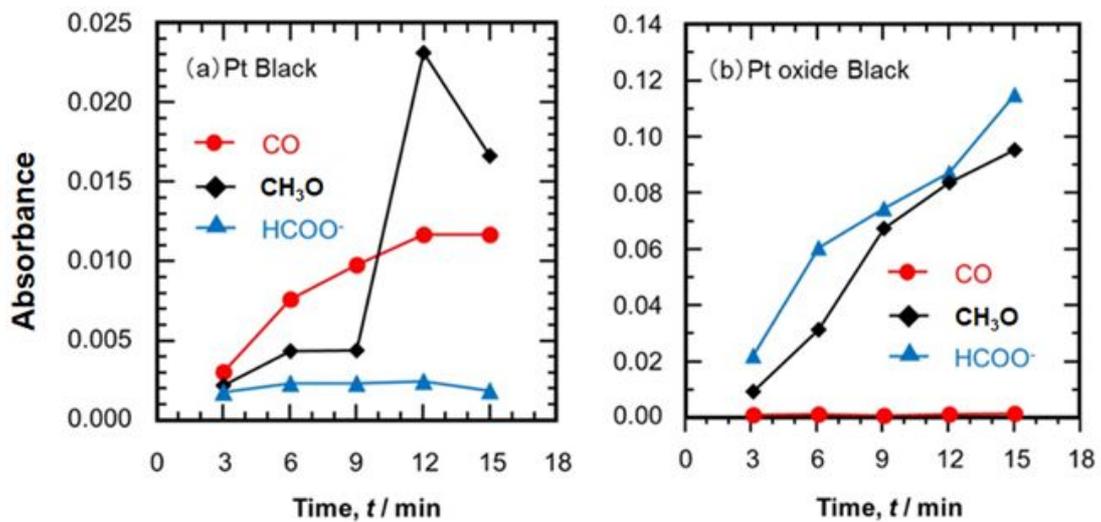


図3 PtならびにPt酸化物を電極触媒とした際のCO₂電解還元反応におけるLinear CO, HCOO⁻およびCH₃O吸着種の本ド面積の経時変化

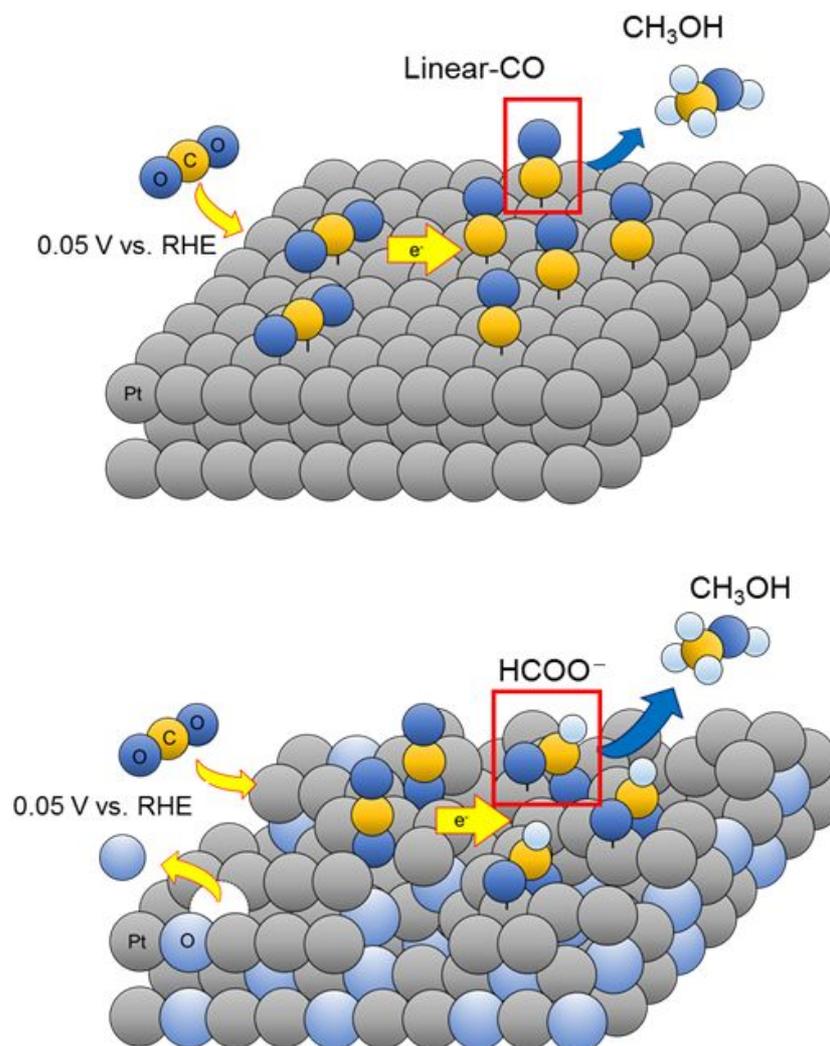


図4 PtならびにPt酸化物上でのCO₂電解還元反応の模式図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Keisuke Ohkubo, Hiroki Takahashi, E.P.J. Watters, Masami Taguchi	4. 巻 88
2. 論文標題 In-situ analysis of CO2 electroreduction on Pt and Pt oxide cathodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 210-217
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5796/electrochemistry.19-00066	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 大久保敬祐, 高橋弘樹, 田口正美	4. 巻 135
2. 論文標題 CO2還元に対するPt酸化物の電極触媒活性 (Electrocatalytic Activity of Pt Oxide Electrode for CO2 Reduction)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of MMIJ	6. 最初と最後の頁 8-14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2473/journalofmmij.135.8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 高橋弘樹	4. 巻 72
2. 論文標題 CO2電解還元システム用高活性カソード材料の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 鉱山	6. 最初と最後の頁 18-26
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 高橋弘樹	4. 巻 63
2. 論文標題 CO2電解還元システム用高活性カソード触媒の開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング	6. 最初と最後の頁 6-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計36件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 高橋弘樹
2. 発表標題 水溶液系電解プロセッシングに用いる電極材料の探索と活性発現メカニズムの調査
3. 学会等名 秋田県高エネルギー加速器技術研究会 令和3年度第2回研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋弘樹, 河内洋祐
2. 発表標題 PtカソードのCO ₂ 電解還元反応におけるO ₂ の影響
3. 学会等名 秋田化学技術協会第56回研究技術発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroyuki Takahashi, Keisuke Ohkubo, Masami Taguchi
2. 発表標題 CO ₂ Electroreduction Reaction on Pt-Cu Catalyst and its In-situ Analysis by Infrared Spectroscopy
3. 学会等名 PRIME 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 沼澤時生, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 Pt-CeO ₂ 電極触媒のCO ₂ 電解還元活性
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期（第167回）講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤坂飛翔, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 反応性スパッタによるMo-N薄膜の作製とアルカリ溶液中での酸素還元活性の評価
3. 学会等名 秋田化学技術協会第54回研究技術発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大久保敬祐, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 PtおよびPt-CuのCO ₂ 電解還元活性の評価
3. 学会等名 秋田化学技術協会第54回研究技術発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大久保敬祐, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 Pt-Cu電極のCO ₂ 電解還元活性
3. 学会等名 資源・素材2019(京都)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊谷清孝, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 高温CO ₂ 電解に及ぼすカソード触媒の効果
