

令和 4 年 5 月 30 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04737

研究課題名（和文）二酸化炭素の新たな電気化学転換メカニズムを発現する金属原子膜積層電極の創製

研究課題名（英文）Synthesis of stacked metal layer electrode for electrochemical reduction reaction of carbon dioxide

研究代表者

吉原 直記（Yoshihara, Naoki）

福岡大学・工学部・助教

研究者番号：90708869

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：二酸化炭素の電気化学還元反応(CO₂ERR)は室温大気圧下において二酸化炭素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における生成物選択性は、金属表面の二酸化炭素との吸着力の違いから決定されることが理論計算から明らかにされている。本研究では異種金属積層膜を作製し、その表面におけるCO₂ERR活性について調査した。銅とニッケルを積層させた金属積層電極では、二酸化炭素が炭化水素へ高効率に転換されることを確認した。さらにこの金属積層電極の下地金属の結晶構造が、金属積層電極表面でのCO₂ERRにかかる重要なファクターになることも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究にて作製した金属膜積層電極は、異種金属種の選定や下地金属の結晶構造によって多くの組合せが存在するため、これまで単一の金属電極では実現できなかったCO₂吸着力の発現が可能となる。本研究は、副反応を抑制し、高効率なCO₂転換を実証したが、さらに生成物選択性の拡張の可能性を有することから、その工業化への展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：The electrochemical reduction reaction of carbon dioxide (CO₂ERR) has attracted significant interest with respect to converting into several products, such as carbonbased fuels or chemicals. It was shown by theoretical calculations that the product selectivity in CO₂ERR is strongly depended on the CO₂ adsorption energy on the interface of metal electrode. In this research, we demonstrated the effective CO₂ERR by utilizing the stacked metal layer electrodes. Furthermore, we confirmed that the CO₂ERR activity on the Cu/Ni stacked bilayer electrodes significantly affects the crystal structure beneath the Cu electrodes.

研究分野：材料化学

キーワード：電気化学還元反応 二酸化炭素 複合材料 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

大気中の二酸化炭素(CO₂)濃度低減に向けた技術開発が活発に進められているが、同時に近年は製造所などから排出されるCO₂を「資源」と捉え、CO₂から有用物質への転換に関する技術開発が数多く報告されている。一方で、非常に強固な化学結合にて構成されているCO₂分子は、触媒反応を用いても高温高圧の反応場を必要とするため、CO₂転換の実用化の大きな妨げとなっている。CO₂転換技術の中でも、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。例えば、CO₂吸着力の強い鉛や錫は還元反応によるCO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吸着力の弱い金や銀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る。一方で、CO₂や中間体COに対して適度な吸着力を有する銅は、その表面でCO₂が炭化水素に転換される。しかしながら、金属電極表面でのCO₂吸着力は固有であるため、CO₂ERRによる既報にない新たな生成物への転換は困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、金属電極表面でのCO₂吸着力が電気化学的なCO₂転換の生成物選択性に関わる因子になっていることに着目し、これまで本研究グループが培ってきた金属成膜技術を利用して原子サイズの厚さを有する異種金属の原子膜を交互に積層させた金属原子膜積層電極を作製し、各金属原子層における異なる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吸着力をこの電極表面にて発現させ、CO₂の電気化学還元による新たな生成物転換メカニズムを実現させる。

3. 研究の方法

本研究では、CO₂ERRから新たな生成物の転換を実現する金属原子膜積層電極の最適な構造を明らかにするため、以下の具体的な研究課題に取り組んだ。

金属原子膜積層電極の作製技術の確立に向けた成膜条件の最適化

金属原子膜の積層は、市販金属箔上に異種金属をスパッタリングもしくは電着させることで行い、このときの成膜操作条件が金属膜厚や積層パターンに及ぼす影響を調査した。また作製した金属原子膜積層電極は、X線光電子分光装置(XPS)を用いた元素分析により、電極表面から深さ方向への金属元素の積層パターンを確認した。

原子膜積層構造(金属種の組合せや積層パターン)によるCO₂吸着挙動の把握

作製した各種金属原子膜積層電極のキャラクタリゼーションとして、CO₂分子やCO₂ERRの中間体であるCOの吸着挙動をサイクリックボルタムメトリーにて評価した。電解セル内の電極電位を一定速度で走査させることで、CO₂やCOの電極表面での吸着や還元反応に伴う電流変化を単一金属のものと比較した。

