

# 二酸化炭素の新たな電気化学転換機構を発見する 金属原子膜積層電極の創製

福岡大学 工学部化学システム工学科 吉原直記

Synthesis of Atomic Layer Stacked Electrodes for the Original Mechanism of CO<sub>2</sub>  
Electrochemical Conversion

Naoki Yoshihara

Department of Chemical Engineering, Fukuoka University

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の電気化学転換では、電極金属種に生成物選択性が強く依存する。この特異な生成物組成を示すことから、CO<sub>2</sub> の選択的転換のためは複合金属電極が求められている。本研究では、金属原子膜積層電極上での選択的な CO<sub>2</sub> の電気化学転換について調査した。当研究室で開発した Cu/Ni 積層電極は、下地の銅電極の結晶構造およびその上に堆積させ Ni 層の厚みに炭化水素生成物組成が依存した。これらは、Cu/Ni 積層電極表面への炭酸中間体の吸着が、金属銅表面よりも改善された結果、選択的な CO<sub>2</sub> 転換が促進されたと考えられる。これらの結果をもとに作製した積層電極上での選択的な CO<sub>2</sub> 転換のメカニズムについて議論する。

The product selectivity in the electrochemical conversion of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) strongly depends on the electrode metal. As each metal leads to a characteristic product composition, a multimetallic composite electrode is required for the selective product formation by CO<sub>2</sub> conversion. In this work, we investigated the selective electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> on atomic layer stacked electrodes. The formation of hydrocarbons on Cu/Ni stacked electrodes was strongly dependent on both the crystal structure of the supporting Cu electrode and the thickness of Ni layer. This suggested that the adsorption of a carbonate intermediate on the surface of Cu/Ni stacked electrodes, formed by the electrochemical conversion of CO<sub>2</sub>, improves to the selective electrochemical CO<sub>2</sub> conversion for hydrocarbon formation compared with pristine Cu electrodes. Based on these results, we discuss the mechanism of the selective electrochemical CO<sub>2</sub> conversion on Cu/Ni stacked electrodes.

## 1. はじめに

大気中の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 濃度の低減に向けた取り組みとして様々な CO<sub>2</sub> 固定化技術が提案されている。当技術の中でも CO<sub>2</sub> 転換法は CO<sub>2</sub> を燃料や化学品に転換できることから、近年注目を集めている<sup>[1-2]</sup>。CO<sub>2</sub> 転換法のうち、触媒還元法は高効率で CO<sub>2</sub> を転換できるが、高温高压下での反応条件が必要となる。一方で、電気化学還元法は触媒還元法に比べ転換率では劣るものの室温大気圧下で反応可能である。これまで金属電極上における CO<sub>2</sub> の電気化学還元反応では、金属元素によって生成物選択性が決定されることが

報告されている<sup>[3]</sup>。例えば、ニッケル (Ni) 電極上での CO<sub>2</sub> の電気化学還元では CO<sub>2</sub> または一酸化炭素 (CO) との吸着力が強いために CO<sub>2</sub> の還元反応後、生成された CO が電極表面から脱離しづらくプロトン (H<sup>+</sup>) の還元反応によって水素 (H<sub>2</sub>) が選択的に生成される<sup>[4]</sup>。一方、銅 (Cu) 電極上での CO<sub>2</sub> の電気化学還元反応では CO<sub>2</sub> が電極表面に吸着し、そこで CO<sub>2</sub> から炭化水素への還元反応後、生成物の脱離が効率良く生じることで選択的な炭化水素の生成が可能となることが報告されている<sup>[5]</sup>。しかしながら、Cu 電極上での CO<sub>2</sub> の電気化学還元でも炭化水素生成に加え CO や H<sub>2</sub> などの副生成物も生成されることから、Cu 電極よりもさらに選択的に炭化水素を生成できる新たな電極が求められていた。

そこで、電極表面での CO<sub>2</sub> 吸着力が電気化学的な CO<sub>2</sub> 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、これまで申請者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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 吸着力をこの電極表面にて発現させ、CO<sub>2</sub> 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。特に Cu と比較して CO<sub>2</sub> および CO との吸着力が強い Ni を Cu 電極上に電着させることで CO<sub>2</sub> の電気化学還元反応において電極表面での水素生成反応を抑制し、選択的な炭化水素生成を可能とする Cu/Ni 二元系金属電極を作製する。

