

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：17301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620153

研究課題名(和文)電気化学的二酸化炭素還元のリイス塩基による高効率化

研究課題名(英文)Effect of Lewis Base on Electrochemical CO₂ Reduction

研究代表者

山田 博俊(YAMADA, Hirotooshi)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10359961

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)：電気化学的二酸化炭素還元において、リイス塩基としてピリジンを追加した結果、添加濃度によって反応活性が変化し、ピリジンが銅電極に吸着することが示唆された。次に種々のアニオン性のリイス塩基を追加した結果、トリフルオロメタン硫酸イオンを追加すると、 $-1.2\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ で、特異的に水素の生成量が低下し、メタンの選択率が高くなることが分かった。添加されたリイス塩基は、二酸化炭素分子の活性化よりも、水素発生の抑制に寄与していることが明らかになった。競合反応である水素生成が抑制された結果、過電圧が -1 V 程度という、低過電圧でメタン生成が進行し、また選択率が向上した。

研究成果の概要(英文)：On electrochemical CO₂ reduction, addition of pyridine as a Lewis base to the electrolyte resulted in change in the reactivity, depending on the concentration of pyridine. This phenomenon was supposed to indicate the pyridine adsorption on the electrode. Next, various anionic Lewis bases were examined. When trifluoromethanesulfate was added to the electrolyte, generation of hydrogen was abnormally suppressed at an electrode potential of $-1.2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ and selectivity of methane was increased. It was revealed that the added Lewis bases don't activate CO₂ molecules but suppress the generation of hydrogen. As a result of the suppression of hydrogen generation, methane production proceeded at so low over potential of -1 V and the selectivity was improved.

研究分野：電気化学

キーワード：エネルギー変換 二酸化炭素還元

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素 (CO₂) を電気化学的に還元し、メタンなどエネルギー源を生成することができれば、カーボンニュートラルなエネルギーシステムを構築でき、さらに既存のエネルギーインフラや装置を利用できる。

種々ある CO₂ の還元法のうち、電気化学的還元では、銅電極を用いることで CO₂ からメタンなどの炭化水素が得られる。CO₂ からメタンを生成する反応に対する標準電極電位は、+0.169 V vs. SHE である。しかし実際には、-2~-3 V もの過電圧を要し、エネルギーの損失が大きい。実用的ではない。過電圧を抑制する方法として、ガス拡散電極等が検討されてきたが、近年反応素過程に遡って過電圧を抑制する研究が報告されている。Ogura らは、ハロゲンイオンを含む電解質中で CO₂ の反応効率と C₂H₄ 生成の選択率が共に向上することを見出した。また、Barton らは p-GaP 電極による光電気化学的還元において、ピリジンを追加した電解質を用いることで、過電圧なしで CH₃OH を得ることに成功した。これはピリジンの一電子還元体が CO₂ と結合し、後続の反応を促進していると考えられる。このように、ルイス塩基との相互作用が反応の促進につながると考えられる。

2. 研究の目的

二酸化炭素を電気化学的に還元して物質合成原料やエネルギー源へと変換することができれば、CO₂ の増加を抑制したカーボンニュートラルなシステムの構築が可能となる。種々の CO₂ 還元プロセスの中で、唯一、メタンやエチレンなどの炭化水素の生成が報告されている電気化学的還元を実用レベルにするには、反応過電圧の抑制と高電流密度化が不可欠である。本研究では、高効率かつ高選択的な反応を促進するために、律速段階における CO₂ 分子活性化に最適な電極構造をナノメートルレベルで設計・構築する。本研究では、CO₂ 分子を活性化することで、反応過電圧の抑制を目指す。そこで2つのアプローチによる CO₂ 活性化を行った。第1に、ルイス塩基を修飾した触媒電極を創製し、その電気化学活性について評価を行った。第2に、ガス拡散電極上での気相 CO₂ を利用することによって、CO₂ 活量の増加による活性化を行った。

3. 研究の方法

(1) ルイス塩基を用いた CO₂ 活性化

作用極に電解研磨した Cu 板、対極に Pt メッシュ、参照極に Ag/AgCl 電極を用いて電解セルを作製した。電解液には 0.5 M KHCO₃ 水溶液を用いて、作用極と対極の隔膜として Nafion115 を用いて、作用極側にルイス塩基としてピリジン、CF₃SO₃K あるいは (CF₃SO₂)₂NK を 0~100 mM の濃度で添加した。電解液に CO₂ ガスをバブリングし、CO₂

