

60. 焦電体を電極触媒として用いた内部電場誘起による二酸化炭素還元 の活性向上

東京科学大学 物質理工学院材料系 准教授 山口 晃

概要

本研究は、焦電体電極を用いて水熱下での電気化学反応を行い、効率的な二酸化炭素(CO_2)の変換を試みるものである。まずは第一ステップとして、これまでの電気化学反応系では試みられてこなかった CO_2 の電気化学的還元反応における温度依存性を検討した。

耐熱性の素材を用いて水熱下での電気化学反応が可能なセルの構築を行い、こちらを用いて電気化学的 CO_2 還元反応における生成物の温度依存性を検討した。セルの構築にあたっては、三菱財団からの助成金を活用した。電気化学測定の結果、亜酸化銅(Cu_2O)を電極として用いた際には、 70°C においてより多くの C_2 化合物、すなわち炭素を2つ以上含む化合物の生成が見られた。また、各種電気化学測定、速度論解析、分光測定の結果から、 CO_2 還元の温度依存性に関して、基質である CO_2 の拡散、吸着、脱離、および競合する H_2 発生の起こりやすさという観点からモデルを提唱した。

続いて、実際に電極材料として焦電体(BaTiO_3)を用いて電気化学的 CO_2 変換の検討を行った。 BaTiO_3 :炭素が5:5のサンプルにおいては、酢酸の生成効率が大きく向上した。これは、 CO 中間体の脱離が抑制され、炭素-炭素結合の生成が促進されたためと考えられる。

本研究の成果は、 CO_2 から有用物質を得る上で重要な知見を与えるものであり、また、今後分光法などにより反応メカニズムを明らかにしていくことで、より効率的な CO_2 還元系を構築するとともに、水熱下における電気化学反応という新たな学理を構築していく。

背景および目的

電気化学的反応、特に、二酸化炭素(CO_2)還元反応は持続可能な社会を構築し、かつ空気中の CO_2 を炭素資源として用いるという観点から、非常に重要な反応である。しかしながら、一般に CO_2 還元においては反応を駆動させる上で必要な電圧(過電圧)が大きく、水素発生反応との競合や生成物間での選択性が課題となっている。これらを解決させるためには、(電極)触媒、および反応系の両方の面からこれまでとは異なるアプローチを行う必要がある。

申請者はこれまで、 100°C 以上での水熱下における電気化学反応が可能、かつ温度と圧力の独立制御が可能なリアクターを東工大の地球生命研究所と共同で開発し、こちらを用いて電析反応を行うことで酸化マンガン系酸素発生触媒¹⁾や硫化モリブデン系 CO_2 還元触媒²⁾の合成を行ってきた。また、こちらの反応系を用いて水熱下における電気化学的な CO_2 還元反応の駆動も試みており、実際に Cu_2O 電極などを用いてエチレンなどの生成物が水熱下においてのみ得られていることを見出している。この要因としては現在検討中ではあるが、水熱環境という特殊な環境における水の物性の違い(例えば誘電率)や、電子とプロトンが同時に移動するプロトン共役電子移動の促進が考えられる。

このようなこれまでの研究を通じて、申請者は「電極触媒として焦電体、すなわち加熱によって内部電場が生じるような物質を用い、水熱下で反応を進行させることで、印加電位を下げることができるのではないか？」という着想に至った。すなわち、本来反応を駆動させる上で必要な電気エネルギーを焦電体中に誘起された内部電場により補うことで、従来の室温での電気化学反応と比較して、外部から投与しなくてはならないエネルギーとしての電気化学エネルギーを削減できることを期待するものである。特に、過電圧を下げるだけでなく、それに伴う選択性の向上や、これまで試みられてきた CO₂ 還元反応においてあまり得られない生成物の生成も期待する。また、本研究で検討を行う温度領域は 200℃ 前後であり、これは工場等の排熱の温度域である。すなわち、工場排熱と電気化学反応(将来的には太陽電池などと組み合わせることで再生可能エネルギーの利用につながる)を組み合わせることで、より持続可能な CO₂ 還元系の構築が可能である。

本研究を推進することで、効率的な CO₂ 変換を達成するだけでなく、「電気化学的物質変換×誘電材料」という異なる分野の融合という観点から、新たな学術分野を創製できることが期待できる。本研究では代表的な焦電体をいくつか電極触媒として適用し、誘電特性と触媒活性の相関を検討していく。

