

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：17104

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14324

研究課題名(和文)水素発生抑制に着目し、炭化水素類生成を目的とした連続的・段階的CO<sub>2</sub>電解還元研究課題名(英文)Continuous and stepwise CO<sub>2</sub> electrochemical reduction for production hydrocarbons with suppression of hydrogen generation

研究代表者

高辻 義行(Takatsuji, Yoshiyuki)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・助教

研究者番号：70799345

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)：持続可能社会を実現するために、温室効果ガスであるCO<sub>2</sub>を有用物質へ変換する資源化技術は必要な技術である。本研究では、CO<sub>2</sub>を電気化学的に還元し、有用物質に変換する際の競合反応である水分解反応を抑制するため、連続的かつ段階的に二酸化炭素の還元を行った。亜鉛触媒電極を使ったCO<sub>2</sub>還元は目標である約80%のCOファラデー効率を達成し、銅触媒電極ではCO<sub>2</sub>をパルス的に還元することで、生成物選択性を向上させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

亜鉛板を多孔質化することで、最大約80%のファラデー効率でCO<sub>2</sub>をCOへ変換することに成功した。この多孔質亜鉛触媒電極の調製法は陽極酸化であり、工業化を見据えるうえで非常に有用な手法であるため、CO<sub>2</sub>の資源化技術に貢献できる。またコバルトを少量含む銅触媒電極の開発にも成功した。この銅触媒電極は資源として有用なメタンの生成効率を大きく向上させ、効率的にメタンを生成することができる。また、パルスの電解することによって、消費電力を抑え、かつメタン生成効率がさらに上昇する結果も得られた。これらの技術は、今後CO<sub>2</sub>の資源化に貢献できる技術である。

研究成果の概要(英文)：For realizing a sustainable society, resource recycling technology that converts CO<sub>2</sub>, which is a greenhouse gas, into useful substances is a necessary technology. In this study, carbon dioxide was continuously and step-wise reduced in order to suppress the water splitting reaction, which is a competitive reaction when CO<sub>2</sub> is electrochemically reduced and converted into a useful substance. CO<sub>2</sub> reduction using zinc-catalyzed electrodes achieved the target CO Faraday efficiency of about 80%, and copper-catalyzed electrodes succeeded in improving product selectivity by CO<sub>2</sub> electrochemical reaction applied a pulsed potential.

研究分野：電気化学

キーワード：二酸化炭素 電解還元 資源化



関しては、中間体である CO からの電解還元実験も行い、還元生成物を採取し、変換効率を明らかにする。

#### 4. 研究成果

##### (1) 亜鉛触媒電極の開発とその評価

亜鉛板を苛性ソーダによって陽極酸化することにより、酸化亜鉛層を電極表面に形成し、それを還元処理することで、多孔質亜鉛電極の調製に成功した。この多孔質亜鉛電極は、 $-0.79$  V vs. RHE の条件において、約 80% のファラデー効率を示し(目標は 60% 以上) 非常に高い  $\text{CO}_2$  電解還元特性を有していることが明らかになった(図 2)。XRD 分析によって、調製前の亜鉛板と同様の結晶性を持ったまま多孔質化していることが明らかとなり、特定結晶面の露出ではなく、多孔質化が  $\text{CO}_2$  電解還元の特性向上に寄与していることが示唆された。多孔質亜鉛電極の触媒活性向上の要因を明らかにするため、オープンループ電位顕微鏡(OL-EPM)によって、 $\text{CO}_2$  電解還元を行いながら多孔質亜鉛電極の相対的な表面電位の変化をマッピングしたところ、多孔質化された粒子のエッジ部分が優先的にカソード反応を行っていることが示唆された。これは、 $\text{CO}_2$  電解還元の反応場を可視化した初めての例となった。

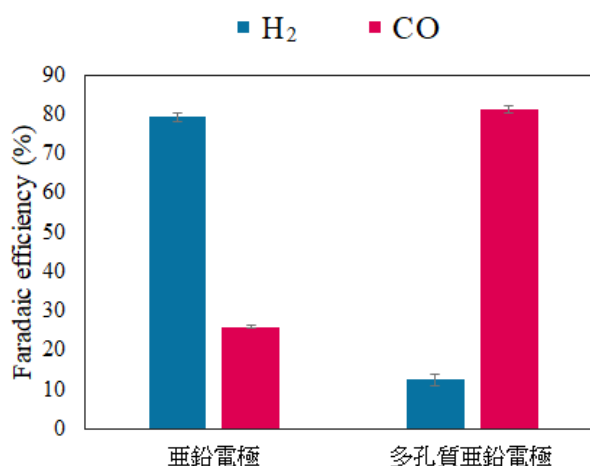


図 2. 亜鉛電極と多孔質亜鉛電極の  $\text{CO}_2$  電解還元特性比較 ( $-0.79$  V vs. RHE)

##### (2) 銅触媒電極の開発とその評価

十分に CO を生成する多孔質亜鉛電極の調製に成功したため、CO から炭化水素類を生成する銅電極を鍍金により調製した。鍍金技術により異種金属(中間生成物である CO との吸着エネルギーが強いコバルト)を混合し、銅 コバルト触媒電極の調製に成功した。銅 コバルト触媒電極はコバルトの混合比によって生成物である炭化水素類の  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$  選択性が変化することが明らかとなった(図 3)。銅 コバルト触媒電極は銅の結晶構造にコバルトが置換されることで、銅と中間生成物である CO および COH の吸着が強くなり、 $\text{CH}_4$  の生成物選択性が向上し、また C-C 結合を阻害する役割も果たしていると考えられる。