金属原子膜積層電極上でのCO₂ERRによる生成物組成との相関の把握

CO₂ERRは作用電極となる金属原子膜積層電極の他、対極、水素参照電極からなる三極式電解セル内にて発生させた。電解セルから排出されたガス生成物は、サンプリングし、ガスクロマトグラフにて定量分析した。また液体生成物は、反応後の電解液をエバポレーターにて分離抽出し、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)とガスクロマトグラフ質量分析装置(GCMS)にて定量した。特に金属原子膜積層構造(金属種の組合せや積層パターン)が与える生成物組成への変化を確認し、目的物質の生成に最適な電極構造を調査した。

4. 研究成果

CO₂ERRによる新たな還元メカニズムを発現する原子積層電極として、銅箔上へのニッケル積層電極を試みた。本研究にて使用した市販銅箔の外観とそのXRDパターンを図1にそれぞれ示す。市販銅箔に採用したAlfa Aesar社製銅箔(AA, 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確認した。また、Aldrich社製銅箔(AR, 25 μm, 99.98%)からは、三種類の銅結晶構造が混在して存在していることを確認した。一方、Nilaco社製銅箔(NC, 30 μm, 99.9%)からは、Cu(110)面(2θ=74.1°)とCu(100)面を示すピークがそれぞれ確認された。

図2には各市販銅箔を支持電極として、その表面にニッケルを1 min 電着させた銅/ニッケル二元系金属電極上でのCO₂の電気化学還元反応における炭化水素生成物の電流効率を示す。本研究における炭化水素生成物の電流効率は、メタン(CH₄)とエチレン(C₂H₄)を合算した値とした。電流密度-10 mA/cm²および-15 mA/cm²に設定した条件では、3種類の銅箔ともに電流効率の変化は確認できなかったが、電流密度を-20 mA/cm²より高い条件に設定したとき、Aldrich社製またはNilaco社製銅箔を使用した銅/ニッケル二元系金属電極上では炭化水素生成物の電流効率が増大した。一方で、Alfa Aesar社製銅箔を使用した二元系金属電極上ではほとんど変化し

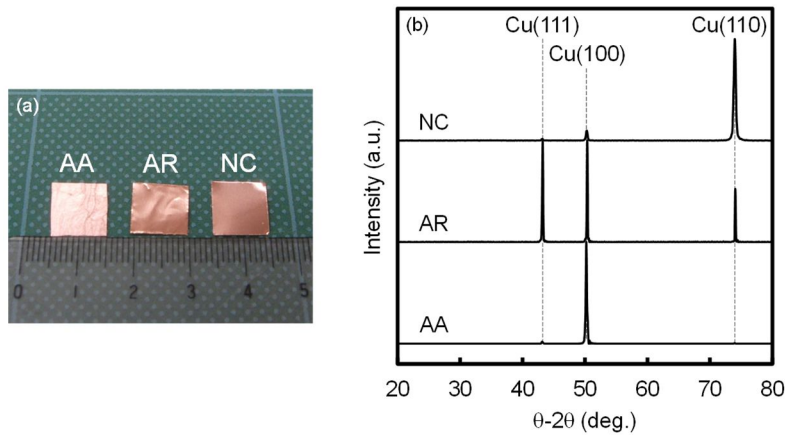


図1 (a)本研究にて使用した市販銅箔の外観と(b)XRDパターン

なかった。特に大部分の結晶構造が Cu(110)で構成された Nilaco 社製銅箔(=63.7%)は、全くこの結晶構造を有しない AlfaAesar 社製のもの(=4.24%)と比較すると、炭化水素生成物の電流効率が大きく異なった。これらの結果は、支持銅箔の結晶構造における Cu(110)の存在有無が炭化水素生成物の電流効率向上に強く起因していることが示唆された。