方法

まず、水熱電気化学リアクタの構築を行った。まず、100℃ 以上の高温域で使用可能とするため、耐熱・耐圧性に加え、絶縁性があり、かつ耐薬品性も有する素材として、エンジニアリングプラスチックの 1 種である PEEK を選択した。参照極は、電析で作製した Ag/AgCl 棒をガラス管で覆うことで作製した。本研究では、100℃ 以上での実験を可能にするため、イオン伝導膜として Aquivion®膜を採用した。

電極の作成は次のように行った。酸化銅 Cu₂O の粉末 1.0mg を 50 %エタノール水溶液 100 μL とバインダー 5μL の混合液に分散させた。超音波装置に 5 分間置いてから、攪拌振とう器で 5 分間振とうさせることで十分に粉末を分散させた。この分散液を、10 mm×18 mm に切り取ったカーボンペーパーの下側 10 mm×10 mm の領域に滴下し、均一に塗り広げた。45℃ に加熱しながら真空状態で 2 時間乾燥させて溶媒を揮発させたのち、真空引きしたデシケーター内にて常温で 1 日間静置した。

CO₂ 還元の活性評価には、作成した水熱電気化学リアクタを用いた。電解質溶液には 0.1 M KHCO₃ 水溶液を用い、CO₂ ガスを 40 分間バブリングすることで飽和させた。バブリング後の pH は約 6.8 であった。作用極には上記で作製したものを使用し、触媒担持部分のみが電解質溶液に浸潤するように高さを調整した。参照極には上記で作製した Ag/AgCl (1M KCl 溶液) 電極を用いた。対極には網状の白金を用いた。その後、リアクタを恒温電気炉内に静置して、目標温度に到達するよう加熱した。電解質溶液は、マグネティックスターラーにより 600 rpm の攪拌速度で反応中常に攪拌した。目標温度に到達したら、それぞれの定電位 (−0.9, −1.0, −1.1, −1.2 V vs RHE) を 30 分印加した。電位印加後は、リアクタを冷却して、温度が常温に下がったら生成物の採取・分析を行った。生成物の分析については、ガスクロマトグラフィーおよび高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた。

焦電体の電極としての利用について、焦電体としては市販の BaTiO₃ を用いた。こちらを炭素の粉ならびにバインダーとなるポリマー(Aquivion)と混合し、エタノールと水の混合溶液(1:1)に加え、超音波処理を行うことで分散させた。こちらをカーボンペーパー上にドロップキャストすることで電極の作成を行った。

結果および考察

本研究は、焦電体電極を用いて水熱下での電気化学反応を行い、効率的な二酸化炭素(CO₂)の変換を試みるものである。まずは第一ステップとして、これまでの電気化学反応系では試みられてこなかった CO₂ の電気化学的還元反応における温度依存性を検討した。

まずは水熱環境下での電気化学反応を可能にするためのリアクターの開発を行った。これまで助成者が用いていた水熱電気化学リアクターは一室型であり、対極での副反応の影響が存在した。そこで、本研究では対極の影響を抑えるため、対極と作用極を耐熱性イオン交換膜で隔てた二室系の構築を行った(図 1)。

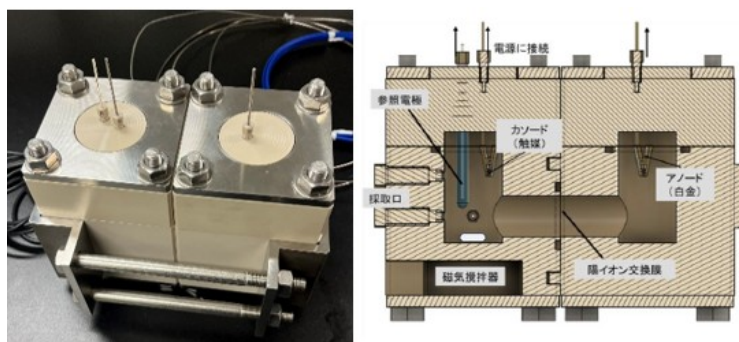


図 1. 本研究で開発した水熱電気化学リアクター

本報告では、安定的に電気化学シグナルが得られた 120℃ 以下の温度域において CO₂ 還元反応の温度依存性を検討した。

図 2 左に、亜酸化銅(Cu₂O)電極を用いて電気化学的 CO₂ 還元を行った際の、生成物の電流効率ならびに電流密度の温度依存性を示す。どの温度域においても、CO₂ 還元生成物として一酸化炭素(CO)、ギ酸(HCOOH)、エチレン(C₂H₄)と、少量のエタノール(EtOH)が検出された。また、温度を上昇させることで電流密度が増加し、各生成物の選択性も変化していることが分かる。ここで、C1 化合物(炭素を一つのみ含む化合物)に対する C2 化合物(炭素を二つ含む化合物)の生成量の比を調べると、70℃ で C2 化合物がより多く生成することが判明した(図 2 右)。

