

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：82626  
研究種目：研究活動スタート支援  
研究期間：2022～2023  
課題番号：22K20562  
研究課題名（和文）二酸化炭素還元触媒へ向けた金属/有機ハイブリッド電極の電気化学的自己組織化

研究課題名（英文）Electrochemical self-assembly of metal/organic hybrid electrode for CO<sub>2</sub> reduction electrocatalysis

研究代表者  
津田 勇希（Tsuda, Yuki）  
国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員

研究者番号：80964189  
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高活性かつ高選択的に二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を電気化学的に還元するために、元来CO<sub>2</sub>電解活性が高い金属と電解反応中間体の安定化が期待できる高分子とを複合化した金属/有機ハイブリッド電極触媒の開発に取り組んだ。炭化水素を生成することが可能な銅を金属部に、二酸化炭素を適度に吸着し、カチオン密度が高いことから高い反応性が期待できる、ルミノールとメラミンを有機部として選定した。ルミノールとメラミンを基板であるカーボンペーパー上に電解重合させることで高分子化し、基板との接触の良さと高い導電性を実現した。この高分子膜の上に金属銅を電解析出させ、金属/有機ハイブリッド触媒を得ることに成功した。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で目指した、金属/有機ハイブリッドCO<sub>2</sub>還元電極触媒は、金属がCO<sub>2</sub>を還元し、高分子がCO<sub>2</sub>電解生成物の安定化を担うという新しい考え方である。これにより、高活性・高選択性を両立するCO<sub>2</sub>電解還元触媒の実現が期待できる。導電性基板上有機物を電解重合してその上に金属を電解析出法で得られることで金属/有機ハイブリッド電極を実証した。電解重合も電解析出法も、高温や高圧を要しない溶液プロセスであり、環境負荷が小さい手法である。金属/有機ハイブリッド電極の最適化までには至っていないが、作製可能であることの確認という点において有意義であり、コンセプト実証への第一歩であると確信している。

研究成果の概要（英文）：In this study, a metal/organic hybrid electrocatalyst was developed with the objective of achieving highly active and highly selective electrochemical reduction of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). The catalyst was designed to combine a metal with high CO<sub>2</sub>; electrolysis activity, which is naturally present in the metal, with a polymer that is expected to stabilise the electrolytic reaction intermediates. Copper, which is known to produce hydrocarbons, was selected as the metal component, while luminol and melamine were selected as the organic components, as they have been demonstrated to adsorb CO<sub>2</sub> to a reasonable extent and are expected to be highly reactive due to their high cation density. Luminol and melamine were polymerised by electrolytic polymerisation on carbon paper, the substrate, in order to achieve good contact with the substrate and high conductivity. A metallic copper coating was applied to the polymer film to create a hybrid catalyst comprising both a metal and an organic component.

研究分野：電気化学

キーワード：二酸化炭素還元 電極触媒 無機/有機ハイブリッド材料 電解析出法

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化を防ぐべく、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の排出削減が進んでいる。一方、CO<sub>2</sub>の有用な資源への効率的な変換は未達成である。特に量的なインパクトとコストを考えると、直接エネルギーに変換できる炭化水素や現行の化学工業で相当量利用されている物質への変換が必要である。しかし、現行技術の還元剤である水素は主にナフサ等を改質分解した時に生じた副生成物であり、CO<sub>2</sub>から炭化水素への変換設備は石油プラントなどと隣接して設置する必要があることから設置場所は極めて制約される。また、生産時にCO<sub>2</sub>を排出しないグリーン水素の大量生産は現行技術では難しい。一方、電気化学的なCO<sub>2</sub>の還元による資源への変換反応は、CO<sub>2</sub>、電気と水があればよく、設置の自由度は非常に高い。究極なところ、地方の山奥の普段利用されていない土地にも変換所を設置でき、地域の活性化にも繋がる。さらには、電力源として最も安い発電方式の一つとなりつつある太陽光発電の余剰電力を使えば、太陽電池の更なる利用拡大にも繋がり、相乗的にCO<sub>2</sub>排出削減を実現できる。このような観点から、CO<sub>2</sub>を効率的に電気化学的に炭化水素類へ還元するCO<sub>2</sub>還元電極触媒の開発が望まれているが、高活性且つ炭化水素を高選択的に生成する電極触媒は未開発である。