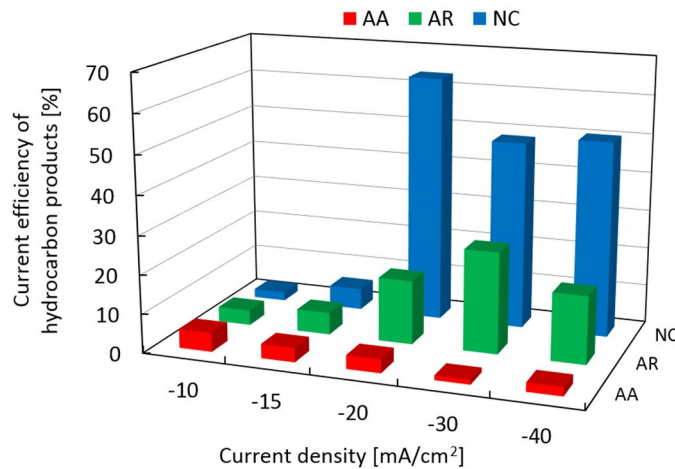


図2 異なる市販銅箔を利用して作製した銅/ニッケル積層電極上での CO₂ERR における炭化水素生成物の電流効率の比較

Nilaco 社製銅箔を支持電極として作製した銅/ニッケル金属原子膜積層電極における CO₂ERR による炭化水素生成物の電流効率のニッケル電着時間依存性を図 3 に示す。なお本実験では、電流密度は -20 mA/cm² に統一した。ニッケル電着時間 1 min において炭化水素生成物の電流効率が最も高くなった。さらに、これらの銅箔ではニッケルの電着時間を 10 min 以上に設定した場合、電流効率が急激に低下し、金属ニッケル電極上での CO₂ の電気化学還元反応と同等の値を示した。XPS 分析によるニッケルの堆積厚さは、7.3 nm と見積もられた。これらの結果より、銅箔表面へのニッケル堆積厚さおよび下地の銅結晶構造もの組み合わせが CO₂ERR による炭化水素生成に強く影響していることを明らかにした。

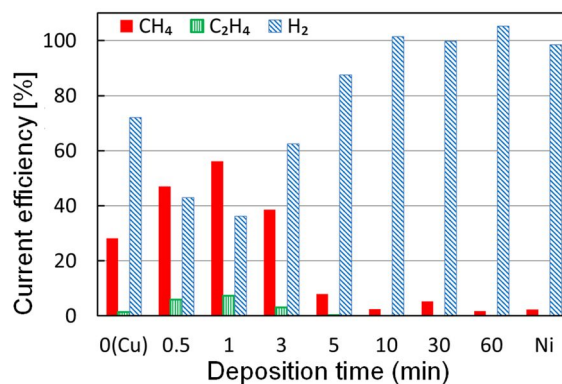


図3 銅/ニッケル積層電極の炭化水素生成物の電流効率におけるニッケル堆積時間依存性

当研究室ではこれまで、サファイアや酸化マグネシウムなどの結晶基板にスパッタリングにより銅を蒸着させることで作製した銅単結晶膜を電極として、その表面での CO₂ERR の調査を行い、Cu(111)および Cu(100)の銅単結晶電極上では炭化水素生成物の選択性が高く、一方で Cu(110)のものでは選択性が低くなることを報告した(N. Yoshihara *et al.*, *ECS Trans.*, (2017))。そこで、この銅単結晶膜表面にニッケルを積層させた積層電極上での CO₂ERR による炭化水素生成物の電流効率の調査を行った。図 4 は、銅単結晶膜に 7 nm のニッケル膜を積層させた電極と、銅単結晶電極との CO₂ERR により生成された炭化水素生成物の電流効率の比較を示す。Cu(111)単独のものは、CO₂ から炭化水素への転換にかかる電流効率が約 60%であったのに対し、Cu(111)/ニッケル積層電極では、その電流効率が大幅に低下した。一方で Cu(110)単独のものは、炭化水素への転換にかかる電流効率が約 50%であったものが、Cu(110)/ニッケル積層電極では、約 70%以上に増大した。