## 2. 実験方法

### 2.1 金属二元系原子積層電極の作製

CO<sub>2</sub> の電気化学転換のための金属積層電極は、銅箔 (Cu) にニッケル (Ni) を電着し積層させることで作製した。幾つかの市販銅箔 (Alfa Aesar 社製、Aldrich 社製、Nilaco 社製) をそれぞれ、0.1 mol/L に調製した硫酸ニッケル水溶液に浸漬し、 $-0.2 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度条件にて銅箔表面にニッケル層を所定時間電着させたものを金属原子積層電極とした。ニッケル電着時は、大気中の酸素による電極表面の酸化を抑えるため硫酸ニッケル水溶液及び電着装置内をアルゴン (Ar) ガスによりバブリングさせ、市販銅箔を作用電極、金線を対極および作用電極とする Fig.1 のようなセットアップにより電着を行った。また Ni 堆積層の厚みは、電着時間により変化させた。



Figure 1 Photograph of Ni deposition on Cu foils.

### 2.2 金属二元系原子積層電極のキャラクタリゼーション

作製した原子積層電極の表面構造に関しては、走査型電子顕微鏡 (SEM) (JEOL, JSL6060)、X 線回折 (XRD) 装置 (島津製作所, XRD 6100)、また九州大学中央分析センターにある X 線光電子分光 (XPS) 装置 (島津製作所, AXIS ULTRA) を用いて表面外観、電極結晶構造および元素分析をそれぞれ行った。

### 2.3 金属原子積層電極上での二酸化炭素の電気化学還元反応

二酸化炭素の電気化学還元反応 (CO<sub>2</sub>ERR) では、所定濃度に調製したリン酸水素カリ

ウム ( $K_2HPO_4$ ) 電解液中に、作用電極 (WE) となる銅とニッケルからなる金属原子積層膜、対極 (CE) に金線、そして水素参照電極 (RHE) の三本の電極を設置した電解セル内にて行った (Fig.2)。金属原子積層電極は、電解セルに設置する前に蒸留水でリンスしたものを使用した。

$CO_2$ ERR は、電解液を含む電解セル内に  $CO_2$  ガス (太陽日酸、G1 グレード) を 100 mL/min にて供給することでバブリングさせ、銅単結晶膜電極と水素参照電極間の電位差をオートマチックポラリゼーションシステム (北斗電工、HSV-110) にて制御することで行った。電解セルから排出されるガスは所定時間ごとにサンプリングし、ガスクロマトグラフにてそれぞれ定量を行った。生成ガスのうち、炭化水素ガスは水素炎イオン化検出器 (FID) を内蔵したガスクロマトグラフ (島津製作所、GC-2010) を、また水素ガスは熱伝導度検出器 (TCD) をそなえたもの (島津製作所、GC-8A) を用いて分析した。

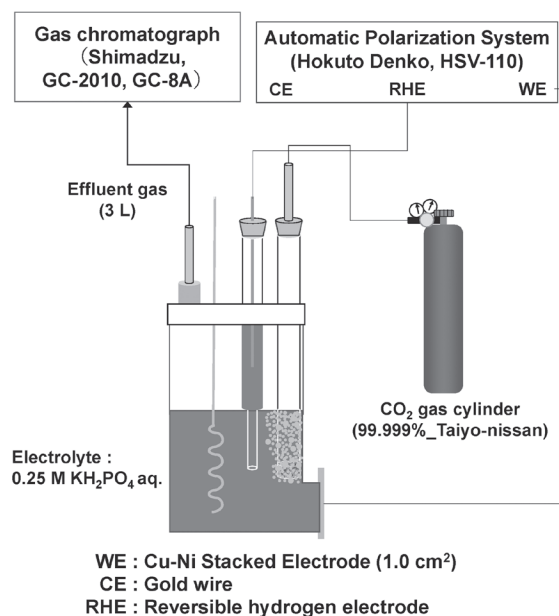


Figure 2 Apparatus for electrochemical reduction reaction of  $CO_2$ .