を飽和させたのちに電気分解を行った。リニアスイープボルタンメトリー (LSV) により還元電流の電位依存性を調べ、パルス電解により電解還元をおこない、生成物を調べた。生成ガスはガスクロマトグラフィーで分析した。

(2) ガス拡散電極を用いた CO₂ 活性化

ガス拡散電極は次の手順で作製した。シリカのコロイド結晶を鑄型に用いて、細孔径 120 nm の多孔カーボンを作製し、銅粒子を担持した。銅/多孔カーボン複合体は、多孔カーボンを懸濁させた硫酸銅水溶液中に NaBH₄ あるいはエチレングリコールを還元剤として加えて作製した。Cu の担持量は、重量比で 40wt%、80wt% とした。得られた銅/多孔カーボン複合体に、Nafion を担持したものを、結着剤として PTFE を混合し銅メッシュ上に圧着した。このようにして作製した電極をカーボンペーパーと Nafion115 によって挟み、ガス拡散電極とした。アノード側電解液には 0.5 M KHCO₃ 水溶液を用い、参照極に Ag/AgCl 電極、対極に白金を用いた (図 1 参照)。

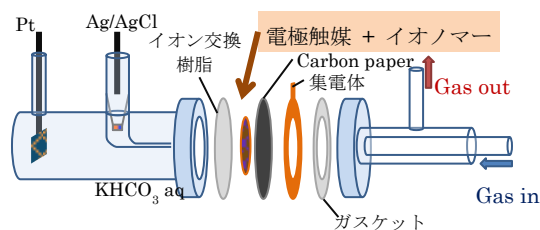


図 1. ガス拡散電極を用いた CO₂ 電解セルの模式図.

4. 研究成果

(1) ルイス塩基を用いた CO₂ 活性化

LSV の結果、ピリジンあるいは CF₃SO₃K を添加した KHCO₃ 水溶液では濃度に依存して電流値が変化した。一方、ルイス塩基として (CF₃SO₂)₂NK を添加した系では変化が見られなかった。図 2 は、ピリジンを 0~80 mM 添加した電解液中での LSV 曲線を示す。ピリジンを添加していない場合、1 mA の還元電流が観測された電位は -1.2 V vs. Ag/AgCl

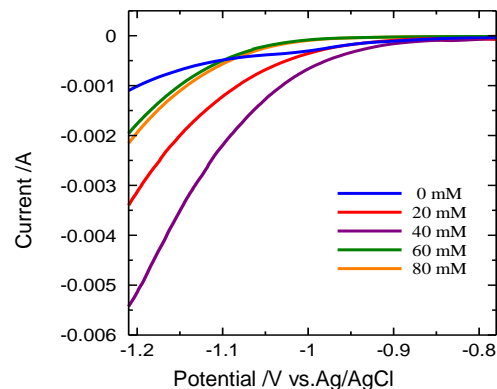


図 2. ピリジンを添加した電解液中での LSV 曲線 (10 mV/s).