銀は高活性なCO<sub>2</sub>還元触媒であり、高選択的に一酸化炭素(CO)を生成する(約92%)(Lu et al., *Nat. Commun.* 2014, 5, 3242)。COはフィッシャー・トロプシュ法により炭化水素に変換できるため有用な資源ではあるが、反応に用いる水素は輸送・保管が困難であり、使用可能な場所が制限されるために広範な社会実装は困難である。一方、金属銅(Cu)はCO<sub>2</sub>を炭化水素に直接変換でき、且つ安価であり、注目を集めている(Zhang et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 31, 13606)。さらに、水を水素源として利用できる為、電解装置の設置場所を選ばない。従って、利用拡大が非常に容易であり、カーボンニュートラル社会の実現に大きく資するが、生成物の低選択性が課題である。この課題解決に向けて着目したのが、優れたCO<sub>2</sub>還元触媒である導電性高分子ポリドーパミン(PDA)である(Coskun et al., *Sci. Adv.* 2017, 3, e1700686)。PDAはCO<sub>2</sub>のCに相互作用する求核的な部位とOに相互作用する求電子的な部位が反応中間体を安定化してH<sub>2</sub>Oによる電気化学的還元を促進すると推測されている。また、導電性のため実効表面積が非常に大きくなる。本研究では、このOと相互作用する求電子的な部位を高活性な金属材料に変えることで、高活性と高選択性の両立が可能ではないかという着想に基づき、中間体を安定化する高分子と金属をハイブリッド化し、両構造の協奏的なCO<sub>2</sub>還元と中間体の安定化により高活性且つ高選択的に炭化水素を直接生成する金属/有機ハイブリッドCO<sub>2</sub>還元電極触媒の開発を目指すこととした。

## 2. 研究の目的

これまで検討されてきたCO<sub>2</sub>還元電極触媒は主に、材料単体での還元と精製をしていたことから、材料に依存した生成物と選択性となっていた。そこで、本研究で金属/有機ハイブリッドCO<sub>2</sub>還元電極触媒を提案した(図1)。この電極触媒は、CO<sub>2</sub>還元は金属部、反応中間体の安定化は有機部と役割を分担するところに独自性があり、これにより、高活性・高選択性を両立するCO<sub>2</sub>還元電極触媒の実現が可能となる。役割を分担するという考え方は、要求に応じた生成物を高選択的に生成する電極触媒を作製するという、オンデマンドな電極触媒の設計を可能とし、非常に斬新な考え方である。

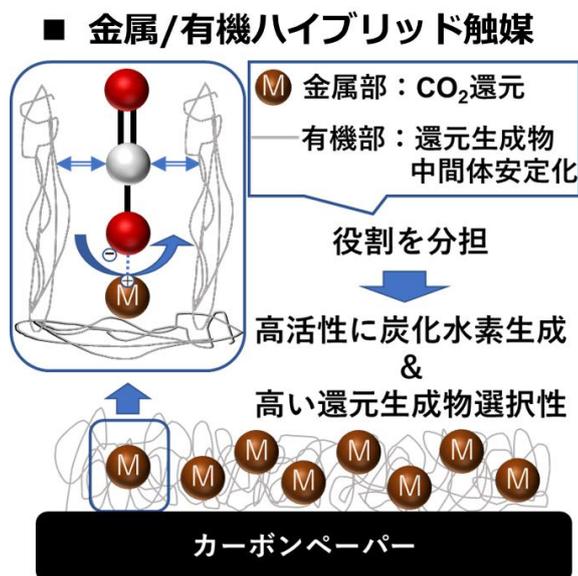


図1 本研究で提案した金属/有機ハイブリッド触媒のイメージ

### 3. 研究の方法

金属/有機ハイブリッド電極は真空や高温を必要としない電解重合法と電解析出法で作製した。この手法により、電解重合した後に金属粒子を混合する手法や、ポリマーと金属粒子を混合したものを基板に塗布することで得られる電極では達成できない、高い導電性や、基板と重合体、そして重合体と金属の界面での高い接触性を保持した高活性な電極が作製可能となる。

### 4. 研究成果

金属/有機ハイブリッド電極を作製するにあたり、炭化水素を生成することが可能な銅 (Cu) を金属部として、二酸化炭素を適度に吸着し、カチオン密度が高いことから高い反応性が期待できる、メラミン (Me) とルミノール (Lu) (図 2) を有機部として選定した。