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 金属原子積層電極のキャラクタリゼーション

本研究では、 $CO_2$ ERR による新たな還元メカニズムを発現する金属二元系原子積層電極を作製するため、銅箔上へのニッケル積層条件を検討した。Fig.3 には今回使用した市販銅箔の外観とその XRD パターンをそれぞれ示す。この XRD パターン (Fig.3 (b)) から、市販銅膜の一つである Alfa Aesar 社の銅箔 (25  $\mu$ m, 99.8%) からは、Cu(100) 面 ( $2\theta = 50.4^\circ$ ) を持つピークが大きく現れているが、Cu(111) 面 ( $2\theta = 43.3^\circ$ ) に由来するピーク

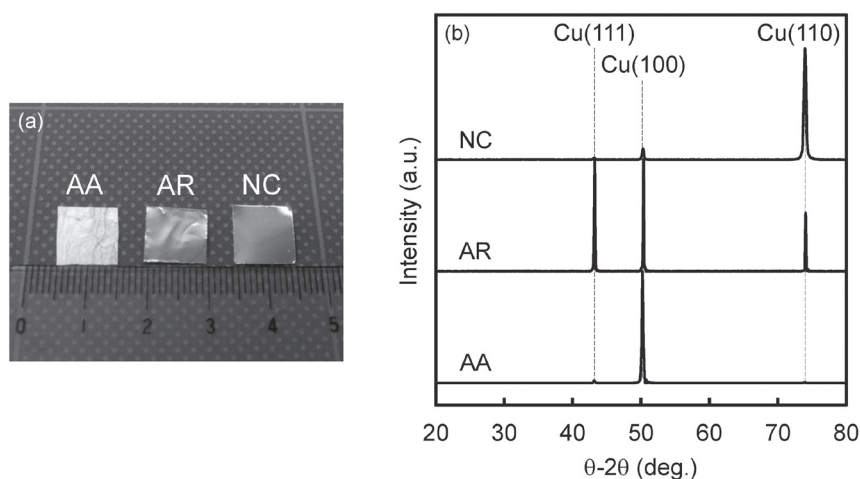


Figure 3 (a) Photograph and (b) XRD patterns of commercially available Cu foils.

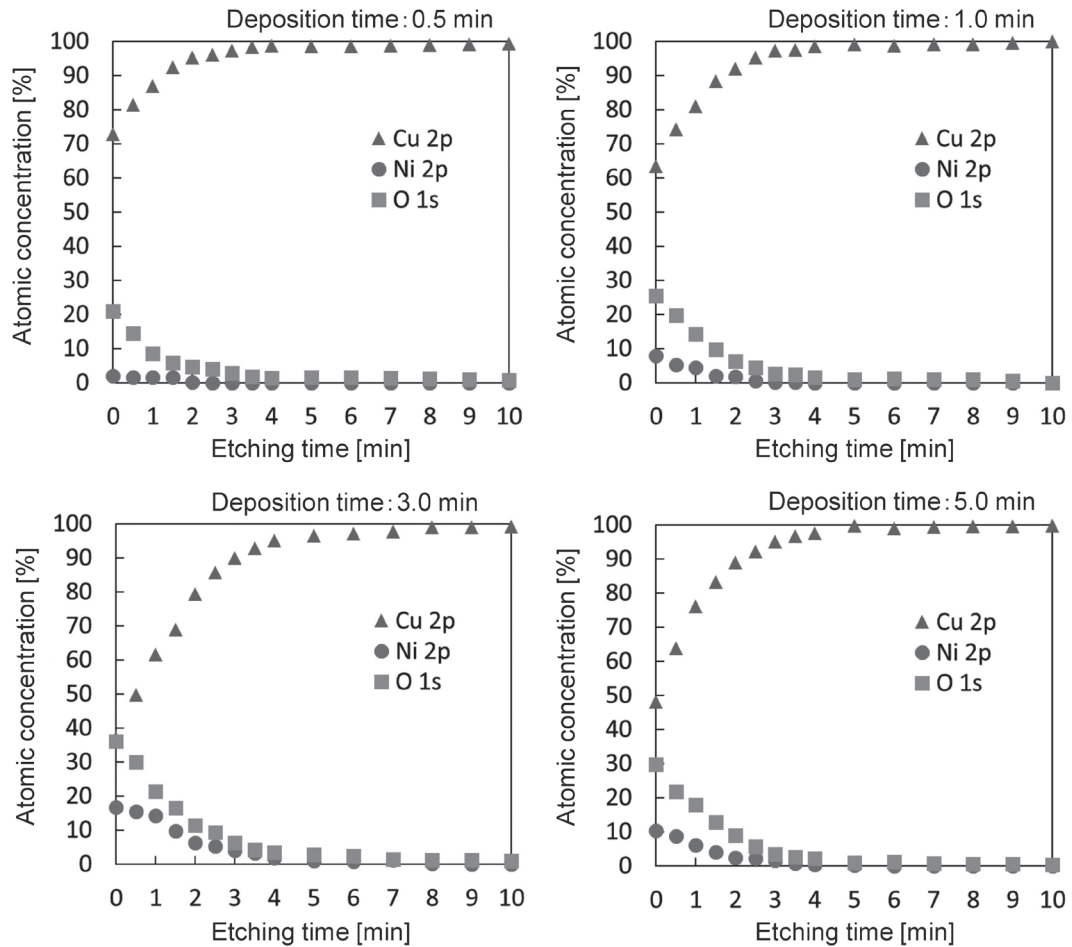


Figure 4 Depth profiles of atomic concentration by XPS in Cu/Ni stacked electrodes.