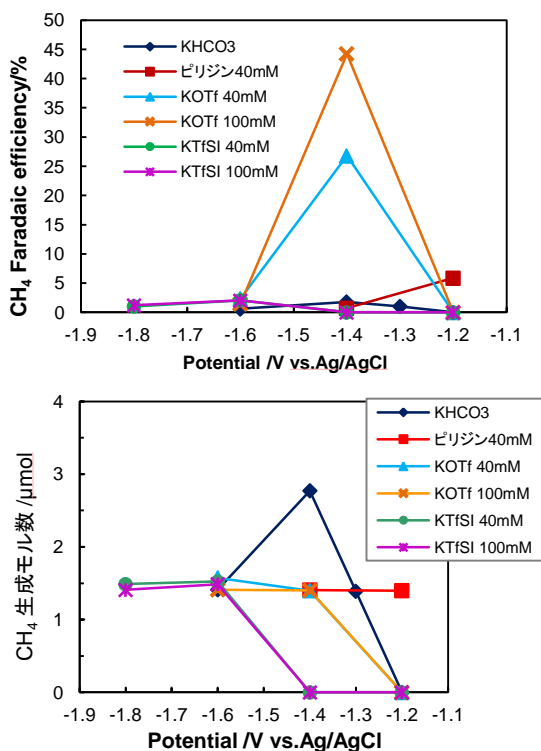


図 3. 様々なルイス塩基を添加した電解 1 時間後の CH₄ 生成における (上) ファラデー効率と (下) CH₄ 生成量の還元電位依存性。

であるが、ピリジン濃度の増加に伴い電位は黄な方向にシフトし、40 mM では -1.0 V vs. Ag/AgCl となった。さらに濃度を上げたところ、電位は卑にシフトし、60, 80 mM では -1.1 4 V vs. Ag/AgCl であった。このことから、ピリジンが反応の活性を高める一方で、過剰に添加した場合は、電極表面に吸着し電極反応を阻害していると考えた。そこで、アニオン性のルイス塩基を検討した。アニオン性ルイス塩基であれば、卑な電位にある電極に対して、静電反発によって吸着が生じにくく、活性の低下が防げると期待した。

アニオン性のルイス塩基として、CF₃SO₃⁻ (OTf)⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻ (TfSI) を検討した。種々のルイス塩基を電解液に添加してパルス電解を行ったところ、KOTf を加えたとき -1.4 V (vs. Ag/AgCl) で一番高いメタン生成のファラデー効率を得た (図 3 (上))。しかし、CH₄ の生成モル数はどの電解液・電位とも大きな差は見られなかった (図 3 (下))。すなわち KOTf 添加によって見られた高いファラデー効率は、副反応である水素生成が抑制された結果であることがわかる。一方で、メタンが生成していることから、電極上での水の分解による吸着水素原子は存在しており、ルイス塩基自身が電極に吸着して反応を阻害しているのではないことがわかる。すなわち、H₂ の生成のみが阻害されたのであり、吸着した H 原子に OTf が結合し、吸着した H 原子が安定化したのではないかと考えられる。これを検証するため、電解液に浸した

後の電極を ATR-IR により分析したがルイス塩基の吸着は確認できなかった。

4-2. ガス拡散電極を用いた CO₂ 活性化

図 4 に多孔カーボンに担持した Cu 微粒子の TEM 像を示す。100 nm 程度の球形のカーボン細孔に銅粒子が担持されている様子がわかる。銅粒子の粒径は 20-60 nm 程度で、一部凝集している様子が確認された。

銅/多孔カーボン複合体を用いてガス拡散電極を作製し、電解還元を行った結果、生成物はほとんどが水素であり、わずかに CO が観測されたであった。これはカーボン電極自体の表面積が大きく、カーボン電極上での反応が優勢になったためと考えられる。

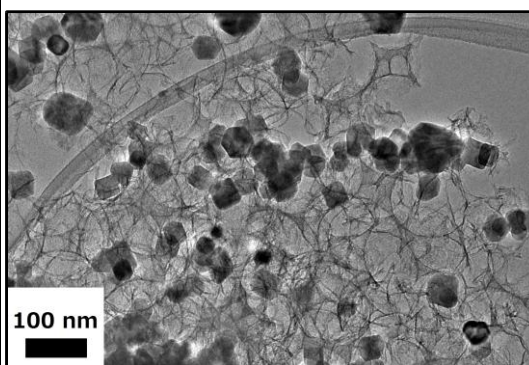


図 4. 銅/多孔カーボン複合体の TEM 像。

Cu 担持量：40wt%，還元剤：エチレングリコール。

4-3. まとめ

CO₂ の活性化による還元効率の向上は明確には確認できなかった。しかしながら、ルイス塩基を添加した水溶液系電解では、従来 -2~-3 V 程度の過電圧を要していたメタン生成反応が、-1 V 程度の過電圧で進行することを明らかにした。従って、本反応系では、CO₂ 分子の活性化だけではなく、副反応の抑制が重要であると考えられ、水素吸着に適した電極および電解液 (添加剤) の選択が重要である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 1 件)

宮崎悠, 山田博俊, 「電気化学的二酸化炭素還元におけるルイス塩基効果」, 第 52 回化学関連支部合同九州大会, 2015 年 6 月 27 日, 北九州国際会議場 (福岡県北九州市)。

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]
ホームページ等
<http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/bukka/B/>

6. 研究組織
(1)研究代表者
山田 博俊 (YAMADA, Hirotoshi)
長崎大学・工学研究科・准教授
研究者番号：10359961