3. 学会等名 資源・素材2019(京都)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺大樹, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 Preparation of molybdenum nitride particles from molybdenum sulfide and evaluation of oxygen reduction reaction
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 沼澤時生, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 CO ₂ electrolytic reduction activity of Pt-CeO ₂ electrodes
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤坂飛翔, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 Preparation of Mo-N thin films by reactive sputtering and evaluation of oxygen reduction reaction in alkaline solution
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今井拓海, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 Electrolytic reduction of CO ₂ in solid oxide electrolysis cells with Ni-C12A7 cathode
3. 学会等名 2019年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋弘樹, 熊谷清孝, 菅原和久, 田口正美
2. 発表標題 CO ₂ 高温電解還元特性に及ぼすカソード触媒の影響
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋勇樹, 高橋弘樹, 菅原和久, 田口正美
2. 発表標題 HClO ₄ 水溶液中におけるPt-Cu/Cの酸素還元活性
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺大樹, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 Mo窒化物ナノ粒子の調製とHClO ₄ 水溶液中における酸素還元特性の評価
3. 学会等名 日本素材物性学会令和元年度(第29回)年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 沼澤時生, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 PtのCO ₂ 電解還元活性に及ぼすCeO ₂ 添加の効果
3. 学会等名 日本素材物性学会令和元年度(第29回)年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊谷清孝, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 高温でのCO2電解還元特性に及ぼすカソード材料の影響
3. 学会等名 日本素材物性学会令和元年度(第29回)年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋弘樹
2. 発表標題 その場赤外分光法による電極反応の解析~メタノール酸化反応とCO2電解還元反応~
3. 学会等名 第19回 GREENシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊谷清孝, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 YSZを電解質に用いたCO2高温電解還元
3. 学会等名 第49回セミコンファレス・第31回東北若手の会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保敬祐, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 外分光法によるCO2電解還元生成物のその場解析
3. 学会等名 第49回セミコンファレス・第31回東北若手の会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋勇樹, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 反応性スバッタで作製したPt-CuおよびPt-Cu酸化物薄膜の酸素還元活性
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期講演大会 (第163回)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 熊谷清孝, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 YSZを電解質に用いたH ₂ Oの高温電解還元
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期講演大会 (第163回)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保敬祐, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 PtおよびPt酸化物によるCO ₂ 電解還元と赤外分光法を用いた反応中間体その場解析