クもわずかながら確認できた。また、Aldrich 社製の銅箔 ( $25 \mu\text{m}$ , 99.98%) からは、三つのピークがそれぞれ現れていることから、三種類の銅結晶構造が混在して存在していることを示している。一方、Nilaco 社製の銅箔 ( $30 \mu\text{m}$ , 99.9%) からは、Cu(110) 面 ( $2\theta = 74.1^\circ$ ) と Cu(100) 面を示すピークが確認された。

次に銅箔表面に堆積させたニッケル厚さを確認するため、X線光電子分光 (XPS) 装置を利用して厚さ測定を行った。この厚さ測定では XPS 装置に内蔵されたアルゴンイオンエッチング装置を利用して、表面元素をアルゴンイオンによって少しずつ深さ方向に向かって除去しながらどの深さまでニッケル元素が確認できるかによって計測した。ニッケル電着時間の異なる Cu/Ni 電極表面の XPS 分析による厚さ方向の元素分析結果を Figure 4 に示す。ニッケル電着条件を 0.5、1、3、5 min に設定した Cu/Ni 二元系金属電極表面には、それぞれ約 4.6、7.3、15.7、10.1 nm の厚さのニッケルが堆積されていることが見積もられた。作製した積層電極の最表面付近では、ニッケルと銅原子が混在して分布していた。この銅とニッケルとの混在層が合金を形成しているのか、ニッケル析出層が銅箔表面に分布を形成しているのかを今回明らかにすることが出来なかったが、異なる金属原子膜同士が積層構造を構築していないことが分かった。一方で、ニッケルを 60 分間電着させた金属積層膜ではマイクロメートルオーダー以上の厚いニッケル膜が形成されていることから、電着条件によっては、堆積層を形成できることを示した。

## 3.2 銅および銅/ニッケル二元系金属電極表面上でのCO<sub>2</sub>の電気化学還元反応

### 3.2.1 支持銅電極および銅/ニッケル二元系金属電極の結晶構造依存性

作製した Cu/Ni 二元系金属電極上での CO<sub>2</sub> の電気化学還元反応を評価するため、まず未処理の市販銅箔上での還元反応を行った。電流密度  $-20 \text{ mA/cm}^2$  に設定した条件での市販銅箔上における CO<sub>2</sub> の電気化学還元反応生成物の電流効率を Table 1 に示す。異なる結晶構造を有する市販銅箔上での CO<sub>2</sub> の電気化学還元反応では、炭化水素生成物の電流効率に変化は確認できなかった。また、各市販銅箔によって電極間電位差は異なるが、電流効率はほぼ同等の値を示した。

Fig. 5 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 CO<sub>2</sub> 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 (CH<sub>4</sub>) とエチレン (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) を合算した値とした。電流密度  $-10 \text{ mA/cm}^2$  および  $-15 \text{ mA/cm}^2$  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  $-20 \text{ mA/cm}^2$  より高い条件に設定したとき、AldRich 社製または Nilaco 社製の銅箔を使用した銅/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、AlfaAesar 社製の銅箔を使用した二元系金属電極上ではこれらに変化はほとんど表れなかった。特に大部分の結晶構造が Cu(110) で構成された Nilaco 社製の銅箔 (=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

Table 1 Current efficiency for CO<sub>2</sub> electrochemical conversion on pristine commercial available copper foils at  $-20 \text{ mA/cm}^2$ .

