

炭酸ガスの電気化学的還元における 希土類金属酸化物の触媒特性

平成 18 年 度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻

坂 口 裕 紀

炭酸ガスの電気化学的還元における 希土類金属酸化物の触媒特性



平成 18 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

分析環境化学講座

坂口 裕紀

目次	Page
第1章 緒言	
1-1 地球温暖化問題	… 1
1-2 研究経過	… 4
1-3 本研究の目的	… 6
第2章 実験	
2-1 使用機器	… 7
2-2 試薬	… 10
2-3 電極の前処理	… 11
2-3-1 アノード・カソード電極	
2-3-2 参照電極	
2-4 作用電極修飾方法	… 11
2-4-1 希土類金属酸化物担持実験	
2-4-2 銅電着実験	
2-4-3 銅の定量	
2-5 実験装置及び電解還元操作	… 13
2-5-1 実験装置	
2-5-2 電解還元操作	
2-6 電流効率の計算	… 16
第3章 炭酸ガスの電気化学的還元における希土類金属酸化物の触媒特性	
3-1 サイクリックボルタンメトリー	… 17
3-2 ランタン酸化物を担持した電極による炭酸ガスの電気化学的還元	… 19
3-2-1 電位の影響	
3-2-2 温度の影響	
3-3 ユウロピウム酸化物を担持した電極による炭酸ガスの電気化学的還元	… 25
3-3-1 電位の影響	
3-3-2 温度の影響	
3-4 ルテチウム酸化物を担持した電極による炭酸ガスの電気化学的還元	… 31
3-4-1 電位の影響	
3-4-2 温度の影響	
3-5 ジスプロシウム酸化物を担持した電極による炭酸ガスの電気化学的還元	… 37
3-5-1 電位の影響	
3-5-2 温度の影響	
3-6 考察	… 43

第4章 水-メタノール溶媒におけるNi-Cu系電極による炭酸ガスの電解還元

4-1 サイクリックボルタンメトリー	… 52
4-2 電着溶液濃度の影響	… 55
4-3 電着時間の影響	… 58
4-4 電位の影響	… 61
4-5 温度の影響	… 64
4-6 考察	… 67

第5章 結論

5-1 結論	… 72
5-2 総括	… 73

参考文献	… 74
------	------

論文目録	… 76
------	------

謝辞	… 77
----	------

第1章 緒言

1-1 地球温暖化問題

地球誕生以後、太陽からのエネルギーを受け取ることにより、我々人類を含む様々な生命は育ち、現在に至る複雑な生態系を構築してきた。しかし、太陽エネルギーだけでは我々が住んでいる現在の地球の姿はなかったといえる。生命誕生の大きな役割を担っているものが地球の周囲を覆っている大気である。大気中には『温室効果ガス』と呼ばれる気体が存在し、それが地球から宇宙へと逃げていく熱の一部を捕らえてあたかも温室のように地球を暖めている。このような効果は『温室効果』と呼ばれている。

大気には太陽から地球に降り注ぐ光、太陽放射を吸収するガスはほとんど存在しないため、雲や大気中のチリ、積雪、砂漠などによって約 30%は反射され、太陽放射光の残りの約 70%は大気中を通過して地表面に吸収される。地表面に吸収された太陽放射光は熱となって地表を暖め、地表は暖められた温度に応じた赤外放射によって熱を宇宙空間へ放出している。

太陽放射は大気中で吸収されないが、地表面から放射された赤外放射の一部は、温室効果ガスである大気中の二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、フロン、水蒸気などによって吸収される。これらのガスに一度吸収された赤外放射は、すべての方向に向かって再び放射される。そのうち下方に向かって地表に放射される分は、本来宇宙空間に放出されるはずのものが地表に返されてしまうため、その分更に地表が暖められることになる。このように、地表の温度は太陽放射と赤外放射のバランスによって決まることになる。

温室効果自体はなくてはならないものであり、もし地球上に温室効果ガスがなければ、平均気温は-18℃となり、生命の存在できない極寒の星となるはずである。しかしながら地表の気温は、温室効果の仕組みにより、地球の平均気温は約 15℃と生物の生存に適した気温に保たれている。

近年、地球規模での環境問題として『地球温暖化現象』が深刻な問題の一つとして取り上げられており、これは人的活動により二酸化炭素をはじめとする各種温室効果ガスが大気中に蓄積し、長期間滞留することによって生じる濃度増加が原因とされている。炭酸ガス濃度が増加した主な原因として、化石燃料の消費などによる炭酸ガスの排出量の増加が考えられる。18 世紀を迎える迄は人類が地球環境に及ぼす影響は比較的小さなものであった。しかし 18 世紀後半の産業革命以来、産業の発展に伴い、化石燃料を大量に使用してきた。化石燃料を燃焼させることにより、炭酸ガスが発生することは既知の事であり、更に人類の活動が拡大化すると共に、土地開発のために森林資源を伐採し、自然の炭酸ガス吸収源を破壊してきた。このようにして科学技術の発展に伴い人類が与える生命圏への影響は爆発的に急増し、地球温暖化は炭酸ガスの排出量の増加と森林破壊などによる炭酸ガスの吸収源の減少の二重の要因によって進行してきた。

その結果、大気中の炭酸ガスの濃度は増加の一方をたどり、産業革命以前の 18 世紀後半(1750 年)では、大気中の炭酸ガス濃度は約 280 ppm であったのに対し、2000 年の大気中の炭酸ガス濃度は 369 ppm と 32%も増加した

気候変動に関する政府間パネル(Intergovernmental Panel on Climate Change : IPCC)が 2001 年

に作成した第三次評価報告書では、20 世紀の気温上昇量は $0.6\pm0.2^{\circ}\text{C}$ 、地球の平均海面水位上昇は $0.1\sim0.2\text{ m}$ であり、将来的には、2100 年までに大気中の炭酸ガスの濃度は $540\sim970\text{ ppm}$ と 1750 年の $90\sim250\%$ の増加、平均気温は $1.4\sim5.8^{\circ}\text{C}$ の上昇、平均海面水位は $0.09\sim0.88\text{ m}$ の間で上昇するという予想を示した。更に同報告書には、温室効果ガス種別の地球温暖化への寄与度が示され、その寄与度は、二酸化炭素：60.1%、メタン：19.8%、一酸化二窒素：6.2%、オゾン層を破壊するフロン類(CFC, HCFC)及びハロン：13.5%、オゾン層を破壊しない代替フロン類など(HFC, PFC, SF_6 など)：0.4%であり、その存在量等の観点から二酸化炭素が最も地球温暖化に寄与しているとされる。

地球温暖化現象による平均気温の上昇は、我々の生活環境に様々な支障をきたすようになる。まず、海域では気温上昇に伴い、海水の温度上昇による熱膨張のために海水の体積が増加し、更に氷河や陸氷の一部が融解するということが考えられる。その結果、海面の水位が上昇し、その後も上昇し続けると広大な面積が水没し、国土を失う国もあり、日本でも海拔ゼロメートル地帯が拡大し、高潮や津波の影響を受ける地域が増大すると予想される。また、陸地では気温上昇により海水の蒸発量が増大し、大気中の雲量が増加し、蒸発や降雨といった水の循環が激しくなる。その結果、洪水が多発する地域がある一方、渇水や干ばつの被害が深刻化する地域が出るなど、水資源のバランスが崩れると考えられる。動植物も長い年月をかけて高緯度へ、高高度の山頂部に生育地を移動させて気候の変化に適応させようとするが、植物が種子をとばして分布を広げる速度は、 40 m/年 から最高でも約 2 km/年 と言われ、温暖化により約 $1.5\sim5.5\text{ km/年}$ で移動する気候帯には追いつけずに行き場を失い、更に高山植物や気候の変化にうまく適応できずに絶滅する種が増加すると予想される。しかも被害はそれだけに及ばず、対流圏や成層圏といった大気圏の温度構造の変化によって、オゾン層にも複雑な影響が及び、その影響で光化学スモッグの発生が頻発するようになり、また熱帯地域に多いマラリアなどの伝染病が、気候の変化により温帯地域にまで広範囲に及び、更に夏場には真夏日の増加により熱中症での死亡者が増加するなど、人類の健康にも深刻な被害をもたらす。

しかも、炭酸ガスの濃度が増加しているのは地上、地中、大気中だけでなく、海洋中でも起きている。大気中の炭酸ガス濃度が増加すると、海洋表面への炭酸ガスの溶解が起こり、海洋中の炭酸ガス濃度が増加する。その結果、海洋に融解した炭酸ガスの一部は、海水中のカルシウムと生物により固定されて海底に沈殿し、炭酸カルシウムとして地殻に入る。しかし、このカルシウムの起源は珊瑚や貝類などが由来であるという説があり、海洋中の炭酸ガス濃度上昇は海洋系にも大きな影響を与える。

このような事態を避けるため、地球温暖化の原因になる大気中の二酸化炭素やメタンなど、温室効果ガスの濃度を安定化させることを目的にした『気候変動枠組条約』が、1992 年の地球環境サミットで発案され、1994 年に発行された。そして、1997 年 12 月、京都において開かれた『気候変動枠組条約第 3 回締結国会議：COP3』で、先進国などに対して 2008～2012 年までの間に温室効果ガスを 1990 年比で一定数値削減することを義務付けた『京都議定書』が採択された。『京都議定書』を発行するためには、批准した先進国の炭酸ガスの排出量が 1990 年時点の 55%以上なければならない、すでに日本のほか EU など 125 カ国・地域が批准したが、2001 年に炭酸ガス最大排出国のブッシュ米政権が離脱したため、これまで発行することができなかった。しかし、2004

年 11 月 4 日、京都議定書の批准案にロシアのプーチン大統領が署名し、米国抜きでも炭酸ガスの排出量が 61%を超えたため、90 日後の 2005 年 2 月 16 日、ようやく『京都議定書』が正式に発行され、国際的な温暖化問題対策の第一歩を踏み出した。

施行当初、産業界では環境への配慮のために資源を節約することで生産力が低下することや、環境設備投資に対するコストの増加などにより、経済の衰退が引き起こされることが懸念されていた。だが最近では温暖化問題をはじめとする環境問題の対策に配慮した経営が必要不可欠な要因となっており、省エネや省資源、環境負荷物質の排出量削減、環境対応技術・商品の開発、ISO14001 の取得、環境関連事業情報の開示など、各企業が積極的に環境対策関連の事業を展開している。また炭酸ガス排出対策として、風力や太陽光発電、バイオマスや廃棄物エネルギーの使用、コージェネレーションなどの技術開発も進められている。

しかし、一部では地球温暖化に対して批判的な意見も存在する。化石燃料の大量消費による炭酸ガス濃度の増加と、地球温暖化の関連は科学的に明確に解明されているわけではなく、単なる短期的な気候の変動によるものである可能性もある。だが、地球温暖化の原因としては上記で述べた要因以外にも様々な要因が考えられ、更に近い将来、化石燃料の大量消費による炭酸ガス濃度の増加と地球温暖化との関連が科学的に証明されたとき、その時点で対策を講じるのでは明らかに手遅れであり、早急な対応が必要とされている。

しかも、炭酸ガス変換技術は何も地球温暖化だけにかかわるものではない。最近では環境に配慮したクリーンなエネルギーであり、なおかつ、実用化に最も有力である燃料電池の技術が格段に進歩してきた。燃料電池は水素と酸素の反応によりエネルギーを生み出すものであり、さらに、反応後の副生成物は水のみで環境負荷がほとんどないことで注目されている。

しかし、ここで如何にして純度の高い水素を得るかが問題である。現在は化石燃料から水素を抽出する方法が考えられている。だが、この方法では水素抽出後、二酸化炭素や一酸化炭素が副生成物として出てしまうため、それらの処理問題が生じてしまう。そこで、この炭酸ガス変換技術を用いるならば、大気中に炭酸ガスを排出することなく、且つ変換後の生成物を再び燃料及び材料として使用することが可能となる。このように炭酸ガスの変換技術は他分野への技術応用も視野に入れ考慮することもできる。

地球温暖化現象は、今日、明日で解決するような問題では決してない。人類の 10 年、100 年先の未来を見越し、早急に炭酸ガスを削減できる技術の開発に勤しむべきである。

1-2 研究経過

様々な分野で炭酸ガスの固定化・削減の研究は行われており、物理的に炭酸ガスを固定化する方法として、大量の炭酸ガスの人工的な固定化のため、膨大なリザーバーとして海洋を用いる海洋貯留、地下帯水層や枯渇油田、ガス田、石炭田に注入する地中隔離などの研究が行われている。化学的に処理する方法としても様々な検討がされており、現在研究されている炭酸ガスの固定化・削減技術は大別すると(1)触媒反応方式、(2)バイオ方式、(3)電気化学及び光(電気)化学反応方式の3種類に分類できる¹⁾。炭酸ガスを電気化学的に還元しようとする試みは古くから行われている²⁻³⁾。この手法はただ単に炭酸ガスを固定化させるだけでなく、その還元生成物の再利用が可能であることから注目が集まり、現在も様々な金属電極による研究が行われ、それにより主還元生成物が電極に用いた金属に依存して決定されることがわかってきた。

当初、電気化学的方式により得られる炭酸ガスの還元生成物は1電子あるいは2電子還元生成物であるギ酸、シュウ酸、一酸化炭素のみであり、付加価値の高い生成物を得られなかった。しかし、1985年ごろカソード電極に高純度の銅を用いることで8電子還元生成物のメタンが、さらに12電子還元生成物のエチレンが非常に高い電流効率で生成されることが発見された⁴⁾。この結果により、電気化学的手法が炭酸ガスを付加価値の高い生成物へ還元・変換できるということが示唆され、電気化学的手法が脚光を浴びるきっかけとなった。