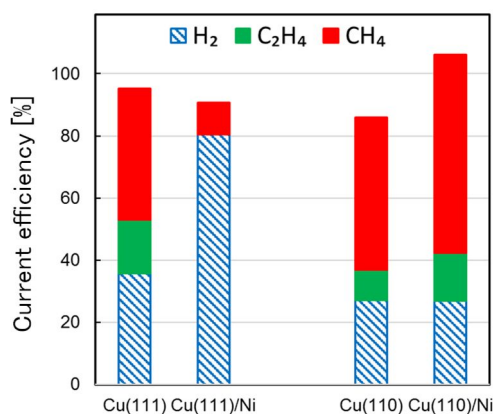


図 4 銅単結晶膜上にニッケルを積層させた電極上での CO₂ERR の生成物選択性の比較

本研究では、電極表面での CO₂ 吸着力が CO₂ERR の生成物選択性に関わる因子になっていることに着目し、異種金属の原子膜を交互に積層させるというコンセプトのもと金属原子膜積層電極を作製した。本研究にて作製した銅とニッケルからなる積層電極上では、金属銅単独のものよりも CO₂ERR 時の CO₂ 吸着量が増大したことで、この吸着 CO₂ が副反応となる水素生成反応を抑制したことで、炭化水素生成が選択的に進んだと考えられる。これらの結果から、金属積層電極上での CO₂ERR は金属単独の表面とは異なるメカニズムを示すことを明らかにした。また、金属種の組み合わせ、堆積膜厚、下地金属膜の結晶構造の組み合わせにより、さらなる炭化水素生成物の選択性向上が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Kato Takafumi, Sano Akira, Urakawa Kouki, Yoshihara Naoki | 4. 巻 45 |
| 2. 論文標題 Tailoring Copper-loaded Woody-derived Carbon Materials by Thermal Treatment | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Transactions of the Materials Research Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 197 ~ 200 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14723/tmsj.45.197 | 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 Yoshihara Naoki, Sano Akira, Noda Masaru, Kato Takafumi | 4. 巻 49 |
| 2. 論文標題 Etchant-induced Selective Hydrocarbon Formation on Copper Electrodes by Electrochemical Reduction Reaction of Carbon Dioxide | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 1121 ~ 1124 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200365 | 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 Yoshihara Naoki, Sano Akira, Urakawa Kouki, Noda Masaru, Kato Takafumi | 4. 巻 45 |
| 2. 論文標題 Selection of Support Materials for Uniform MoS ₂ Monolayer Formation by Chemical Vapor Deposition | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Transactions of the Materials Research Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 81 ~ 84 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14723/tmsj.45.81 | 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 Yoshihara Naoki, Saito Hiroki, Noda Masaru | 4. 巻 47 |
| 2. 論文標題 Surface Morphology Engineering of Copper Electrodes toward Enhanced CO ₂ Electrochemical Reduction Reaction | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 1165 ~ 1168 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180497 | 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 Yoshihara Naoki, Saito Hiroki, Noda Masaru | 4. 巻 88 |
| 2. 論文標題 The Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide on Cu/Ni Stacked Bilayer Electrodes | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 ECS Transactions | 6. 最初と最後の頁 361 ~ 367 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/08801.0361ecst | 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 - |

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 浦川晃希, 佐野彰, 吉原直記, 加藤貴史 |
| 2. 発表標題 銅担持バイオチャーによるCO2の電気化学的還元 |
| 3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 N. Yoshihara, H. Saito, M. Noda |
| 2. 発表標題 Selective Electrochemical Carbon Dioxide Conversion to Hydrocarbon on Ni/Cu binary Electrodes |
| 3. 学会等名 APCCHE2019 (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 吉原直記, 佐野彰, 浦川晃希, 野田賢, 加藤貴史 |
| 2. 発表標題 様々な担体上での単層二硫化モリブデンの制御合成 |
| 3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 浦川晃希, 加藤貴史, 吉原直記, 佐野彰 |
| 2. 発表標題 銅を含浸したバイオマス由来炭素材料の表面特性 |
| 3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 吉原直記, 齊藤浩輝, 野田賢 |
| 2. 発表標題 銅/ニッケル複合電極上での二酸化炭素の電気化学還元反応に及ぼす表面構造の影響 |
| 3. 学会等名 電気化学会第86回大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 浦川晃希, 佐野彰, 吉原直記, 加藤貴史 |
| 2. 発表標題 CO ₂ の電気化学的還元の有効な銅担持メソポーラス炭素の合成 |
| 3. 学会等名 化学工学会第84年会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 H. Saito, N. Yoshihara, M. Noda |
| 2. 発表標題 Electrochemical Reduction Reaction of Carbon Dioxide on Binary Cu/Ni Stacked Electrodes |
| 3. 学会等名 ISChE 2018 (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 齊藤浩輝, 吉原直記, 野田賢 |
| 2. 発表標題 Cu/Ni二元系積層電極上における二酸化炭素の電気化学還元反応 |
| 3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 N. Yoshihara, H. Saito, M. Noda |
| 2. 発表標題 The Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide on Cu-Ni stacked Bilayer Electrodes |
| 3. 学会等名 The First International Conference on 4D Materials and Systems (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 齊藤浩輝, 吉原直記, 野田賢 |
| 2. 発表標題 二酸化炭素から炭化水素燃料への高効率な転換に向けた銅/ニッケル二元系金属積層電極の開発 |
| 3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 N. Yoshihara, H. Saito, M. Noda |
| 2. 発表標題 Electrochemical Reduction Reaction of Carbon Dioxide on the Exfoliated Single-crystal Copper Membranes |
| 3. 学会等名 22nd Topical ISE Meeting (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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 |
|---------|---------|
|---------|---------|