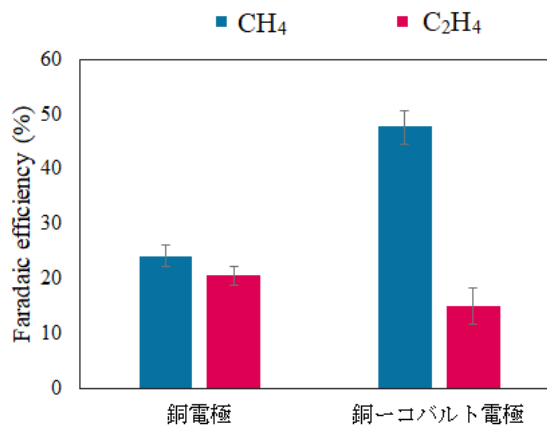


図 3. 銅電極と銅 コバルト電極の  $\text{CO}_2$  電解還元特性比較 ( $-1.19$  V vs. RHE)

この銅 コバルト触媒電極を用いて、CO の電気化学的還元を行った。しかし、水への CO 溶存率が低いため、水素発生が主反応となり炭化水素類などの生成物は少量しか検出されなかった。CO の溶存性を向上させるために、水の温度を下げるなどの実験を行ったが、溶存性が低い問題は改善されなかったため、当初のアプローチとは異なる方法で研究を進めた。

##### (3) 銅触媒電極の $\text{CO}_2$ パルス電解還元特性

銅および銅 コバルト触媒電極で炭化水素類を生成する場合、中間体である CO と銅原子との結合が  $\text{CH}_4$  と  $\text{C}_2\text{H}_4$  の生成選択性に大きく影響すると考えられているため、パルス的に  $\text{CO}_2$  電解還元を行うことで、その選択性を制御できるのではないかと考え、 $\text{CO}_2$  パルス電解還元を試みた。結果、パルス的に電解還元することで、 $\text{CH}_4$  の生成物選択性が向上することが明らかとなった。また、パルス電解還元により、銅 コバルト触媒電極は銅電極と比べ、生成物である  $\text{CH}_4$  の生成速度が著しく早いことが明らかとなり、水素発生反応も抑制することに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Morimoto Masayuki, Takatsuji Yoshiyuki, Iikubo Satoshi, Kawano Shoya, Sakakura Tatsuya, Haruyama Tetsuya	4. 巻 123
2. 論文標題 Experimental and Theoretical Elucidation of Electrochemical CO <sub>2</sub> Reduction on an Electrodeposited Cu <sub>3</sub> Sn Alloy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3004 ~ 3010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b11431	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 Morimoto Masayuki, Takatsuji Yoshiyuki, Hirata Kaito, Fukuma Takeshi, Ohno Teruhisa, Sakakura Tatsuya, Haruyama Tetsuya	4. 巻 290
2. 論文標題 Visualization of catalytic edge reactivity in electrochemical CO <sub>2</sub> reduction on porous Zn electrode	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 255 ~ 261
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2018.09.080	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 Takatsuji Yoshiyuki, Nakata Ikumi, Morimoto Masayuki, Sakakura Tatsuya, Yamasaki Ryota, Haruyama Tetsuya	4. 巻 10
2. 論文標題 Highly Selective Methane Production Through Electrochemical CO <sub>2</sub> reduction by Electrolytically Plated Cu-Co Electrode	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Electrocatalysis	6. 最初と最後の頁 29 ~ 34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12678-018-0492-0	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12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 藤田波輝、森本将行、高辻義行、春山哲也
2. 発表標題 ギ酸生成能の向上を目指した表面改質Snを用いたCO <sub>2</sub> 電解還元
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 藤田波輝、森本将行、高辻義行、春山哲也
2. 発表標題 表面改質したSn電極による低電位でのCO <sub>2</sub> 還元
3. 学会等名 電気化学会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tetsuya Haruyama
2. 発表標題 Production selectivity of CO <sub>2</sub> electrochemical reduction by anodized Zn electrode
3. 学会等名 The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 高辻義行、森本将行、春山哲也
2. 発表標題 陽極酸化処理したZn電極のCO <sub>2</sub> 電解還元における生成物選択性
3. 学会等名 電気化学会 (招待講演)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 高辻義行、森本将行、中津留幸真、飯久保智、春山哲也
2. 発表標題 陽極酸化処理した亜鉛電極による二酸化炭素電解還元反応のギ酸生成選択性
3. 学会等名 電気化学会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 中田郁実、高辻義行、森本将行、春山哲也
2. 発表標題 CH <sub>4</sub> 生成を目指したCO <sub>2</sub> 電解還元を用いる銅触媒電極の検討
3. 学会等名 化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 中田郁実、高辻義行、森本将行、春山哲也
2. 発表標題 Cu-Co電極を用いたCO <sub>2</sub> パルス電解還元
3. 学会等名 電気化学会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 中津留幸真、森本将行、高辻義行、春山哲也
2. 発表標題 鍍金Zn電極のCO <sub>2</sub> 電解還元特性
3. 学会等名 化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 龍王 仁、森本 将行、高辻 義行、春山 哲也
2. 発表標題 パルスめっき調製した銅電極によるCO <sub>2</sub> 還元特性
3. 学会等名 化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 龍王 仁、森本将行、高辻義行、春山哲也
2. 発表標題 めっき調製したCu電極の表面形状によるCO2還元特性変化
3. 学会等名 電気化学会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 森本将行、高辻義行、平田海斗、福間剛士、春山哲也
2. 発表標題 多孔質Zn電極によるCO2還元反応場の可視化
3. 学会等名 化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 森本将行、高辻義行、飯久保智、春山哲也
2. 発表標題 Cu3Sn合金電極によるCO2還元の反応分析と理論計算による解析
3. 学会等名 電気化学会
4. 発表年 2018年～2019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
---------	---------