各種金属がもつ触媒能に関しては、過去多くの研究者が水溶液系における生成物のカソード電極材料への依存性を系統的に調べて報告しており⁵⁻⁶⁾、その関係は主還元生成物ごとに以下の5類に分類される。

- 第1類 炭化水素類及びアルコールを選択的に生成 ... Cu
- 第2類 一酸化炭素を選択的に生成 ... Ag, Au, Ga
Pd, Zn
- 第3類 ギ酸を選択的に生成 ... Bi, Cd, Hg
In, Pb, Sn, Tl
- 第4類 典型的な反応状態下では有用な触媒能を示さない
(反応状態を緩和すれば触媒能を示す) ... Co, Fe, Ir
Ni, Pt, Rh, W
- 第5類 反応状態が緩和されても水素発生が有利 ... Al, Mn, Mo
Nb, Ta, Ti

中でも最も特徴的なのが第1類のCuであり、上記のように唯一Cuのみが還元生成物として炭化水素類やアルコールを選択的に生成することができる。種々の金属の触媒活性能に対して生成物の選択性が現れるが、それぞれの生成物の詳細な生成反応メカニズムは現在まだ明らかになっていない。生成物の組成は電極電位や電解質の種類に依存している可能性も各々の研究者によって示唆されている。

しかし、これまでににおいて様々な金属が検討されてきたが、電極材料として希土類金属元素を用いた場合における炭酸ガスの電気化学的還元触媒特性の検討を行った報告はない。

希土類金属元素は、その用途としてレントゲンフィルムや永久磁石、光学レンズ、蛍光体、磁気ディスク、水素吸着合金、発火合金、光ファイバーやレーザーなど高付加価値の製品に工業的に広く使用されている。また他の金属元素とは異なる性質を示す、その一風変わった特殊な元素特性のため、現在様々な工業分野で希土類元素の応用が検討されており、今後研究を重ねていく上でかなり期待の持てる元素であるため、この元素について検討を行うことは意義深いことである。

一方、溶媒系のほうでも研究が進んでおり、水溶媒系では炭酸ガスの溶解度が低く、炭酸ガスの還元反応と競争的に起こる水の電気分解による水素発生が優先的に起こってしまい、炭酸ガスの還元効率が減少してしまう。また、多くの金属で水素発生が主反応である。これを防ぐため、低温下での条件⁶⁻⁷⁾、高圧下での条件⁸⁻¹²⁾、ガス拡散電極を用いた条件¹³⁻¹⁵⁾、超音波照射による条件¹⁶⁾等での炭酸ガスの電気化学的還元が検討され、報告されてきた。

また、水に替わる溶媒として非水溶媒系を用いる研究が進められた。非水溶媒系における電気化学的還元の利点として、次のようなことが挙げられる。

- 常温でも水よりも高い二酸化炭素溶解度を持つ
- 水より融点が低いため、水の凝固点(0℃)以下においても使用できる
- H^+ が不純物の水以外に含まれていないため、水素発生が抑制される

アセトニトリル (AN)、プロピレンカルボナート (PC)、ジメチルホルムアミド (DMF)などの非水溶媒系では、水溶媒系では生成しない重要な反応生成物が生成するということが報告された¹⁷⁻¹⁹⁾。また、非水溶媒系で第四級アルキルアンモニウム塩を支持電解質として用いて炭酸ガスの電解還元を行ったところ、シュウ酸やごく微量ではあるが多種のオキシ酸が生成することも報告された。当研究室では、非水溶媒系としてメタノールを用いた系での炭酸ガスの電気化学的還元の研究が進められている。メタノールは上記の性質を持ち、また比較的安価であり、炭酸ガスの分離回収法であるレクチゾール法において物理吸収剤として工業的に広く用いられているため、炭酸ガスの電気化学的還元の実用化を鑑みる際、メタノール溶媒系は非常に有望な還元系の一つであると考えられるからである。

1-3 本研究の目的

前述のように、炭酸ガスの電気化学的還元に関する研究の多くは水溶媒系での検討であり、メタノール溶媒系においては解明されていない点が多々存在する。

当研究室ではメタノール溶媒を用いた金、銀そして銅電極による研究において²⁰⁻²²⁾、低温条件が水素発生抑制、炭酸ガスの還元効率の向上に効果的であることを見出し、更に銅電極においては高い電流効率でメタンを選択的に得られるということがわかっている²²⁾。そのため、銅電極や銅を含有した合金電極、銅粒子を懸濁した系での検討が行われてきた²²⁻²⁵⁾。しかし、電極表面に銅を修飾した電極を用いた系による検討、また希土類金属元素を用いた系での検討はこれまでに行われてきていない。

藤島らは炭酸ガスの還元作用に非活性の導電性ダイヤモンド上にルテニウム酸化物を担持した電極による炭酸ガスの還元作用の研究を行い、担持物を酸化物の形態にすることで通常とは異なった挙動を示すことを報告しており、電極修飾の新たな可能性を示唆している²⁶⁾。

そこで本研究では、炭酸ガスの還元作用に非活性であるニッケル金属を担体として、その表面に希土類金属酸化物を担持させた電極、及び銅を電着させた電極を用いて炭酸ガスの電気化学的還元を行い、炭酸ガスの電気化学的還元における修飾電極の触媒特性の検討を行った。

第2章 実験

2-1 使用機器

ポテンシオ／ガルバノスタット	HA-3001A	北斗電工(株)
	HA-310	北斗電工(株)
ファンクションジェネレーター	HB-111	北斗電工(株)
インテグレーター	Model 1109	扶桑製作所(株)
X-Y レコーダー	WX 1100	グラフテック(株)
恒温装置	CCM-1800	ジーエルサイエンス(株)
投げ込みクーラー	EYELA ECS-50	京理化機械(株)
投げ込みヒーター	AW-1103A 型(水用)	八光電気製作所(株)
電力調節器	G3 PX-220EUN	オムロン(株)
小型デジタル指示調節計	DB 530-000	チノー(株)
ボックス炉	KBF828N	光洋サーモシステム(株)

ガスクロマトグラフ (Thermal Conductivity Detector, TCD)

	GC320	ジーエルサイエンス(株)
分析対象	CO	
カラム充填剤	Molecular Sieve 13X-S	mesh 60-80
TCD ブリッジ電流	100 mA	
カラム温度	50℃	
インジェクト温度	100℃	
キャリアーガス	He (99.9%), 4.72 mL / min	
分析時間	12 分	
分析サンプル量	250 μ L	

ガスクロマトグラフ (Thermal Conductivity Detector, TCD)

	GC320	ジーエルサイエンス(株)
分析対象	H ₂	
カラム充填剤	Molecular Sieve 5A	mesh 60-80
TCD ブリッジ電流	60 mA	

カラム温度	50℃
インジェクト温度	90℃
キャリアーガス	Ar (99.9%), 4.10 mL / min
分析時間	15 分
分析サンプル量	250 μ L

ガスクロマトグラフ (Flame Ionization Detector, FID)

GB358B

ジーエルサイエンス(株)

分析対象	CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
カラム充填剤	Porapak Q mesh 80-100
カラム温度	70℃
インジェクト温度	150℃
検出器温度	200℃
キャリアーガス	N ₂ (99.9%), 28.0 mL / min
燃焼ガス	H ₂ (99.9%), 45.0 mL / min
分析時間	12 分
分析サンプル量	250 μ L

高速液体クロマトグラフ (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

分析対象	HCOOH	
ポンプ	MODEL 576	ジーエルサイエンス(株)
検出器	SPD-10AV-VP	島津製作所(株)
検出波長	220 nm	
感度	0.005	
カラム	RSpak KC-811	
溶離液	0.1% H ₃ PO ₄ aq.	
流量	800 μ L / min	
分析時間	20 分	
分析サンプル量	20 μ L	

誘導結合プラズマ原子発光分光分析

(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)

VISTA-MPX セイコー電子工業(株)

分析対象	Cu
分析線波長	327.395 nm
高周波出力	1.20 kW
プラズマフロー	15.0 L / min
補助フロー	1.50 L / min
ネブライザフロー	0.85 L / min
キャリアーガス	Ar (99.9%)
繰り返し回数	3 回

2-2 試薬

二酸化炭素 (99.999%)	CO ₂	川瀬産業(株)
窒素 (99.9%)	N ₂	川瀬産業(株)
水素 (99.9%)	H ₂	東海アセチレン(株)
アルゴン (99.9%)	Ar	川瀬産業(株)
ヘリウム (99.9%)	He	日本酸素(株)
メタン標準ガス (99.7%)	CH ₄	ジーエルサイエンス(株)
エチレン標準ガス (99.5%)	C ₂ H ₄	ジーエルサイエンス(株)
エタン標準ガス (99.5%)	C ₂ H ₆	ジーエルサイエンス(株)
一酸化炭素標準ガス (99.9%)	CO	ジーエルサイエンス(株)
水素標準ガス (99.9%)	H ₂	ジーエルサイエンス(株)
ギ酸 (98%)	HCOOH	ナカライテスク(株)
リン酸 (85%)	H ₃ PO ₄	ナカライテスク(株)
メタノール (99.8%)	CH ₃ OH	ナカライテスク(株)
エタノール (95%)	C ₂ H ₅ OH	協和産業(株)
水酸化リチウム (99.0%)	LiOH	ナカライテスク(株)
水酸化カリウム (85%)	KOH	和光純薬工業(株)
炭酸水素カリウム (99.5%)	KHCO ₃	ナカライテスク(株)
塩酸 (35%)	HCl	ナカライテスク(株)
硝酸 (60%)	HNO ₃	ナカライテスク(株)
酸化ジスプロシウム (99.5%)	Dy ₂ O ₃	和光純薬工業(株)
酸化ユウロピウム (99.9%)	Eu ₂ O ₃	和光純薬工業(株)
硝酸ランタン (99.9%)	La(NO ₃) ₃	ナカライテスク(株)
硝酸ルテチウム (99.95%)	Lu(NO ₃) ₃	関東化学(株)
塩化銅(II) (99%)	CuCl ₂	ナカライテスク(株)
塩化カリウム (99.5%)	KCl	関東化学(株)
寒天末		ナカライテスク(株)
ジスプロシウム	Dy(0.25 mm thickness, 99.9%)	ニラコ(株)
ニッケル板	Ni(0.2 mm thickness, 99%)	ニラコ(株)
ニッケル線	Ni(φ = 0.5, 1.0 mm, 99%)	ニラコ(株)
白金板	Pt(0.1 mm thickness, 99.98%)	ニラコ(株)
白金線	Pt(φ = 0.5 mm, 99.98%)	ニラコ(株)
銅線	Cu(φ = 1.0 mm, 99.9%)	ニラコ(株)
銀棒	Ag(15 cm, 99.99%)	ニラコ(株)
カチオン交換	Nafion 117 (0.18 mm thickness)	Aldrich Chemical Company, Inc.
物理研磨剤	Baikalox Emulsion (φ = 0.05, 0.3, 1.0 μm)	Baikowski international Co.
Porapak Q	mesh 80-100	ジーエルサイエンス(株)
Molecular Sieve 5A	mesh 60-80	ジーエルサイエンス(株)
Molecular Sieve 13X-S	mesh 60-80	ジーエルサイエンス(株)

2-3 電極の前処理

2-3-1 アノード電極・カソード電極

アノード電極には白金板、カソード電極は担体として希土類金属酸化物担持実験にはニッケル板、銅電着実験にはニッケル線を用いた。操作前に濃リン酸溶液中で 1 A、60 秒間通電して電解研磨を行い、二次蒸留水で洗浄をした後にメタノールで乾燥させたものを操作に用いた。

2-3-2 参照電極

参照電極には銀擬似参照電極を用いた。操作前に粒径 1.0, 0.3, 0.05 μm のアルミナ研磨剤で研磨を行い、二次蒸留水で洗浄をした後にメタノールで乾燥させたものを操作に用いた。

2-4 作用電極修飾方法

2-4-1 希土類金属酸化物担持実験

希土類金属溶液を調製するために、希土類金属酸化物及び希土類金属硝酸塩の 2 種類の試薬を用いた。希土類金属酸化物(Dy_2O_3 , Eu_2O_3)は(1+1)塩酸 20 mL で加熱溶解後に二次蒸留水で希釈、希土類金属硝酸塩($\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$)は二次蒸留水のみで溶解・希釈し、500 ppm の希土類金属溶液を調製し、その溶液 2.5 mL を 50 mL パイレックスガラス製ビーカーに入れ、前処理済みのニッケル板を浸漬させた。電気炉で 500°C、2 時間加熱焼成し、常温まで焼きなましを行い、その後、電極上部にニッケル線を導線として溶接したものを電極として電解操作に用いた。

2-4-2 銅電着実験

電着装置図を Fig. 2-4 に示す。塩化銅(II)を二次蒸留水で各条件の濃度に調製したものを電着溶液とした。溶液をセルに 100 mL 入れ、前処理済みのニッケル線、白金板をそれぞれカソード電極、アノード電極として設置し、定電流 500 mA(vs. Ag/AgCl sat. KCl)で通電してニッケル線表面上に銅を電着させたものを電解操作に用いた。

2-4-3 銅の定量

電極表面上に電着した銅の量は、以下のようにして定量を行った。

1. ニッケル電極の表面上の銅を硝酸で溶解させた。
2. 二次蒸留水で体積が 100 mL になるように調製した。
3. ICP-AES を用いて溶液中の銅の総量を定量した。