Cu foils	Potential (V vs. RHE)	Current efficiency (%)			Total (%)
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	
AlfaAesar	-1.75	3.54	0.00	98.8	102.34
Aldrich	-1.61	2.50	0.00	98.8	101.30
Nilaco	-1.53	3.23	0.00	101.3	104.53

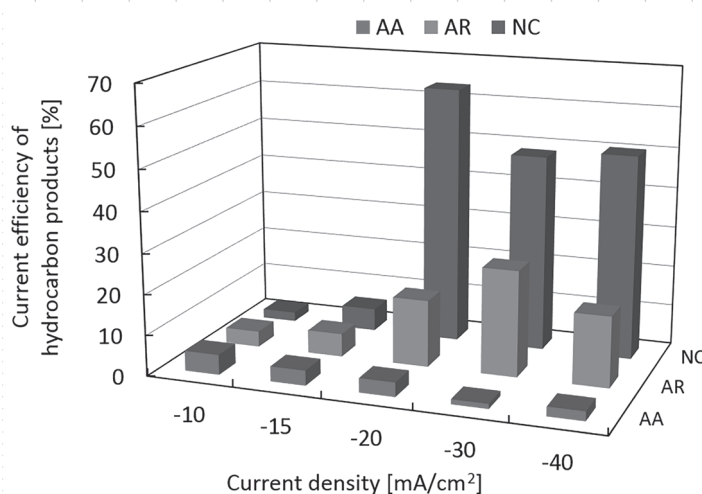


Figure 5 Current efficiency of hydrocarbon products on Cu/Ni binary electrodes deposited for 1 min. Hydrocarbon products were methane (CH<sub>4</sub>) and ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

効率の差が60%も開いた。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。

### 3.2.2 ニッケル電着時間におけるCO<sub>2</sub>の電気化学還元生成物の電流効率

Fig. 6には、各市販銅箔を使用した銅/ニッケル二元系金属電極上でのCO<sub>2</sub>の電気化学還元反応により得られた炭化水素生成物の電流効率におけるニッケル電着時間依存性を示す。なお本実験では、電流密度は $-20 \text{ mA/cm}^2$ に統一した。AlfaAesar社製の二元系金属電極では、ニッケルの電着時間に伴う炭化水素生成物の電流効率に大きな変化は確認できず、金属銅と金属ニッケル電極の結果と同等であった。一方で、AldRich社製およびNilaco社製の銅箔を使用した場合には、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CO<sub>2</sub>の電気化学還元反応と同等の値を示した。これらの結果より、ニッケルの電着時間によってCO<sub>2</sub>の電気化学還元生成物の選択性が大きく変化することがわかった。また下地の銅箔の結晶構造と銅箔上へのニッケル電着時間との組み合わせによって反応生成物の選択性が変化することも明らかにした。

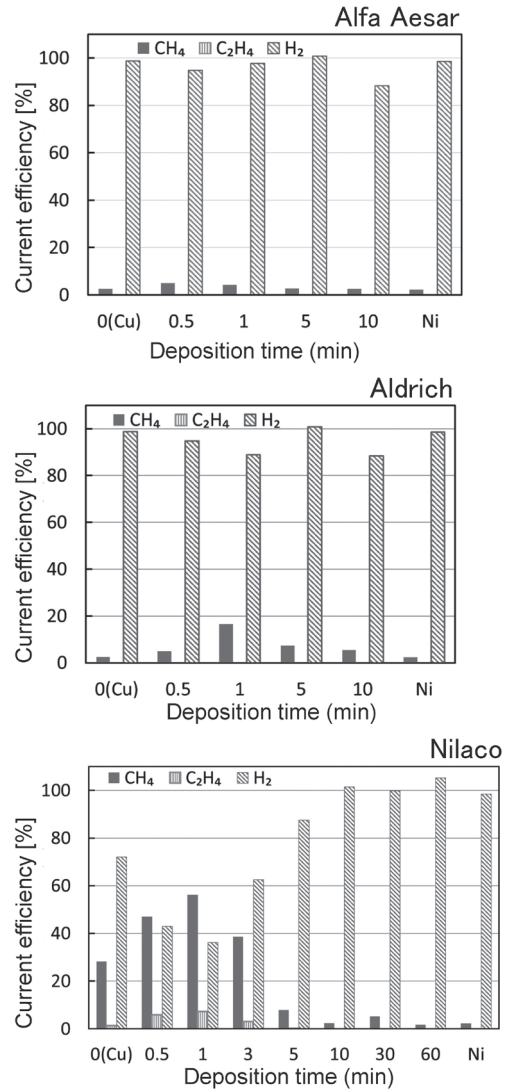


Figure 6 Ni deposition time dependence of the current efficiency of the CO<sub>2</sub> conversion products at  $-20 \text{ mA/cm}^2$ .