酸性条件の水に Me と塩化ナトリウムを溶解させた水溶液を電解液とし、カーボンペーパー (CP) を作用極、白金線を対極、銀/塩化銀電極を作用極とした 3 電極セルで 0 V ~ +1.5 V vs. Ag/AgCl の範囲で 50 mV/s の速度で 50 回繰り返し電位を掃引することで、Me の電解重合 (p-Me) に試みた (図 3a)。一方 Lu の電解重合 (p-Lu) は、同様の 3 電極セルで、酸性条件の水に Lu を溶解させた水溶液を電解液とし、-0.2 V ~ +1.5 V vs. Ag/AgCl の範囲で 100 mV/s の速度で 50 回繰り返し電位を掃引した (図 3b)。Me, Lu とともに酸化還元を繰り返すごとに酸化還元電流が増大していくことが確認できた。これは重合反応が CP 電極上で進行していることを示唆している。それぞれの繰り返し電位掃引後の電極 (p-Me@CP, p-Lu@CP) について、硫酸水溶液中で -0.2 V ~ +1.2 V vs. Ag/AgCl の範囲で 50 mV/s の速度で電位掃引したところ、CP のみでは観測されなかったそれぞれの重合体由来と考えられる酸化還元電位が観察された (図 3c,d)。このことから Me、Lu それぞれについて重合体 p-Me、p-Lu が得られたと考察された。

続いて p-Me@CP と p-Lu@CP 上に Cu の電解析出 (ED) を試みた。硫酸銅 (II) 五水和物と硫酸ナトリウムを超純水に溶かし、pH を 1.1 に調整した溶液を電解液とした。p-Me@CP と p-Lu@CP を作用極、白金線を対極、銀/塩化銀電極を作用極とした 3 電極セルにおいて -4.0 mA で 500 秒間定電流電解を行った。得られたクロノポテンシオグラムを図 4 に示す。CP 上では -4.0 mA に