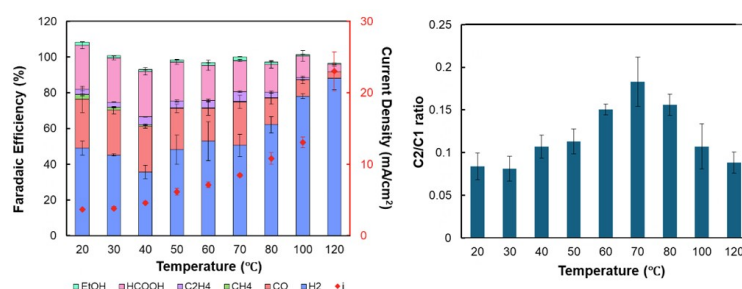


図 2. Cu₂O を用いた際の電気化学的 CO₂ 還元の温度依存性

(左)生成物の電流効率ならびに電流密度の温度依存性。(右)各温度における C1 化合物に対する C2 化合物の比。

一方、他の電極材料を用いた際には異なる傾向がみられた。例えば、銅ナノ粒子を電極として用いた際には温度上昇に伴い炭化水素の生成量が減少するのに対して、銀ナノ粒子の場合には温度上昇とともにメタン(CH₄)の生成量が増加した(図 3)。特に、100℃ においてのみエチレン(C₂H₆)や C₂H₄ といった C2 化合物が得られた。このことは、電極材料を変化させることでより高い活性、選択性を達成できる可能性を示している。

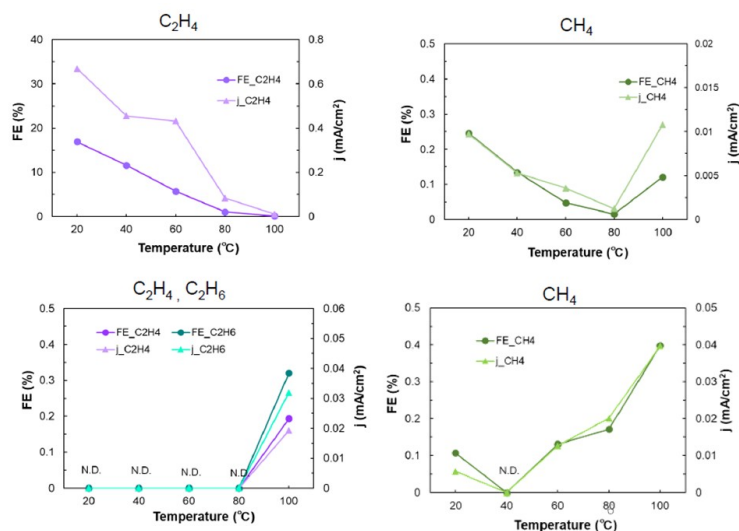


図 3. (上)銅ナノ粒子および(下)銀ナノ粒子を用いた際の炭化水素生成の温度依存性

この温度依存性の起源を探るためにインピーダンス測定や拡散電流の測定、アレニウスプロットによる解析、赤外分光その場測定を行った。図 4 に、インピーダンス測定におけるナイキストプロットを示す。半円の直径が電荷移動抵抗、すなわち反応における電子の移動のしにくさを表している。この値は、温度上昇に伴って減少した。この結果は、温度が高くなるほど全体の反応速度が促進されることを示唆している。

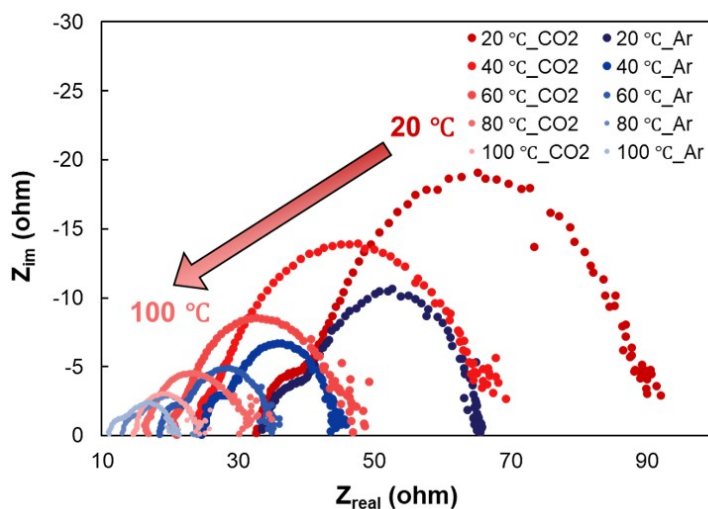


図 4. Cu_2O 電極を用いて電気化学的インピーダンス測定を行った際の、ナイキストプロット

続いて、溶液中の CO_2 分子の拡散の影響を評価した。攪拌速度に対する反応量の依存性を測定したところ、 CO_2 還元反応は「拡散過程が律速である」ことが示された。さらに、 CO_2 分子の拡散速度は、温度に伴って大きくなることが先行研究によって明らかにされている³⁾。ゆえに、温度上昇に伴って CO_2 分子の触媒表面に対する供給量が増加することが予測される。