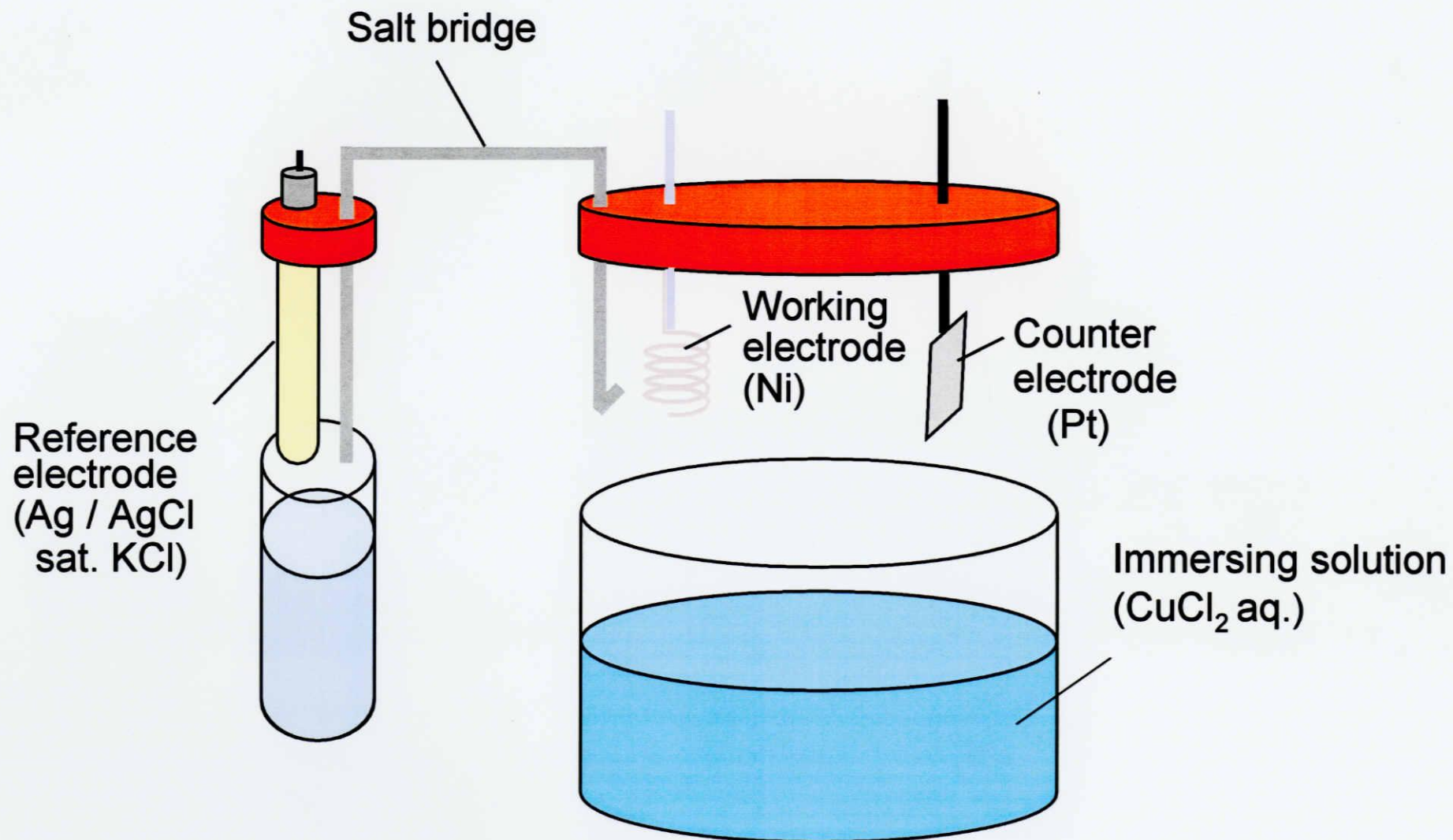


Fig. 2-4. Electrodeposition system of electrode.

2-5 実験装置及び電解還元操作

2-5-1 実験装置

希土類金属を担持した電極での実験の装置図を Fig. 2-5-1 に、銅を電着させた電極での実験の装置図を Fig. 2-5-2 示す。セルにはパイレックスガラス製の H 型セルを用い、カソード室とアノード室の間をイオン交換膜(Nafion 117)によって分離した。

2-5-2 電解還元操作

電解還元操作は以下の手順で行った。

1. 目的の温度に調節した恒温槽中に、カソード室、アノード室にそれぞれ 70 mL ずつ電解溶液を入れた H 型セルを設置した。
2. カソード室側へ炭酸ガスを 2 時間バブリングし、電解溶液中に炭酸ガスを飽和させた。
3. 電極処理を行ったカソード・アノード両電極をセルに設置し、電解液中へと浸漬させて更に 1 時間バブリングを行った。
4. ポテンシオスタットにより、通電電量を 50 C として定電位電解を行い、電解時間を測定した。電解還元によりカソード室で生成した気体は図中の左側に示す気体回収管で回収し、気体生成に伴いドレインから押し出された水の体積から気体体積を計測した。
5. 電解終了後、電解溶液中に溶解している気体生成物も測定するために H 型セルを温め、溶液中の気体がすべて展開されるまで攪拌した。
6. H 型セル内と気体回収管内の気体生成物及びセル内の液体生成物の分析をした。

気体生成物は 250 μ L サンプリングし、ガスクロマトグラフィーで、液体生成物はセル内の溶液を二次蒸留水で 5 倍希釈し、高速液体クロマトグラフィーで測定した。

定量の計算方法はいずれの場合においても絶対検量線法を用いて計算を行った。

溶液中の液体還元生成物の分析について、本研究では液体還元生成物をギ酸として報告しているが、メタノール中のギ酸は解離平衡状態により一部がギ酸メチルとして生成しているという報告があり、本研究の場合においてもギ酸メチルが生成している可能性がある^{27,28)}。しかし、ギ酸メチルはギ酸生成過程においてギ酸がメチル化して生成すると考えられ、電気化学的には 2 電子反応であり、電流効率に影響を及ぼさないものと思われる。本研究におけるギ酸の電流効率はギ酸とギ酸メチルの両方の生成の可能性を考慮した上でギ酸として報告した。

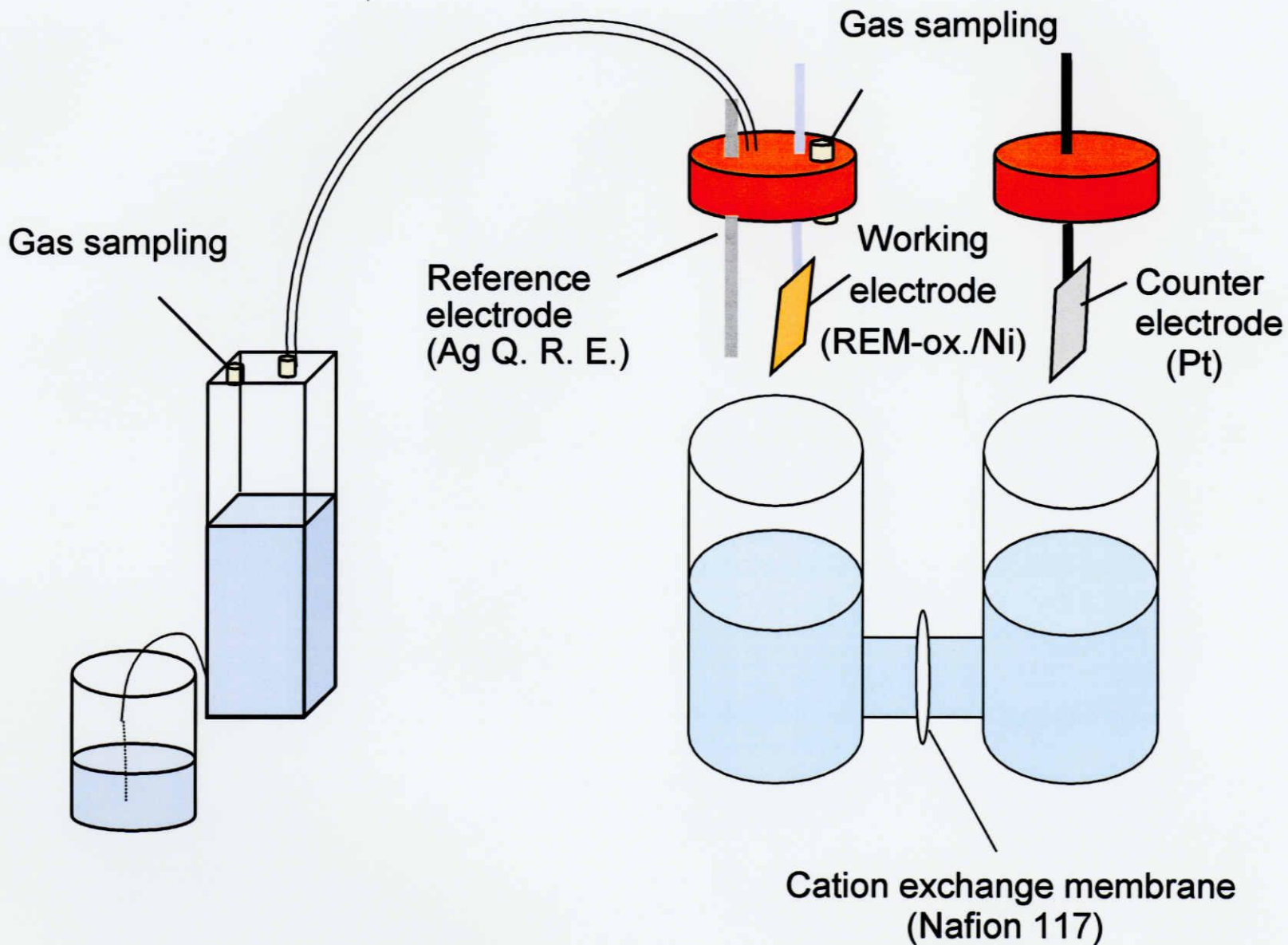


Fig. 2-5-1. Electrochemical reduction system of CO_2 on rare earth metal (REM) oxide-modified Ni electrode.

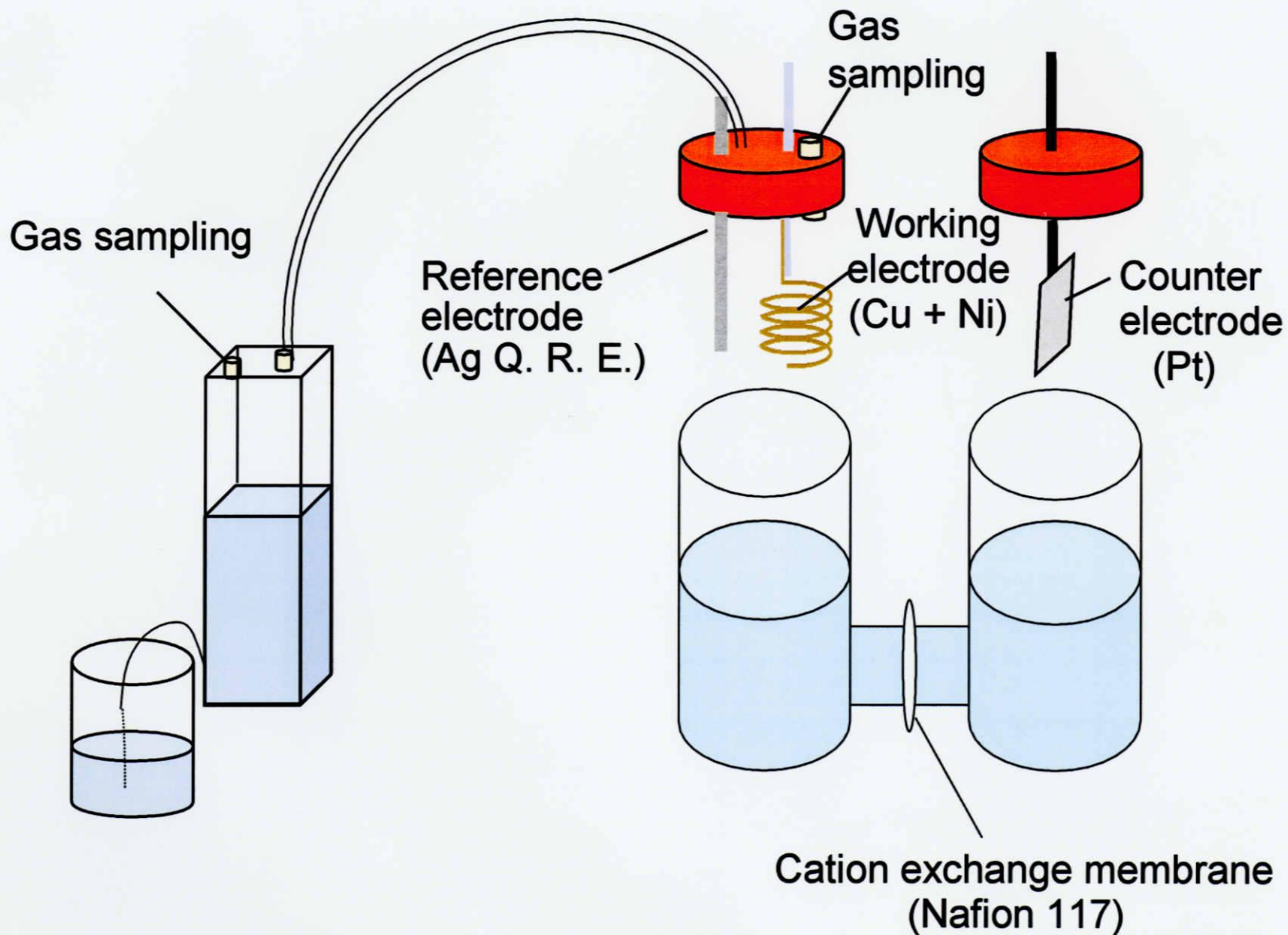


Fig. 2-5-2. Electrochemical reduction system of CO₂ on Cu-deposited Ni electrode.