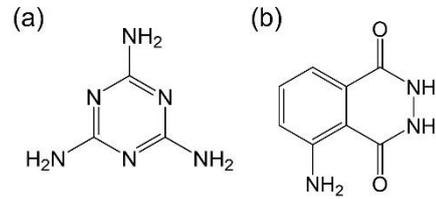


図 2 メラミン(a, Me)とルミノール (b, Lu)の構造

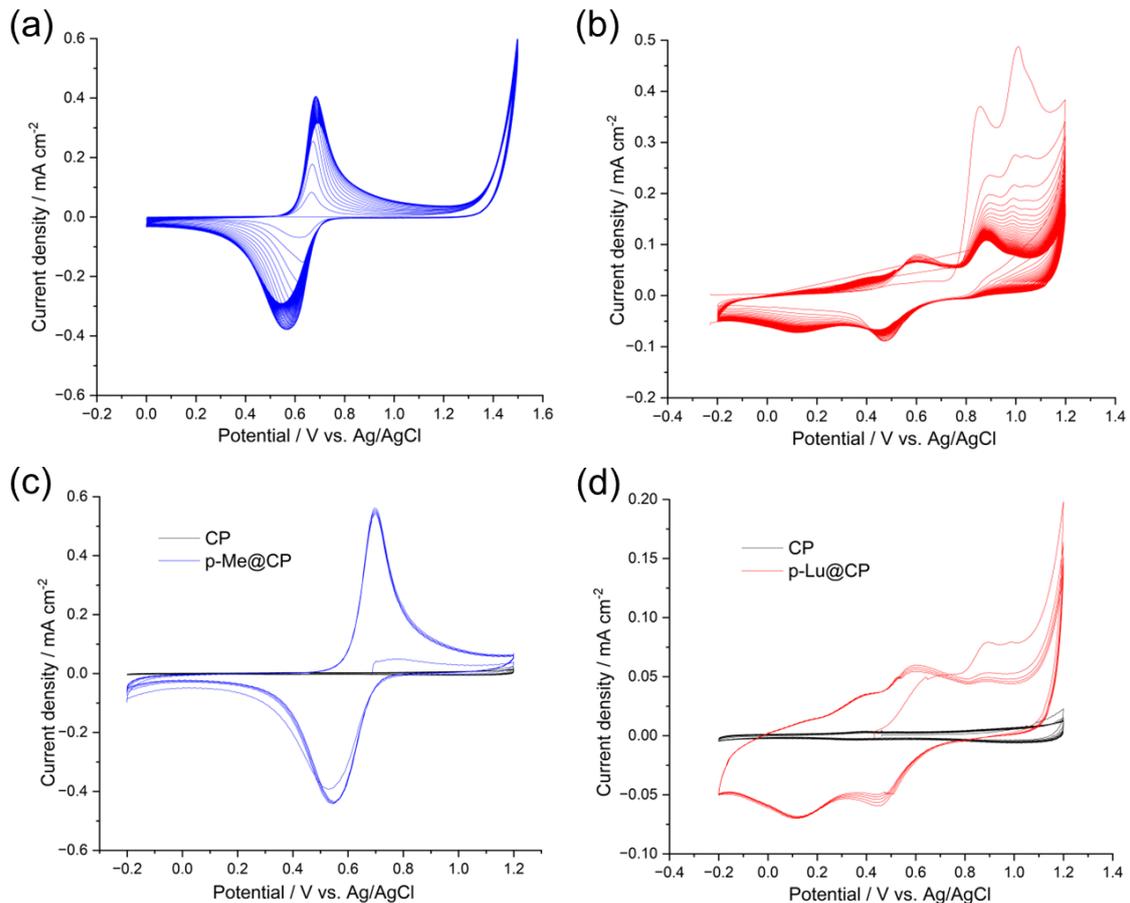


図 3 CP 上の Me (a)と Lu (b)の電解重合時のサイクリックボルタンメトリーと p-Me@CP (c)と p-Lu@CP (d)電極の硫酸水溶液中でのサイクリックボルタンメトリー

達する電位がおよそ-0.6 V vs. Ag/AgClであったのに対し、p-Me@CP 上では-0.8 V vs. Ag/AgCl、p-Lu@CP 上では-0.7 V vs. Ag/AgClと、高い過電圧を要した。これは、電解重合した高分子であっても CP に比べ導電性が低く、Cu の電解析出において抵抗成分になってしまっていると考えられる。このクロノアンペログラムの差異からも、p-Me@CP と p-Lu@CP は間違いなく電解重合がされていることを確認することが出来た。

それぞれの電極の XRD パターンを図 5 に示す。CP 基板では 42° 付近から 46° 付近までのブロードのピークと 55° 付近のピークが観察された。ED Cu@CP では CP 由来のピークに加え、43° 付近の Cu(111)面と 51° 付近の Cu(220)面に帰属されるピークが観察されたことから、CP 上に Cu が電析されていることが確認された。

ED Cu p-Me@CP と ED Cu p-Lu@CP 共に ED Cu@CP と同様に、CP 由来と Cu 由来のピークが確認された。これらのピークに加えて、36° 付近に亜酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)に帰属されるピークが観察され、ED p-Me@CP が顕著であった。p-Me は酸素還元触媒として機能することが報告されている(M. Asahi et al, *J. Electrochem. Soc.* 2019, 166, F498)ことから、Cu の電解析出反応と同時に酸素還元反応が起こり、生じた水酸化銅イオンが電極表面の 2 価の銅イオンと反応し、水酸化銅を生じ、自己脱水することで Cu<sub>2</sub>O が生じたと考察された。以上の結果から、目的としていた金属/有機ハイブリッド電極が作製できていることを確認した。

得られた電極の CO<sub>2</sub> 電解還元触媒能の評価を行った。炭酸水素カリウム水溶液に CO<sub>2</sub> を十分にバブリングし飽和させた水溶液を電解液とし、各電極を作用極、対極を白金線、銀塩化銀電極を参照極とした 3 電極セルで-2.0 V vs. Ag/AgCl で 3 クーロン定電位電解を行い、得られたガス生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。CP、p-Me@CP、p-Lu@CP は CO<sub>2</sub> 電解還元触媒能を示さず、電解生成物は水素のみであった。一方、ED Cu@CP では高い割合でメタンと水素が生成されており、CO とエチレンも僅かながら検出された。しかし、ED Cu p-Me@CP と ED Cu p-Lu@CP では表面が Cu であるにも関わらず水素しか検出されなかった。

本研究で作成した金属/有機ハイブリッド電極は CO<sub>2</sub> 電解還元触媒としては機能しなかったが、CP 上に電解重合しその後に金属を電解析出しても、金属単体の触媒性能を示すのではなく、電解重合物の性能が観察されたのは非常に有意義な知見であると考えている。有機物を適切に選定し、合成条件等を最適化することで、高活性かつ生成物選択性の高い CO<sub>2</sub> 電解還元触媒を金属/有機ハイブリッド電極で達成できると考えている。