### 3.3 銅/ニッケル二元系金属電極表面上でのCO<sub>2</sub>の電気化学還元反応のメカニズム

ここではニッケルを電着した銅箔上でのCO<sub>2</sub>の電気化学還元反応について考察する。当研究室で得られた過去の研究実績から銅単結晶電極上でのCO<sub>2</sub>の電気化学還元反応において、Cu(111)およびCu(100)の結晶構造を有する銅箔上では炭化水素生成物の選択性が高く、一方でCu(110)の結晶構造を有する銅箔上では選択性が低くなるということを報告した<sup>[6]</sup>。

Nilaco社製の銅箔上に電着時間0.5 min以下(ニッケル堆積厚さ4 nm以下)の条件で電着した銅/ニッケル二元系金属電極では水素生成物の選択性が高く、また電着時間3.0 min以上(堆積厚さ15 nm以上)電着した電極でも同様であった。しかし、炭化水素生成

物の選択性が低い銅単結晶 Cu(110) の結晶構造と同様の構造を有する Nilaco 社製の銅箔上にニッケルを電着時間 1 min の条件で堆積した二元系金属電極は銅単結晶 Cu(110) の過去の結果と異なり、炭化水素生成物の選択性が大きく向上した。また、同じく Cu(110) の結晶構造を有する AldRich 社製の銅箔においても、ニッケル電着時間 1 min の条件において炭化水素生成物の選択性の向上が確認できた。一方で、Cu(110) の結晶構造を有しない AlfaAesar 社製の銅箔ではニッケル電着時間を調整しても炭化水素生成物の選択性に変化はみられなかった。本研究にて Nilaco 社製および AldRich 社製の銅箔を用いて作製した銅 / ニッケル二元系金属電極では電着時間 0.5 min 以下では金属銅電極と同じ結果を示し、一方電着時間が長くなるほど、金属ニッケル電極と同等の値になるために炭化水素生成物の選択性が向上しなかった。

我々の考えでは、作製した二元系金属電極上ではニッケルが電着されたことで CO<sub>2</sub> を金属銅電極よりも多く吸着できたと考えている。そのため、この吸着された CO<sub>2</sub> および一酸化炭素 (CO) が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。なお、本研究ではニッケルの電着時間 1 min、電流密度 -20 mA/cm<sup>2</sup> に設定した条件にて作製した電極上では、金属銅電極と比較して生成された水素体積量が減少し、一方で炭化水素体積量は増加したことからプロトン (H<sup>+</sup>) の還元反応が抑制され CO<sub>2</sub> の還元反応が促進されていることを確認している。また、Ooka らは銅電極上において CO<sub>2</sub> または CO が所定量吸着されると水素副生成反応が抑制されると報告している<sup>[7]</sup>。これらの結果から、現状では Cu/Ni 二元系金属電極上での CO<sub>2</sub> の電気化学還元反応の詳細なメカニズムは明らかにできないものの、支持銅箔の結晶構造と堆積したニッケルにより、金属銅表面と比較して CO<sub>2</sub> および CO の吸着量が増大し、H<sup>+</sup> の還元反応が抑制され、炭化水素生成物の選択性が向上したと考えられる。これらの詳細については今後更なる検討が必要であると考えられる。

#### 4. 結論

従来の単一金属電極と異なる CO<sub>2</sub> の電気化学転換メカニズムの実現を目指して、物質の最小単位である原子サイズの厚みを有する金属膜の積層パターンを制御することで、この電極表面で単一金属では実現できない新たなメカニズムを発現させることを試みた。銅とニッケルからなる二元系積層電極上での CO<sub>2</sub> の電気化学転換では、支持 Cu 電極表面の結晶構造によって炭化水素生成物の選択性が大きく異なることが分かった。また銅電極上へのニッケル電着では特定の厚さで堆積させることで選択的に炭化水素が生成されることを示した。これら電極表面の結晶構造および銅原子とニッケル原子との元素組成によりプロトンの還元反応が抑制されることで、炭化水素生成がさらに促進することを明らかにした。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

#### 6. 参考文献

[1] Y. Hori *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **199**, 39 (2003).

- [2] K. P. Kuhl *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14107 (2014).
- [3] Y. Hori *et al.*, *Chem. Lett.*, **4**, 1695 (1985).
- [4] A. A. Peterson *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 251 (2012).
- [5] Y. Hori *et al.*, *Chem. Lett.*, **15**, 897 (1986).
- [6] N. Yoshihara *et al.*, *ECS Trans.*, **66**, 83 (2015).
- [7] H. Ooka *et al.*, *Langmuir*, **33**, 9312 (2017).