2-6 電流効率の計算

結果として示している電流効率は、通電電気量から理論モル数を、濃度から生成モル数を求め、以下の式に従い算出した。

1. 気体還元生成物の電流効率

(ア) 理論モル数

理論モル数は次の式で与えられる。

$$\text{理論モル数 (mol)} = \frac{Q}{E \times 96485}$$

Q : 通電電気量 (C)

E : 還元電子数

(イ) 生成モル数

生成モル数は次の式で与えられる。

$$\text{生成モル数 (mol)} = \frac{P \times V \times C \times 10^{-6}}{R \times T}$$

P : 気圧(atm), V : 気体体積(L)

C : 濃度(ppm), R : 気体定数(0.082)

T : 温度(K)

上記より電流効率は次の式で与えられる。

$$\text{電流効率 (\%)} = \frac{\text{生成モル数} \times 100}{\text{理論モル数}}$$

2. 液体還元生成物の電流効率

(ア) 理論モル数

理論モル数は 1. (ア)と同様の式で与えられる。

(イ) 生成モル数

生成モル数は次の式で与えられる。

$$\text{生成モル数 (mol)} = \frac{C \times 10^{-6} \times V \times d}{M}$$

C : 濃度(ppm), V : 気体体積(mL)

d : 比重(g / mL), M : 分子量

上記より電流効率は次の式で与えられる。

$$\text{電流効率 (\%)} = \frac{\text{生成モル数} \times 100}{\text{理論モル数}}$$

第3章 炭酸ガスの電気化学的還元における希土類金属酸化物の触媒特性

これまでの炭酸ガスの電気化学的還元の研究において、金や銀、銅などの各種金属電極系⁴⁻¹⁶⁾及び固体高分子膜電極系^{29,30)}など様々な電極を用いた系による検討が行われてきた。しかしながら、ランタンなどを代表とする希土類金属元素を電極材料として用いた炭酸ガスの電気化学的還元の研究は検討されていない。また最近では炭酸ガスの還元反応に活性を示さない材料を担体として用い、その上に金属酸化物を担持した電極を用いた炭酸ガスの電気化学的還元の検討も行われてきている²⁶⁾。そこで本研究ではメタノール溶媒中において、炭酸ガスの電気化学的還元反応に特異的な反応を示さないニッケルを担体として用い、表面を希土類金属酸化物で担持した電極による炭酸ガスの電気化学的還元を行い、その触媒特性の評価を検討した。

3-1 サイクリックボルタンメトリー

還元電流特性を知るため、様々な希土類金属酸化物担持電極の中から、一例としてランタン酸化物を担持した電極での電流-電位測定を行った。測定条件は Table 3-1-1 に示した条件で行った。Fig. 3-1-1 に二酸化炭素及び窒素雰囲気下におけるサイクリックボルタモグラムを示す。実線が二酸化炭素雰囲気下、破線が窒素雰囲気下で得られた結果である。窒素の場合における電流応答はメタノール溶媒中に不純物として含まれている水の還元によるものと考えられる。 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$ 以上電流が流れ始めたオンセット電位は二酸化炭素雰囲気下、窒素雰囲気下それぞれの場合において、 -1.7 , -1.3 V であり、窒素雰囲気下の方が曲線の立ち上がり早く、電位を卑側に掃引すると窒素雰囲気下の方が二酸化炭素雰囲気下よりも電流密度が高くなった。

オンセット電位付近では電流密度が低いために電極反応速度が非常に遅くなり、また電位が相当卑側領域では電流密度は高くなるが、二酸化炭素の拡散移動律速のため水素発生が優先となり、多くのエネルギーも必要であるため、実験条件として望ましいものとは言えない。しかし本研究では、出来る限り幅広い領域での電位による影響を検討するため、このボルタモグラムの結果より、本実験では電位範囲を $-2.6 \sim -1.9 \text{ V}$ の範囲に設定して電気化学的還元を行い、触媒特性を検討することにした。

Table 3-1-1. Experimental conditions.

Electrochemical reduction cell	H-type cell (70 mL × 2)
Working electrode	Ni foil (30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.9%) [Metal oxide modified : La oxide]
Counter electrode	Pt foil (30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.98%)
Reference electrode	Ag quasi reference electrode (15 cm, 99.99%)
Electrolyte	
Catholyte	80 mM LiOH in methanol
Anolyte	300 mM KOH in methanol
Carbon dioxide	99.9999% purity
Nitrogen	99.9% purity
Potential	0 ~ -3.0 V vs. Ag Q.R.E.
Sweep rate	10 mV / sec.
Temperature	0±0.5°C

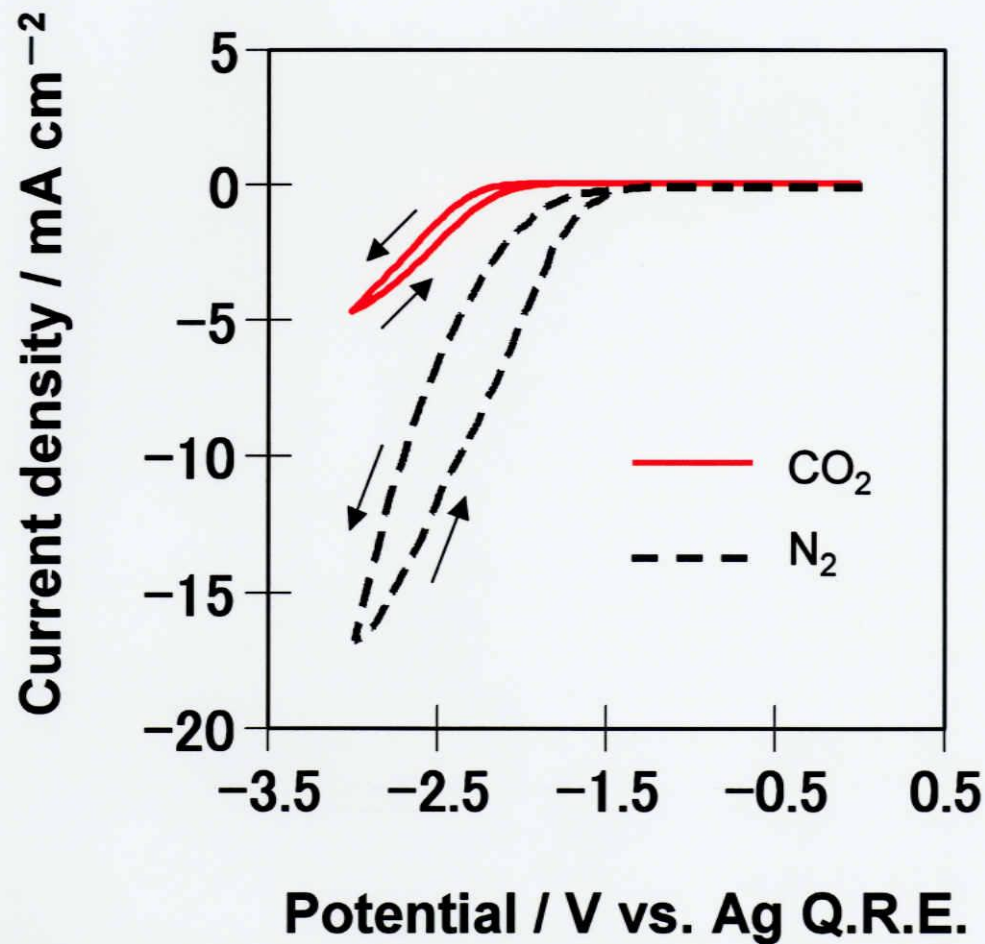


Fig. 3-1-1. Voltammograms on Dy oxide-modified Ni electrode in CO₂ and N₂-saturated methanol at 0 °C.

Sweep rate : 10 mV / sec.

3-2 ランタン酸化物を担持した電極による炭酸ガスの電気化学的還元

ここではまず、担持する希土類金属酸化物として原子番号 57 のランタンの酸化物を用いた場合の炭酸ガスの電気化学的還元について検討を行った。実験条件を Table 3-2 に示す。

Table 3-2. Experimental conditions.

Electrochemical reduction cell	H-type cell (70 mL × 2)
Working electrode	Ni foil(30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.9%) [Metal oxide modified : La oxide]
Counter electrode	Pt foil (30 × 20mm, 0.1 mm, 99.98%)
Reference electrode	Ag quasi reference electrode (15 cm, 99.99%)
Electrolyte	
Catholyte	80 mM LiOH in methanol
Anolyte	300 mM KOH in methanol
Carbon dioxide	99.999% purity
Total charge passed	50 C
Potential	-1.9 ~ -2.6 V vs. Ag Q.R.E.
Temperature	-15 ~ 10±0.5°C
Product analysis	GC with TCD and FID HPLC with UV detector

3-2-1 電位の影響

炭酸ガスの電気化学的還元において、電位を-1.9~-2.6 V の範囲で変化させたときの還元生成物の電流効率への電位の影響を調べた。その結果を Fig. 3-2-1, Table 3-2-1 に示す。このときの温度条件は 0°C で電解を行った。

Fig. 3-2-1, Table 3-2-1 より、炭酸ガスの還元生成物としてギ酸、メタンが得られた。これらの還元生成物の中でギ酸の電流効率が最も高く、電位を貴側にすると増加する傾向が見られ、-1.9 V において最大で 8.2% であった。メタンは電位を変化させても電流効率に大きな変化は見られず 1% 以下であった。一酸化炭素はこの条件においては検出されなかった。また、炭酸ガスの還元反応と競争反応である水の還元反応によって発生する水素の電流効率は電位が貴側になるにつれて抑制される傾向が見られた。炭酸ガスの総還元効率は-2.0 V より貴側では一定となったが、-1.9 V の場合では-2.0 V に比べて電流密度が低いために電極反応速度が遅くなり実験上望ましくない、よってその点を考慮した上で最適電位を-2.0 V とした。

また、窒素雰囲気下でブランク実験を行ったところ、水の電解還元で生成する水素のみが検出され、更に担持を行っていないニッケル金属電極で炭酸ガスの電気化学的還元を行った場合、2 ~ 3% 程度しか炭酸ガスの還元効率を得られず、ほとんどが水素発生であったことから、電極表面に希土類金属酸化物を担持することにより炭酸ガスの還元作用、特にギ酸への還元が向上するということがわかった。

3-2-2 温度の影響

炭酸ガスの電気化学的還元において、温度を $-15\sim 10^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させたときの還元生成物の電流効率への温度の影響を調べた。その結果を Fig. 3-2-2, Table 3-2-2 に示す。前述の結果より、印加電位は炭酸ガスの総還元効率が高かった -2.0 V に設定して電解を行った。

Fig. 3-2-2, Table 3-2-2 より、炭酸ガスの還元生成物としてギ酸、一酸化炭素、メタンが得られた。温度が -5°C のときにギ酸、及び一酸化炭素の電流効率が最大となり、それぞれ 9.5%、3.0%であった。それに伴って炭酸ガスの総還元効率も 13.3%と最大となった。メタンの電流効率は温度を変化させても大きな変化は見られず、1%程度であった。水素発生は温度が高くなるにつれて増加する傾向が見られ、総電流効率もそれに伴って増加した。

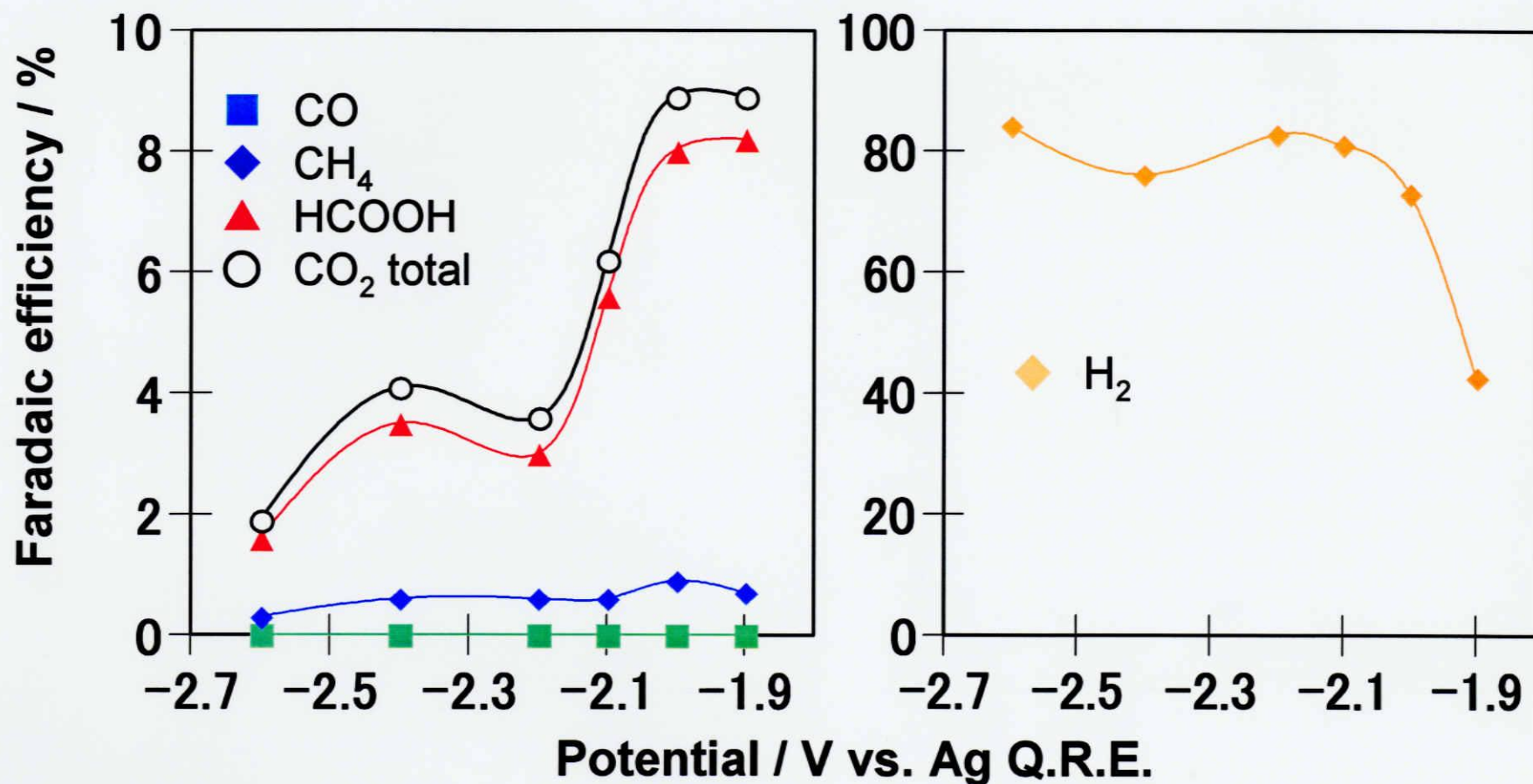


Fig. 3-2-1. Effect of potential for the products by electrochemical reduction of CO₂ on La oxide-modified Ni electrode in methanol.