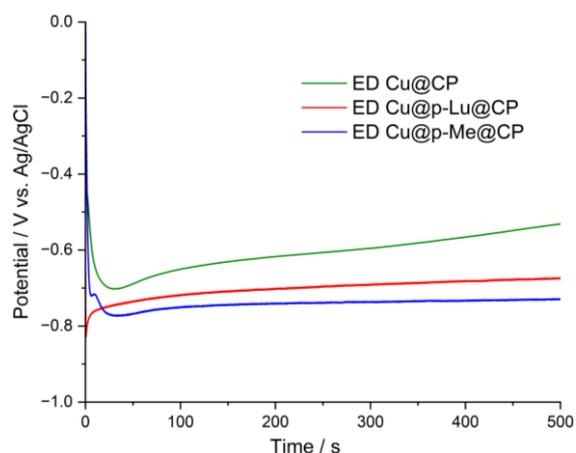


図 4 CP、p-Me@CP、p-Lu@CP 上の Cu 電析時のクロノポテンショグラム

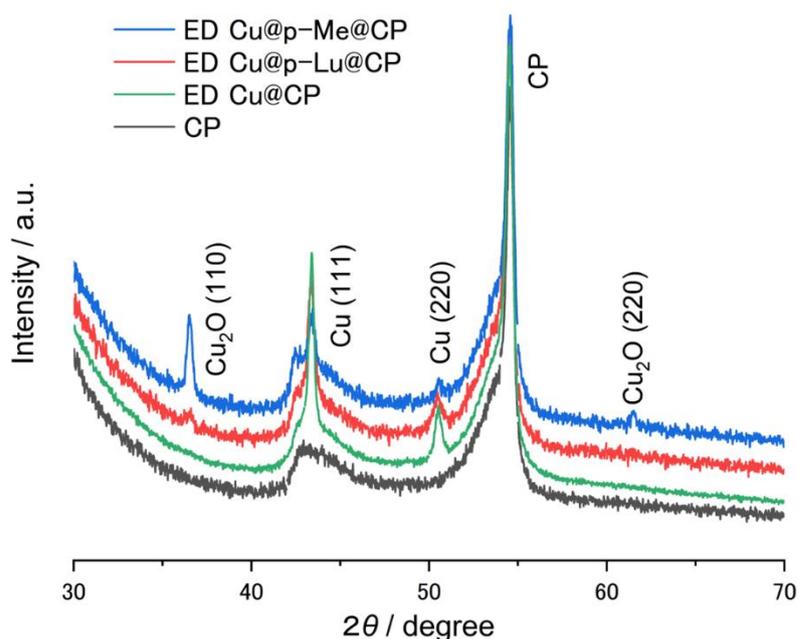


図 5 CP、ED Cu@CP、ED p-Me@CP、ED p-Lu@CP の XRD パターン

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Tsuda Yuki, Yoshii Kazuki, Gunji Takao, Takeda Sahori, Takeichi Nobuhiko	4. 巻 171
2. 論文標題 Electrodeposition of Cu with Amino Acids toward Electrocatalytic Enhancement of CO <sub>2</sub> Reduction Reaction	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 054507 ~ 054507
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/ad44de	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 津田勇希, 竹田さほり, 竹市信彦
2. 発表標題 銅/アミノ酸ハイブリッド電解析出膜による二酸化炭素の電解還元
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 津田勇希, 竹田さほり, 竹市信彦
2. 発表標題 マイクロ波水熱反応によるCu <sub>2</sub> Oの合成とアミノ酸添加効果
3. 学会等名 2023年電気化学秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 津田勇希, 竹田さほり, 竹市信彦
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> 電解還元触媒へ向けた Cu/アミノ酸ハイブリッド膜の電解析出
3. 学会等名 大84回応用物理学会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuki Tsuda, Sahori Takeda, Nobuhiko Takeichi
2. 発表標題 Electrochemical Reduction from CO2 to CH4 by Electrodeposited Cu/L-Histidine Hybrid Materials
3. 学会等名 244th ECS meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 金属有機複合薄膜およびその製造方法、二酸化炭素還元電極、ならびに二酸化炭素の還元方法	発明者 津田勇希, 竹市信彦	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-190162	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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