さらに、ターフェルプロットから算出した交換電流密度を用いてアレニウスプロットを描画作成し、見かけの活性化エネルギーの算出も行った。その結果、活性化エネルギーは水素生成反応(52.6 kJ/mol)の方が、 CO_2 還元反応(26.9 kJ/mol)の約 2 倍大きい値であることが分かった。活性化エネルギーの値が大きいことは、反応速度の温度依存性が大きいことを意味している。ゆえに、高温で水素生成反応の反応速度が急激に増大すると考えられる。

また、電気化学的有効表面積の測定も行った。これは反応に寄与する実質的な活性面積を表す。結果として、この値は CO_2 分子が存在するときのみ、温度上昇に伴って増加を示した。ゆえに、触媒表面に対する CO_2 分子の「吸着量」は、温度に伴って増加することが示唆された。

さらに、反応中の分子を直接観測する、「赤外分光その場測定」を行った。これは、反応を進行させながら赤外分光測定をリアルタイムで行うことで、反応の最中の分子を検出する手法である。本研究では、 $20\sim 80^\circ\text{C}$ の範囲で温度を調整できる実験系を新たに立ち上げた(図 5 上)。電気化学的 CO_2 還元反応において、高温でその場測定を行ったのは本研究が初の試みである。今回は強いスペクトル強度を得るため、触媒には同じ炭化水素生成触媒である純銅を使用した。図 5 下に得られたスペクトルを示す。その場赤外分光測定の結果、 $^*\text{CO}$ 、 $^*\text{COO}$ 、 $\text{CO}_3^{2-\text{ad}}$ 、 $^*\text{OC}_2\text{H}_{5\text{ad}}$ の計 4 種類の反応中間体分子の観測に成功した。 40°C 以上でのみ、 C_2 化合物に由来する中間体が観測された。さらに、これらのうち特に重要な中間体分子について、そのピーク面積を算出した結果、温度が上昇するに伴って反応中間体分子の吸着量も増加していることが分かった。すなわち、少なくとも 80°C までの範囲においては、温度上昇に伴い、触媒表面への反応分子の吸着量が増加することが確認された。