Temperature : 0 °C.

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

Table 3-2-1. Effect of potential for the products by electrochemical reduction of CO₂ on La oxide-modified Ni electrode in methanol.

Potential (V vs.Ag Q.R.E.)	Current density (mA/cm ²)	Faradaic efficiency (%)					
		HCOOH	CO	CH ₄	H ₂	Total	CO ₂ total
-1.9	0.30	8.2	n.d.	0.7	42.6	51.5	8.9
-2.0	1.0	8.0	n.d.	0.9	73.0	81.9	8.9
-2.1	0.81	5.6	n.d.	0.6	81.0	87.2	6.2
-2.2	2.4	3.0	n.d.	0.6	82.7	86.3	3.6
-2.4	2.1	3.5	n.d.	0.6	76.1	80.2	4.1
-2.6	10.1	1.6	n.d.	0.3	84.1	86.0	1.9

Temperature : 0 °C

n.d. = not detected

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

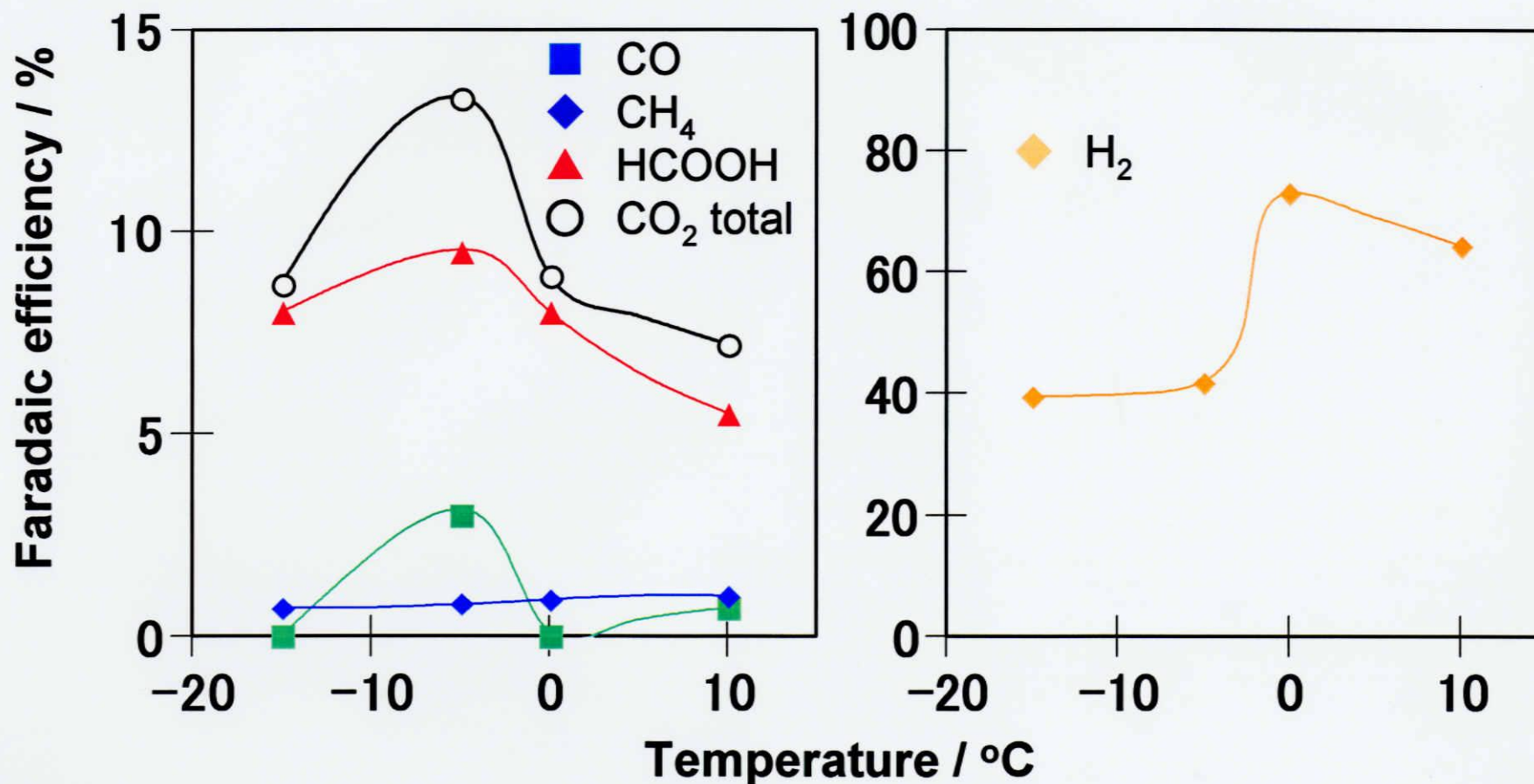


Fig. 3-2-2. Effect of temperature for the products by electrochemical reduction of CO₂ on La oxide-modified Ni electrode in methanol.

Potential : -2.0 V vs. Ag Q.R.E.

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

Table 3-2-2. Effect of temperature for the products by electrochemical reduction of CO₂ on La oxide-modified Ni electrode in methanol.

Temperature (°C)	Current density (mA/cm ²)	Faradaic efficiency (%)					CO ₂ total
		HCOOH	CO	CH ₄	H ₂	Total	
10	0.77	5.5	0.7	1.0	64.3	71.5	7.2
0	1.0	8.0	n.d.	0.9	73.0	81.9	8.9
-5	0.53	9.5	3.0	0.8	41.7	55.0	13.3
-15	0.28	8.0	n.d.	0.7	39.4	48.1	8.7

Potential : -2.0 V vs. Ag Q.R.E.

n.d. = not detected

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

3-3 ユウロピウム酸化物を担持した電極による炭酸ガスの電気化学的還元

次に、担持する希土類金属酸化物として原子番号 63 のユウロピウムの酸化物を用いた場合の炭酸ガスの電気化学的還元について検討を行った。実験条件を Table 3-3 に示す。

Table 3-3. Experimental conditions.

Electrochemical reduction cell	H-type cell (70 mL × 2)
Working electrode	Ni foil(30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.9%) [Metal oxide modified : Eu oxide]
Counter electrode	Pt foil (30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.98%)
Reference electrode	Ag quasi reference electrode (15 cm, 99.99%)
Electrolyte	
Catholyte	80 mM LiOH in methanol
Anolyte	300 mM KOH in methanol
Carbon dioxide	99.999% purity
Total charge passed	50 C
Potential	-1.9 ~ -2.6 V vs. Ag Q.R.E.
Temperature	-15 ~ 10±0.5°C
Product analysis	GC with TCD and FID HPLC with UV detector

3-3-1 電位の影響

炭酸ガスの電気化学的還元において、電位を-1.9~-2.6 V の範囲で変化させたときの還元生成物の電流効率への電位の影響を調べた。その結果を Fig. 3-3-1, Table 3-3-1 に示す。このときの温度条件は 0°C で電解を行った。

Fig. 3-3-1, Table 3-3-1 より、炭酸ガスの還元生成物としてギ酸、一酸化炭素、メタンが得られた。これらの還元生成物の中でギ酸の電流効率が最も高く、電位を貴側にするると増加する傾向が見られ、-1.9 V において最大で 9.1% であった。一酸化炭素は-2.0~-2.6 V の範囲ではほぼ横ばいであり、-1.9 V のときにやや増加して最大 0.7% であった。メタンは電位を卑側にするにつれ減少し、-2.2 V より卑側では検出されなかった。また、水素の電流効率は電位が貴側になるにつれて抑制される傾向が見られた。炭酸ガスの総還元効率は-1.9 V で最大 10.1% となったが、-1.9 V の電流効率の増加率に比べて-2.0 V の増加幅の方が大きいこと、更に-1.9 V の場合は-2.0 V に比べて電流密度が低いために電極反応速度が遅くなり実験上望ましくないため、その点を考慮した上で最適電位を-2.0 V とした。

3-3-2 温度の影響

炭酸ガスの電気化学的還元において、温度を $-15\sim 10^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させたときの還元生成物の電流効率への温度の影響を調べた。その結果を Fig. 3-3-2, Table 3-3-2 に示す。前述の結果より、印加電位は実験上最適と考えられる -2.0 V に設定して電解を行った。

Fig. 3-3-2, Table 3-3-2 より、炭酸ガスの還元生成物としてギ酸、一酸化炭素、メタンが得られた。温度が 0°C のときにギ酸の電流効率が最大 8.1% となり、炭酸ガスの総還元効率も 8.6% となった。一酸化炭素の電流効率は温度が -5°C のときに最大となり 0.7% であった。メタンの電流効率は温度を変化させても大きな変化は見られず、温度範囲全体を通じて 0.2% であった。水素発生は温度が高くなるにつれて増加する傾向が見られ温度が 10°C のときに 92.9% となり、それと相反して炭酸ガスの総還元効率は減少した。

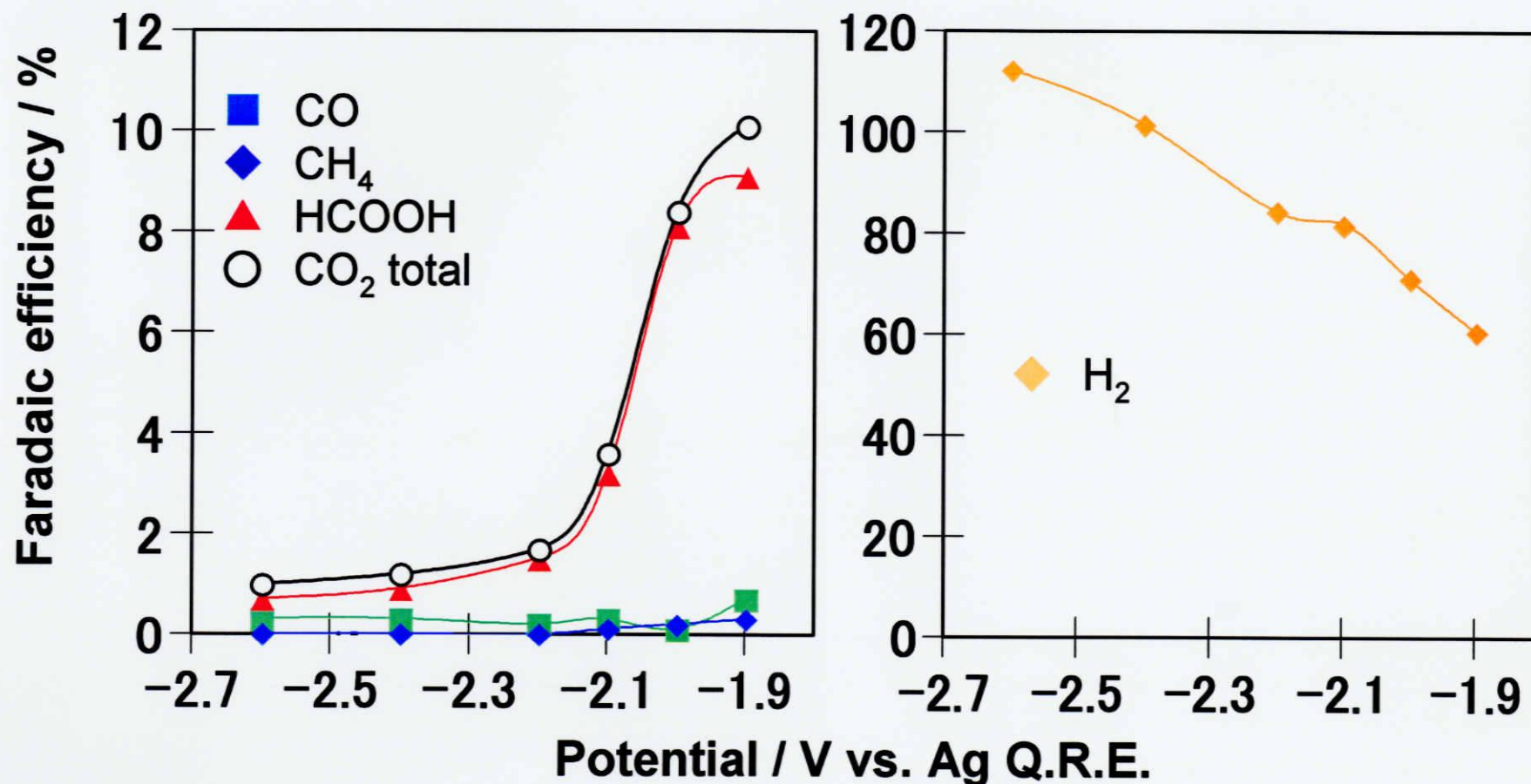


Fig. 3-3-1. Effect of potential for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Eu oxide-modified Ni electrode in methanol.