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期講演大会 (第163回)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋弘樹, 熊谷清孝, 羽田崇良, 大久保敬祐, 田口正美
2. 発表標題 NiまたはCoを含むYSZ系サーメットカソードによるCO ₂ 電解還元
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期講演大会 (第163回)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 熊谷清孝, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 Effect of electrocatalyst on high temperature electrolytic reduction of CO ₂
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保敬祐, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 In-situ analysis for CO ₂ reduction on Pt and Pt oxide cathodes
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 Electrocatalytic Activity of Pt-based Cathodes for CO ₂ Reduction
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田口正美, 高橋弘樹
2. 発表標題 Electrolytic Reduction of Carbon Dioxide by Solid Oxide Electrolysis Cells
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋弘樹, 羽田崇良, 大久保敬祐, 田口正美
2. 発表標題 酸化イオン伝導体を用いたCO ₂ 電解還元および電極触媒の影響
3. 学会等名 資源・素材2018 (福岡)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保敬祐, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 PtおよびPt酸化物電極上のCO ₂ 還元反応のその場赤外分光測定
3. 学会等名 資源・素材2018 (福岡)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ohkubo Keisuke, Hiroki Takahashi, and Masami Taguchi
2. 発表標題 Difference in reaction path of CO ₂ electroreduction on Pt and Pt oxide
3. 学会等名 The 18th GREEN Symposium
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大久保敬祐, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 PtおよびPt酸化物のCO ₂ 電解還元と赤外光を用いたその場解析
3. 学会等名 平成30年度日本素材物性学会年会 (第28回)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋勇樹, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 Pt-CuおよびPt-Cu酸化物薄膜の作製と酸素還元活性の評価
3. 学会等名 平成30年度日本素材物性学会年会 (第28回)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 熊谷清孝, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 H ₂ Oの高温電解還元に及ぼす電極触媒の影響
3. 学会等名 平成30年度日本素材物性学会年会 (第28回)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋弘樹, 羽田崇良, 大久保敬祐
2. 発表標題 固体酸化物形電解セルを用いたCO ₂ 電解還元に及ぼす電極触媒の影響
3. 学会等名 平成30年度日本素材物性学会年会 (第28回)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋勇樹, 高橋弘樹, 田口正美
2. 発表標題 Preparation of Pt-Cu and Pt-Cu oxide thin films by reactive sputtering and evaluation of oxygen reduction activity
3. 学会等名 平成30年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

エネルギー材料学研究室
<http://www.gipc.akita-u.ac.jp/~tkhshrk/>
秋田大学研究者総覧
http://akitauiinfo.akita-u.ac.jp/html/100000181_ja.html
秋田大学 研究者総覧
http://akitauiinfo.akita-u.ac.jp/html/100000181_ja.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------