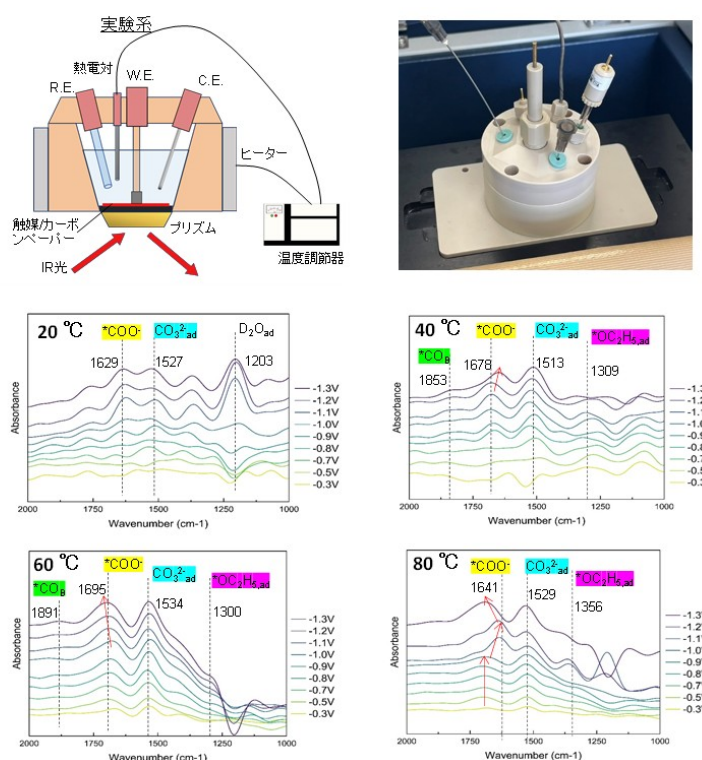


図 5. その場赤外分光測定の結果

(上)用いた実験系。(下)得られたスペクトル

上記の結果をまとめると、まず、 CO_2 分子の拡散については、温度上昇に伴って増加する。したがって、触媒表面への CO_2 の供給が促進されると考えられる。次に、 CO_2 分子の吸着量については、 80°C までの中温域において増加することが確認された。そして、反応速度については、温度上昇に伴って CO_2 還元反応と水素生成反応ともに反応速度が上昇する。しかし、水素生成反応の方がその増加の割合が大きく、したがって高温域では水素生成反応が支配的になる。これらの結果をもとに、炭化水素生成型触媒における電気化学的 CO_2 還元反応の温度依存性を提唱する。常温では、 CO_2 還元と水素生成が競合する。中温では、 CO_2 の拡散供給が増大し、ゆえに CO_2 分子の吸着量も増加する。これは、触媒表面上での隣り合う CO_2 分子間の距離が小さくなることを意味する。したがって、炭素間結合の形成が促され、 C_2 化合物の選択性が増加する。しかし、高温では水素生成反応の速度

が大きく増加するために、こちらが支配的になる。こちらで提唱したモデルは、酸化銅以外の銅系触媒に対しても同様に適用ができると考えられる。

続いて、実際に電極材料として焦電体(この場合はチタン酸バリウム BaTiO_3)を用いて電気化学的 CO_2 変換の検討を行った。 BaTiO_3 :炭素が 7:3 の割合で調製を行ったサンプルにおいて、その電気化学的 CO_2 還元能を検討したところ、主な反応生成物は水素であり、 CO_2 還元の生成物としては CO や HCOOH 、酢酸(CH_3COOH)が得られた(図 6 左)。また、各温度においては、 20°C ないし 40°C において CO_2 還元の生成物が多くなるという結果となった。一方、 BaTiO_3 :炭素が 5:5 のサンプルにおいては、異なる傾向がみられた。具体的には、水素、 CO 、 HCOOH の選択性が下がり、一方で酢酸の生成効率が大きく向上した(図 6 右)。これは、 CO 中間体の脱離が抑制され、炭素-炭素結合の生成が促進されたためと考えられる。

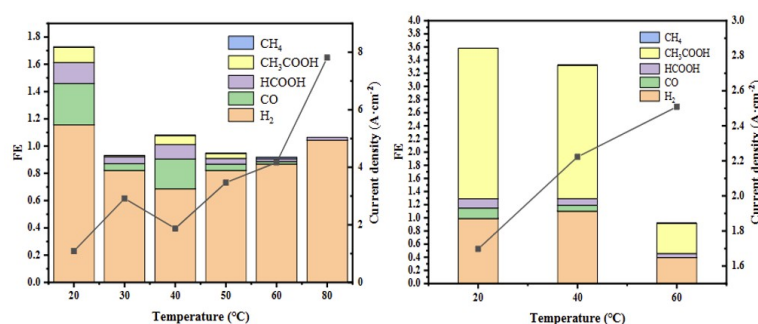


図 6. BaTiO_3 試料における CO_2 還元生成物の温度依存性

(左) BaTiO_3 : 炭素 = 7:3。 (右) BaTiO_3 : 炭素 = 5:5。(FE=1=100%)

おわりに

本研究では、 100°C 以上の水中という水熱環境下において電気化学反応が可能なりアクターを用いて、 CO_2 還元の温度依存性を検討した。その結果、反応温度を変化させることで C_2 生成物の選択性が変化することが明らかとなった。また、赤外分光その場測定の結果から、中温域で触媒表面の* CO_2 吸着量が増加することが確認された。電気化学測定ならびにその他解析により、電気化学的 CO_2 還元においては主として① CO_2 分子の拡散、② CO_2 反応中間体の触媒表面への吸着、③反応速度の 3 つの要素が温度に依存し、それらの影響が統合的に現れると考えられる。

また、焦電体である BaTiO_3 を電極として用いることで、 C_2 化合物の生成効率が向上することが明らかとなった。この成果は、 CO_2 から有用物質を得る上で重要な知見を与えるものであり、今後はこちらの系において m p 分光法などにより反応メカニズムを明らかにしていくことで、より効率的な CO_2 還元系を構築するとともに、水熱下における電気化学反応という新たな学理を構築していく。

(完)

引用文献

- 1) Y. Otsubo et al., *Ceramics International*, **2024**, 50, 5992.
- 2) A. Yamaguchi et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2024**, 7, 2593.
- 3) R.E. Zeebe et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2011**, 75, 2483.