Temperature : 0 °C.

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

Table 3-3-1. Effect of potential for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Eu oxide-modified Ni electrode in methanol.

Potential (V vs.Ag Q.R.E.)	Current density (mA/cm ²)	Faradaic efficiency (%)					
		HCOOH	CO	CH ₄	H ₂	Total	CO ₂ total
-1.9	0.37	9.1	0.7	0.3	60.6	70.7	10.1
-2.0	0.70	8.1	0.3	0.2	62.9	71.5	8.6
-2.1	0.78	3.2	0.3	0.1	81.6	85.2	3.6
-2.2	1.4	1.5	0.2	n.d.	84.3	86.0	1.7
-2.4	2.4	0.9	0.3	n.d.	101.5	102.7	1.2
-2.6	4.6	0.7	0.3	n.d.	112.2	113.2	1.0

Temperature : 0 °C

n.d. = not detected

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

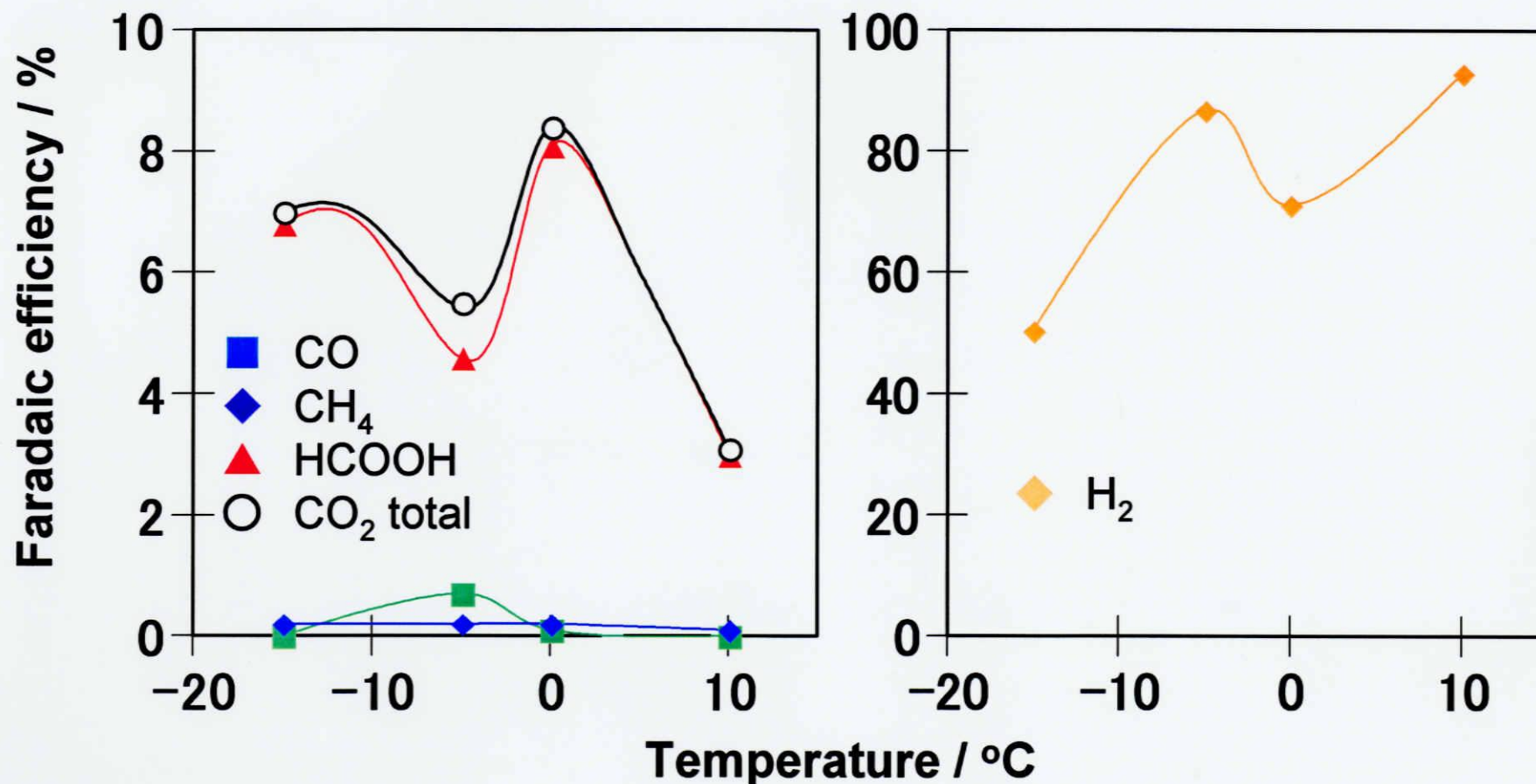


Fig. 3-3-2. Effect of temperature for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Eu oxide-modified Ni electrode in methanol.

Potential : -2.0 V vs. Ag Q.R.E.

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

Table 3-3-2. Effect of temperature for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Eu oxide-modified Ni electrode in methanol.

Temperature (°C)	Current density (mA/cm ²)	Faradaic efficiency (%)					CO ₂ total
		HCOOH	CO	CH ₄	H ₂	Total	
10	1.0	3.0	n.d.	0.2	92.9	96.1	3.2
0	0.70	8.1	0.3	0.2	62.9	71.5	8.6
-5	0.86	4.6	0.7	0.2	86.8	92.3	5.5
-15	0.26	6.8	n.d.	0.2	50.3	57.3	7.0

Potential : -2.0 V vs. Ag Q.R.E.

n.d. = not detected

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

3-4 ルテチウム酸化物を担持した電極による炭酸ガスの電気化学的還元

次に、担持する希土類金属酸化物として原子番号 71 のルテチウムの酸化物を用いた場合の炭酸ガスの電気化学的還元について検討を行った。実験条件を Table 3-4 に示す。

Table 3-4. Experimental conditions.

Electrochemical reduction cell	H-type cell (70 mL × 2)
Working electrode	Ni foil(30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.9%) [Metal oxide modified : Lu oxide]
Counter electrode	Pt foil (30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.98%)
Reference electrode	Ag quasi reference electrode (15 cm, 99.99%)
Electrolyte	
Catholyte	80 mM LiOH in methanol
Anolyte	300 mM KOH in methanol
Carbon dioxide	99.999% purity
Total charge passed	50 C
Potential	-1.9 ~ -2.6 V vs. Ag Q.R.E.
Temperature	-15 ~ 10±0.5°C
Product analysis	GC with TCD and FID HPLC with UV detector

3-4-1 電位の影響

炭酸ガスの電気化学的還元において、電位を-1.9~-2.6 V の範囲で変化させたときの還元生成物の電流効率への電位の影響を調べた。その結果を Fig. 3-4-1, Table 3-4-1 に示す。このときの温度条件は 0°C で電解を行った。

Fig. 3-4-1, Table 3-4-1 より、炭酸ガスの還元生成物としてギ酸、一酸化炭素、メタンが得られた。これらの還元生成物の中でギ酸の電流効率が最も高く、電位を貴側にすると増加する傾向が見られ、-2.0 V において最大で 9.2% であった。一酸化炭素は-2.2 V において最大 1.2% であり、-1.9 V で減少する傾向が見られた。メタンは-2.1 V で最大 2.2% となったがそれ以外ではほぼ横ばいとなった。また、水素の電流効率は電位が卑側になるにつれ増加する傾向が見られた。炭酸ガスの総還元効率は-2.0 V で最大 11.2% となり、ギ酸の電流効率及び電流密度が高い点を考慮した上で最適電位を-2.0 V とした。

3-4-2 温度の影響

炭酸ガスの電気化学的還元において、温度を $-15\sim 10^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させたときの還元生成物の電流効率への温度の影響を調べた。その結果を Fig. 3-4-2, Table 3-4-2 に示す。前述の結果より、印加電位は実験上最適と考えられる -2.0 V に設定して電解を行った。

Fig. 3-4-2, Table 3-4-2 より、炭酸ガスの還元生成物としてギ酸、一酸化炭素、メタンが得られた。ギ酸の電流効率は -5°C より低温側ではほぼ一定となり、 -15°C において最大 11.8% となった。一酸化炭素の電流効率は温度が -5°C のときに最大となり 6.3% であり、炭酸ガスの総還元効率も最大の 18.8% となった。メタンの電流効率は温度が 0°C のときに 1.2% となり、 10°C のときにやや減少傾向を示した。水素発生は低温側になるにつれて抑制される傾向が見られた。

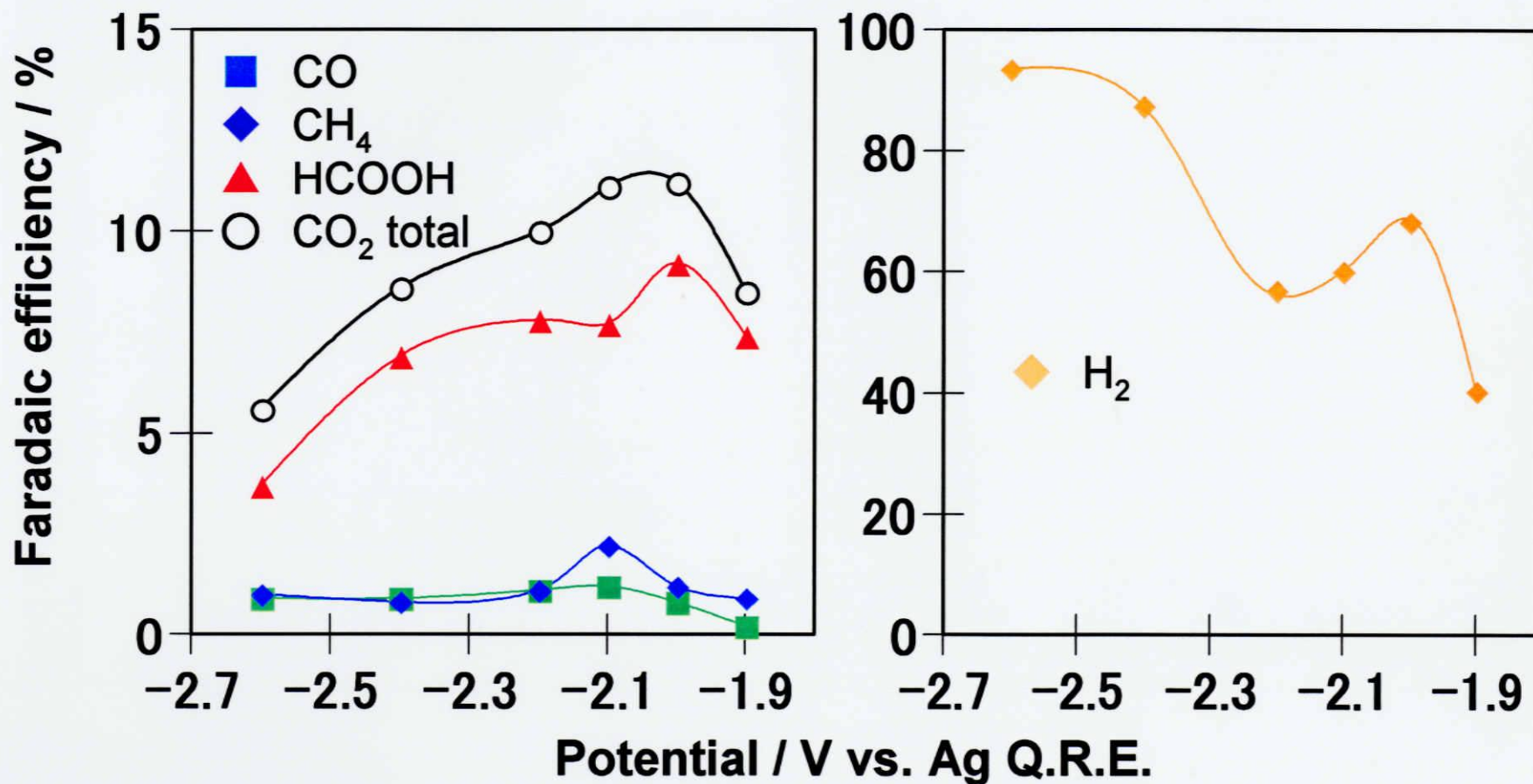


Fig. 3-4-1. Effect of potential for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Lu oxide-modified Ni electrode in methanol.

Temperature : 0 °C.

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

Table 3-4-1. Effect of potential for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Lu oxide-modified Ni electrode in methanol.

Potential (V vs.Ag Q.R.E.)	Current density (mA/cm ²)	Faradaic efficiency (%)					
		HCOOH	CO	CH ₄	H ₂	Total	CO ₂ total
-1.9	0.33	7.4	0.2	0.9	40.4	48.9	8.5
-2.0	0.74	9.2	0.8	1.2	68.3	79.5	11.2
-2.1	0.66	7.7	1.2	2.2	60.1	71.2	11.1
-2.2	0.90	7.8	1.1	1.1	57.0	67.0	10.0
-2.4	1.6	6.9	0.9	0.8	87.4	96.0	8.6
-2.6	3.8	3.7	0.9	1.0	93.5	99.1	5.6

Temperature : 0 °C

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

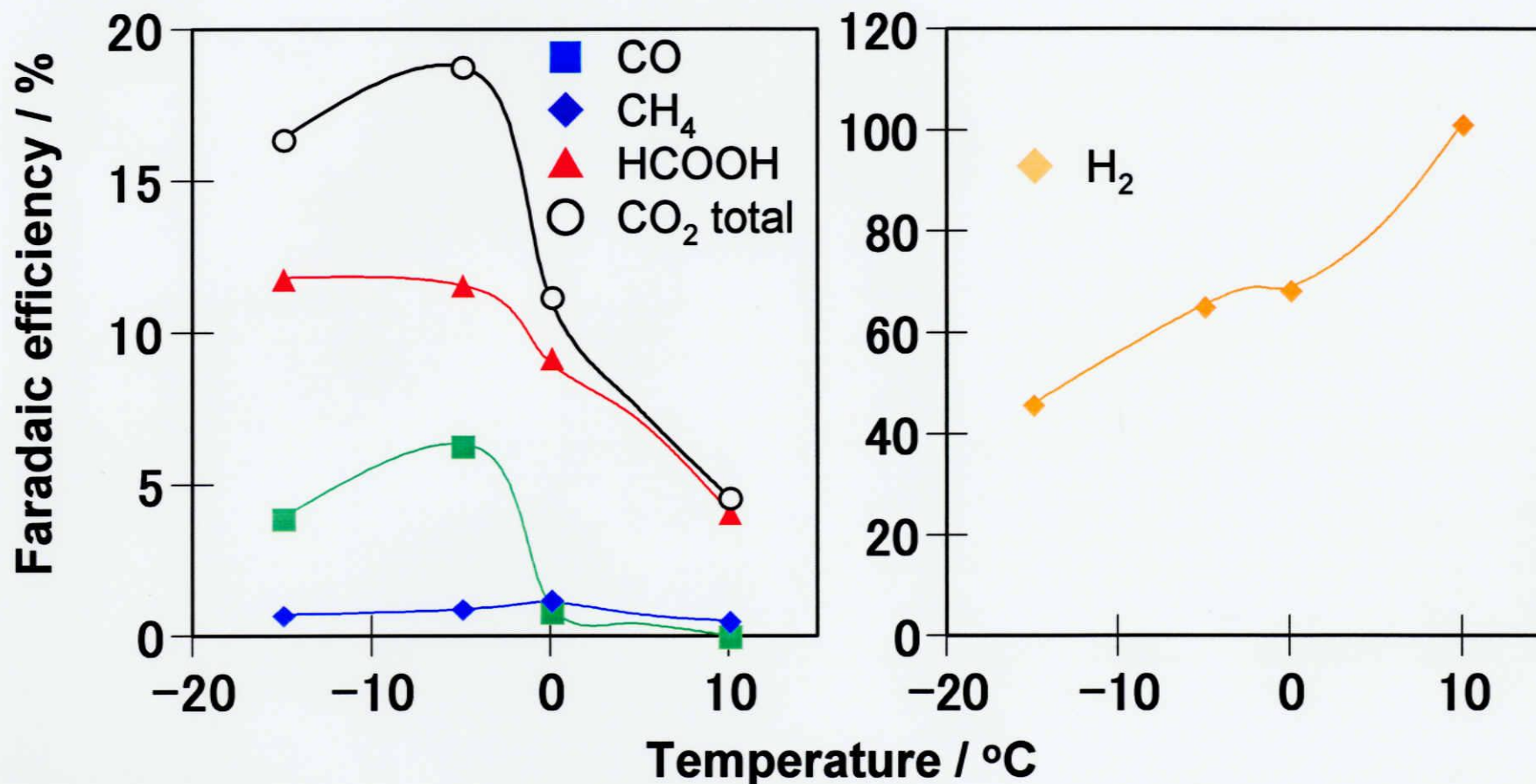


Fig. 3-4-2. Effect of temperature for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Lu oxide-modified Ni electrode in methanol.

Potential : -2.0 V vs. Ag Q.R.E.

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

Table 3-4-2. Effect of temperature for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Lu oxide-modified Ni electrode in methanol.

Temperature (°C)	Current density (mA/cm ²)	Faradaic efficiency (%)					CO ₂ total
		HCOOH	CO	CH ₄	H ₂	Total	
10	1.7	4.1	n.d.	0.5	101.1	105.7	4.6
0	0.74	9.2	0.8	1.2	68.3	79.5	11.2
-5	0.54	11.6	6.3	0.9	65.1	83.9	18.8
-15	0.32	11.8	3.9	0.7	45.8	62.2	16.4

Potential : -2.0 V vs. Ag Q.R.E.

n.d. = not detected

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

3-5 ジスプロシウム酸化物を担持した電極による炭酸ガスの電気化学的還元

最後に、担持する希土類金属酸化物として、ユウロピウムとルテチウムの間にある原子番号 66 のジスプロシウムの酸化物を用いた場合の炭酸ガスの電気化学的還元について検討を行った。実験条件を Table 3-5 に示す。

Table 3-5. Experimental conditions.

Electrochemical reduction cell	H-type cell (70 mL × 2)
Working electrode	Ni foil(30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.9%) [Metal oxide modified : Dy oxide]
Counter electrode	Pt foil (30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.98%)
Reference electrode	Ag quasi reference electrode (15 cm, 99.99%)
Electrolyte	
Catholyte	80 mM LiOH in methanol
Anolyte	300 mM KOH in methanol
Carbon dioxide	99.999% purity
Total charge passed	50 C
Potential	-1.9 ~ -2.6 V vs. Ag Q.R.E.
Temperature	-15 ~ 10±0.5°C
Product analysis	GC with TCD and FID HPLC with UV detector

3-5-1 電位の影響

炭酸ガスの電気化学的還元において、電位を-1.9~-2.6 V の範囲で変化させたときの還元生成物の電流効率への電位の影響を調べた。その結果を Fig. 3-5-1, Table 3-5-1 に示す。このときの温度条件は 0°C で電解を行った。

Fig. 3-5-1, Table 3-5-1 より、炭酸ガスの還元生成物としてギ酸、一酸化炭素、メタンが得られた。これらの還元生成物の中でギ酸の電流効率が最も高く、電位を貴側にすると増加する傾向が見られ、-1.9 V において最大で 16.3% であった。一酸化炭素も同様の傾向が見られ、-2.0 V において最大 5.1% となった。メタンについても同様であり -1.9 V で最大 1.0% であった。また、水素の電流効率は電位が卑側になるにつれ増加する傾向が見られた。炭酸ガスの総還元効率は電位が貴側になるにつれ増加を示し、-2.0 V より貴側でほぼ横ばいとなり、-1.9 V で 21.4% と今までの電極の中で最大の値を示した。しかし -1.9 V の場合では -2.0 V に比べて電流密度が低いために電極反応速度が遅くなり実験上望ましくない、よってその点を考慮した上で最適電位を -2.0 V とした。

3-5-2 温度の影響

炭酸ガスの電気化学的還元において、温度を $-15\sim 10^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させたときの還元生成物の電流効率への温度の影響を調べた。その結果を Fig. 3-5-2, Table 3-5-2 に示す。前述の結果より、印加電位は実験上最適と考えられる -2.0 V に設定して電解を行った。

Fig. 3-5-2, Table 3-5-2 より、炭酸ガスの還元生成物としてギ酸、一酸化炭素、メタンが得られた。ギ酸の電流効率は -5°C において最大 16.9% となり、これまでの条件の中で最大の効率を示した。一酸化炭素の電流効率は温度が 0°C のときに最大で 5.1% であった。メタンの電流効率は温度が -5°C のときに 1.1% となり、 -15°C のときに減少傾向を示した。水素発生は低温側になるにつれて抑制される傾向が見られた。

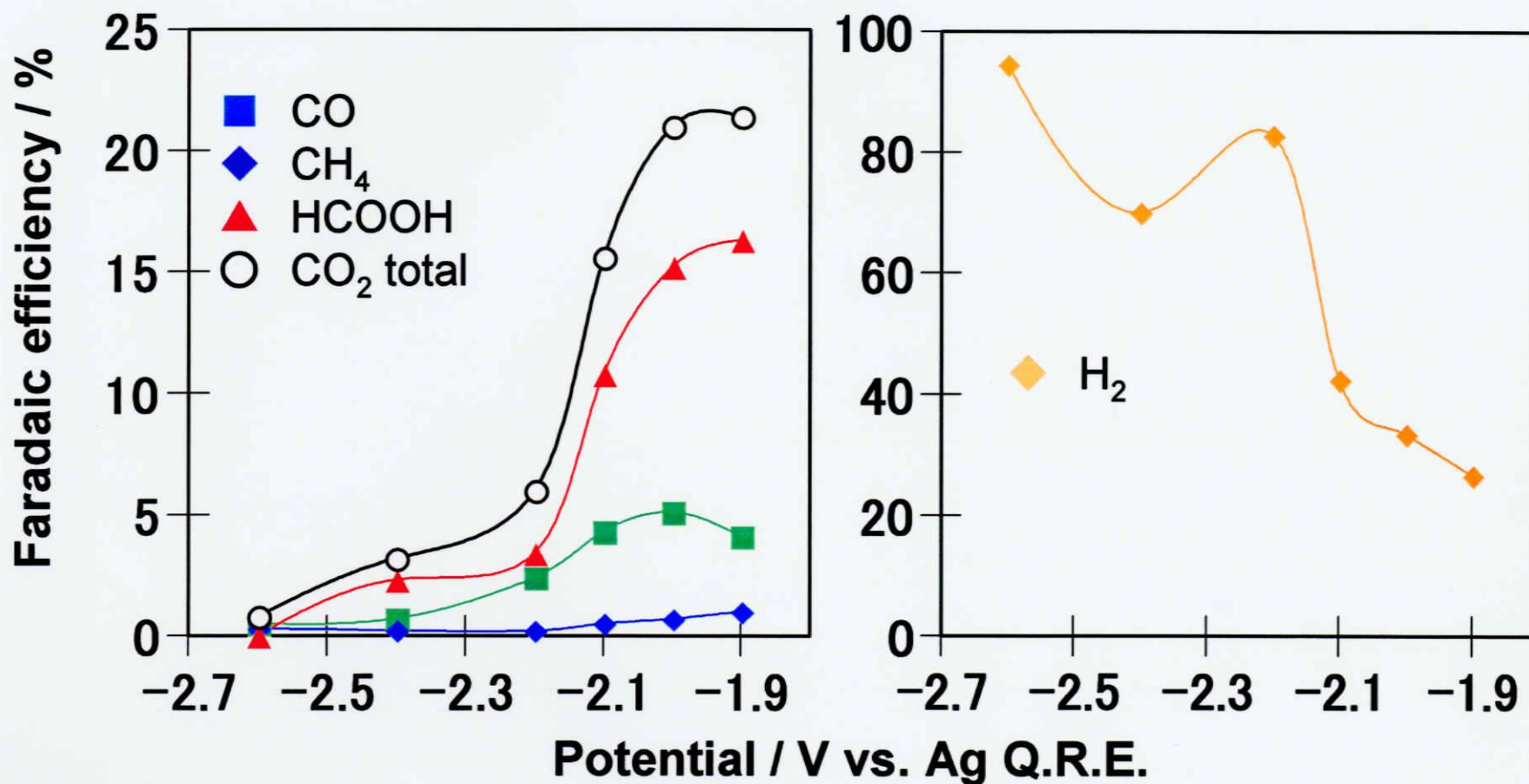


Fig. 3-5-1. Effect of potential for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Dy oxide-modified Ni electrode in methanol.

Temperature : 0 °C.

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

Table 3-5-1. Effect of potential for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Dy oxide-modified Ni electrode in methanol.

Potential (V vs.Ag Q.R.E.)	Current density (mA/cm ²)	Faradaic efficiency (%)					
		HCOOH	CO	CH ₄	H ₂	Total	CO ₂ total
-1.9	0.14	16.3	4.1	1.0	26.6	48.0	21.4
-2.0	0.20	15.2	5.1	0.7	33.4	54.4	21.0
-2.1	0.33	10.8	4.3	0.5	42.4	58.0	15.6
-2.2	1.3	3.4	2.4	0.2	82.8	88.8	6.0
-2.4	1.7	2.3	0.7	0.2	70.0	73.2	3.2
-2.6	4.3	1.4	0.5	0.3	93.3	95.5	2.2

Temperature : 0 °C

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

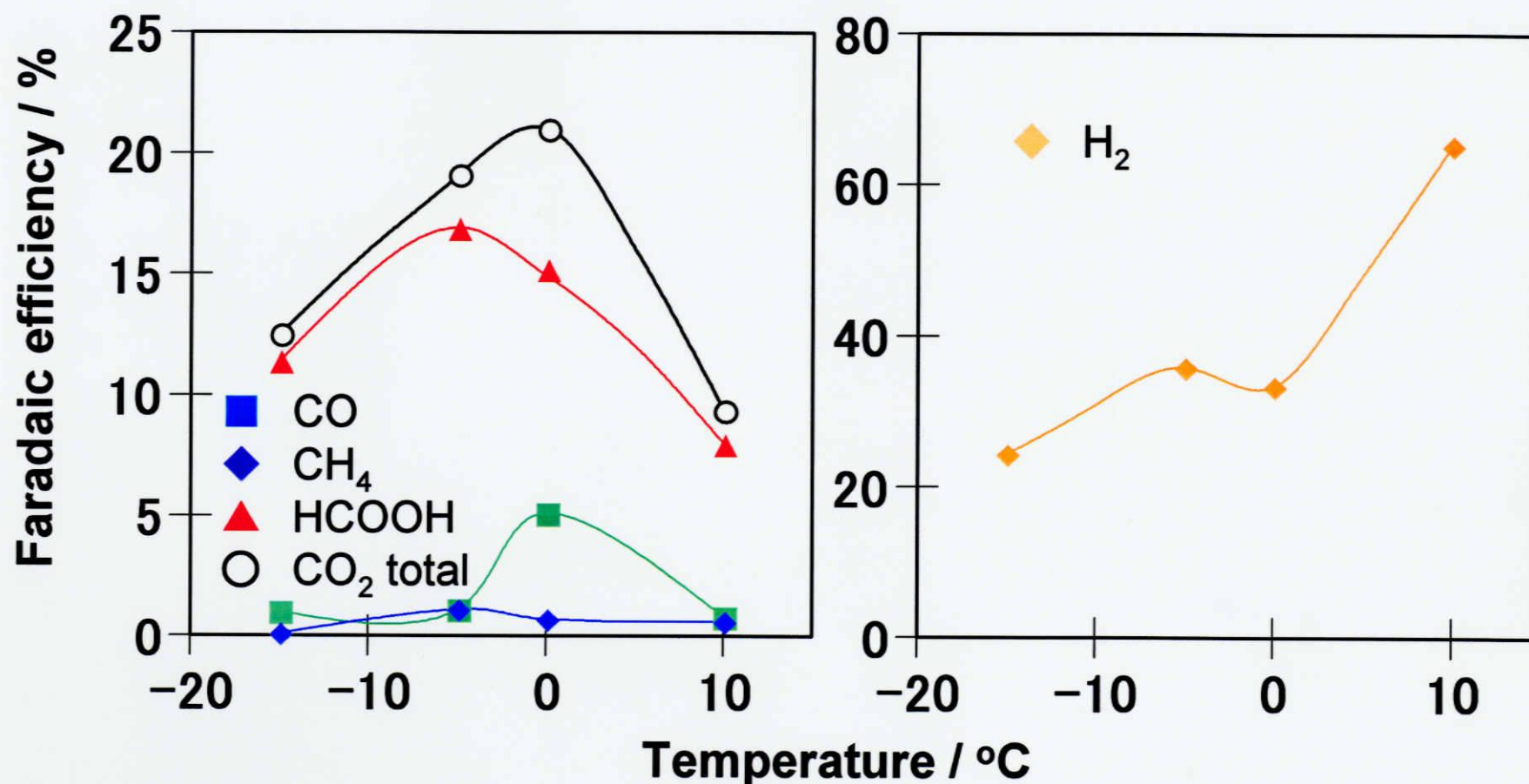


Fig. 3-5-2. Effect of temperature for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Dy oxide-modified Ni electrode in methanol.

Potential : -2.0 V vs. Ag Q.R.E.

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

Table 3-5-2. Effect of temperature for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Dy oxide-modified Ni electrode in methanol.

Temperature (°C)	Current density (mA/cm ²)	Faradaic efficiency (%)					CO ₂ total
		HCOOH	CO	CH ₄	H ₂	Total	
10	0.53	8.0	0.8	0.6	65.3	74.7	9.4
0	0.31	15.2	5.1	0.7	33.4	54.4	21.0
-5	0.26	16.9	1.1	1.1	35.9	55.0	19.1
-15	0.16	11.4	1.0	0.1	24.4	36.9	12.5

Potential : -2.0 V vs. Ag Q.R.E.

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

3-6 考察

電極表面上への希土類金属酸化物の担持による還元生成物への影響について検討する。

ニッケル、ジスプロシウム単体金属電極及び本研究におけるランタン、ユウロピウム、ルテチウム、ジスプロシウム酸化物を担持したニッケル電極を用いた炭酸ガスの電気化学的還元の結果を Table 3-6-1 にまとめた。ニッケル及びジスプロシウム単体金属電極では水素発生が主反応であり、炭酸ガスの還元反応は 2~3% 程度とほとんど示さないが、ニッケル上に希土類金属酸化物を担持することにより炭酸ガスの還元作用、特にギ酸への還元作用が向上するという各々の単体の金属電極で炭酸ガスの電気化学的還元を行った場合とは異なる挙動を示した。

また、Fig. 3-6-1 に一例としてジスプロシウム単体金属及びジスプロシウム酸化物を担持したニッケル電極の 2 種類の電極について、通電電気量 10 C ごとの平均電流密度の推移を示した。通常炭酸ガスの電気化学的還元において、通電電気量・電解時間の増加に伴い電極表面に電極活性を失活させる作用を持つ触媒毒の堆積により電流密度は次第に減少していく。これまでも水溶液系において、中間体種の CO⁴⁾、吸着有機物中間体³¹⁾などが触媒毒として作用するものとして報告されている。本研究においてもジスプロシウム単体金属を電極として用いた場合、Fig. 3-6-1(b) に示すように、通電電気量の増加に付随して平均電流密度の低下が起こっており、炭酸ガスの還元反応の進行とともに電極表面に触媒毒が堆積したため、電極活性の失活が起こったものと考えられる。しかし、本研究におけるジスプロシウム酸化物を担持したニッケル電極を用いた場合、Fig. 3-6-1(a) に示すように、通電電気量の増加とともに平均電流密度が向上する傾向が見られた。また、他の条件で修飾した電極による炭酸ガスの電気化学的還元についても、程度の差は存在するがほとんどの電極において平均電流密度が向上及び維持される傾向が見られた。金属電極、特に還元反応が生じるカソードに用いる電極は、その表面状態により生成物の分布に大きく影響するということが報告されている^{32,33)}。この場合においても電極表面状態の影響が作用したものと推測される。つまり、希土類金属酸化物をニッケル電極表面に担持することにより、その電極表面状態及び組成が触媒毒の堆積を抑制し、還元反応速度を促進させる状態に変化したという可能性が考えられる。Fig. 3-6-2 に一例としてランタン酸化物を表面に担持した電極の電解還元前及び電解還元後の電極表面を観察した SEM 画像を示す。SEM 画像からは電解還元前及び電解還元後において、電極表面に大きな変化は見られず、電解中においても電極表面状態は維持されているものと思われる。現在、酸化物状態での担持による還元生成物の効率向上及び電流密度の劣化抑制についての詳しいメカニズム等は解明されておらず、今後詳しい検討が必要である。また、Fig. 3-6-3 に本研究に用いた希土類金属酸化物を担持した電極表面の様子を観察した SEM 画像の一覧を示す。

本実験から考えられる還元系のメカニズムを Fig. 3-6-4 に示す。電極表面に希土類金属酸化物を担持することで炭酸ガスの還元作用、特にギ酸への還元作用が向上した。これは Fig. 3-6-4 に示すように、溶媒中に存在する炭酸ガスが物質輸送により電極近傍の電気二重層付近及び内部へと輸送され、電極表面へ吸着され、電極表面に担持された希土類金属酸化物上で電子授受反応が起こり、炭酸ガスが還元され、その後還元生成物が電極表面から脱着し、更なる還元反応が継続

するという一連のプロセスが電解中に起こっているものと考えられる。

予想される炭酸ガスからの反応経路を Fig. 3-6-5 に示す。ギ酸の生成が特に見られたため、反応経路は $\text{CO}_2^{\cdot-}$ を経由して還元反応が進行したものと考えられる。炭酸ガスが電気化学的に還元されるとき、まず、 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ が生成する。この $\text{CO}_2^{\cdot-}$ の電極への吸着の様子の違いにより、Fig. 3-6-6 に示すように(A)CO 生成及び(B) HCOO^- 生成の 2 種類に分かれる¹⁾。まず、CO 生成は Fig. 3-6-6(A) に示すように $\text{CO}_2^{\cdot-}$ の C 原子が電極上に吸着し、その後、負電荷を帯びている O 原子が H_2O から H^+ を引き抜き、その後さらに 1 電子還元を受け、CO が生成する。このように CO 生成は電極上で反応が進行する。一方、 HCOO^- 生成は Fig. 3-6-6(B) に示すように、 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ が電極上に吸着されず、電解液中に存在し、 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ の C 原子が求核的に作用し、 H_2O から H^+ を引き抜いて HCOO^- となり、さらに 1 電子還元を受けて HCOO^- が生成される。ニッケルは $\text{CO}_2^{\cdot-}$ の電極上への吸着作用が強く、生成した CO が触媒毒として電極表面に強く吸着するために炭酸ガスの還元が阻害されて炭酸ガスの還元作用をほとんど示さないが、希土類金属酸化物を表面に担持することにより、 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ の電極上への吸着能が弱くなり、Fig. 3-6-6(B) に示すような反応を経てギ酸の生成が促進されたものと考えられる。

以上より、ニッケル及び希土類金属単体電極ではほとんど炭酸ガスの還元作用を示さなかったが、希土類金属酸化物をニッケル電極表面に担持することで炭酸ガスの還元作用、特にギ酸への還元作用が向上するという単体金属とは異なる挙動を示し、さらに通電電気量の増加に伴い生じる電極活性の低下を抑制することが出来るということがわかった。

Table 3-6-1. Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ in methanol.

Electrode	Current density (mA/cm ²)	Faradaic efficiency (%)					
		HCOOH	CO	CH ₄	H ₂	Total	CO ₂ total
Ni	8.6	2.3	tr	0.6	89.5	92.4	2.9
Dy	0.08	3.5	n.d.	tr	85.1	88.6	1.7
La-oxide/Ni	0.53	9.5	3.0	0.8	41.7	55.0	13.3
Eu-oxide/Ni	0.70	8.1	0.3	0.2	62.9	71.5	8.6
Lu-oxide/Ni	0.54	11.6	6.3	0.9	65.1	83.9	18.8
Dy-oxide/Ni	0.20	15.2	5.1	0.7	33.4	54.4	21.0

tr < 0.1, *n.d.* = not detected

CO₂ total : total Faradaic efficiencies for CO₂ reduction.

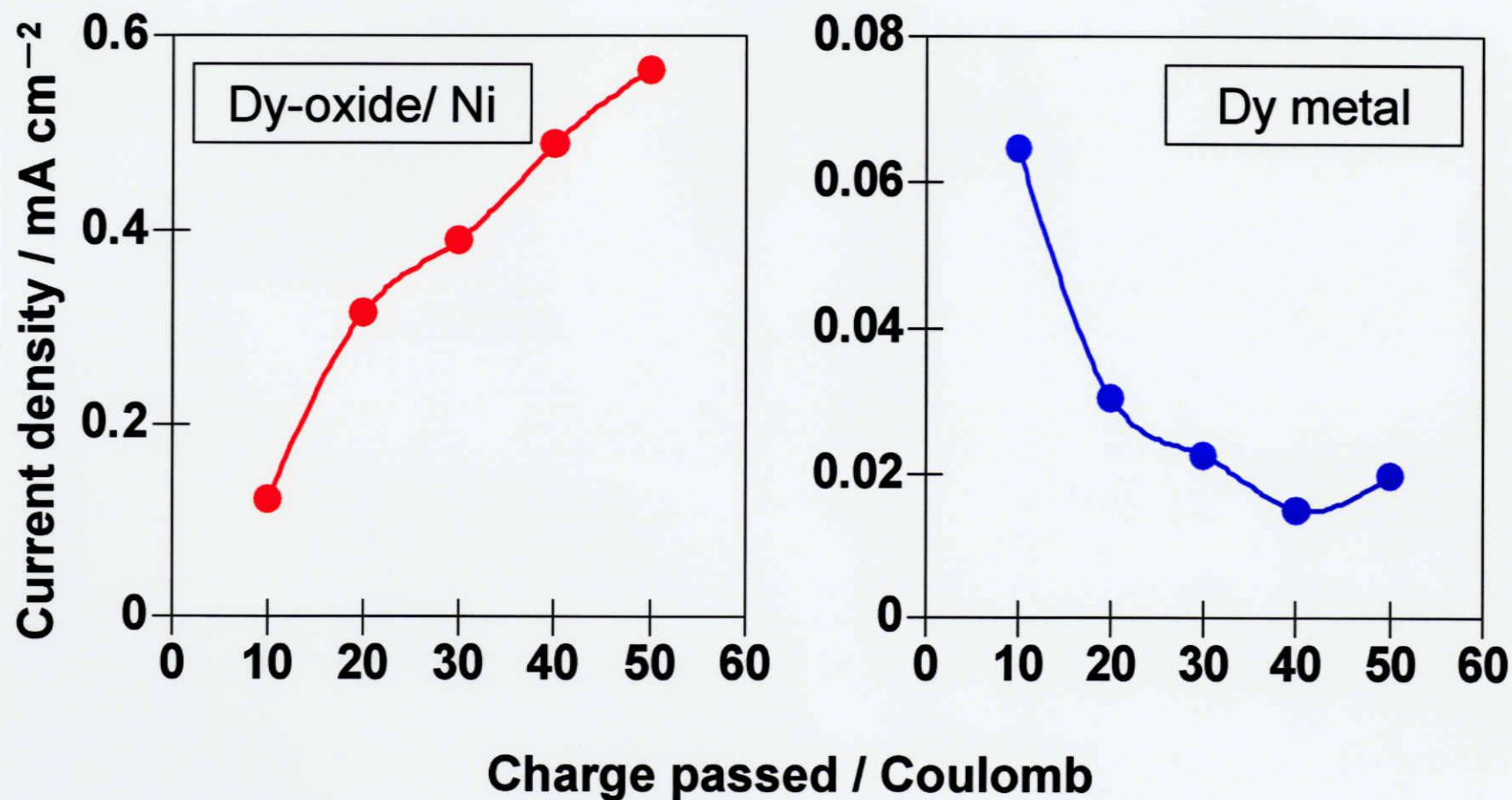


Fig. 3-6-1. Effect of charge passed on average current densities by electrochemical reduction of CO₂ at Dy oxide-modified Ni electrode and Dy electrode in methanol.

Potential : -2.0 V vs. Ag Q.R.E. , temperature : 0 °C.

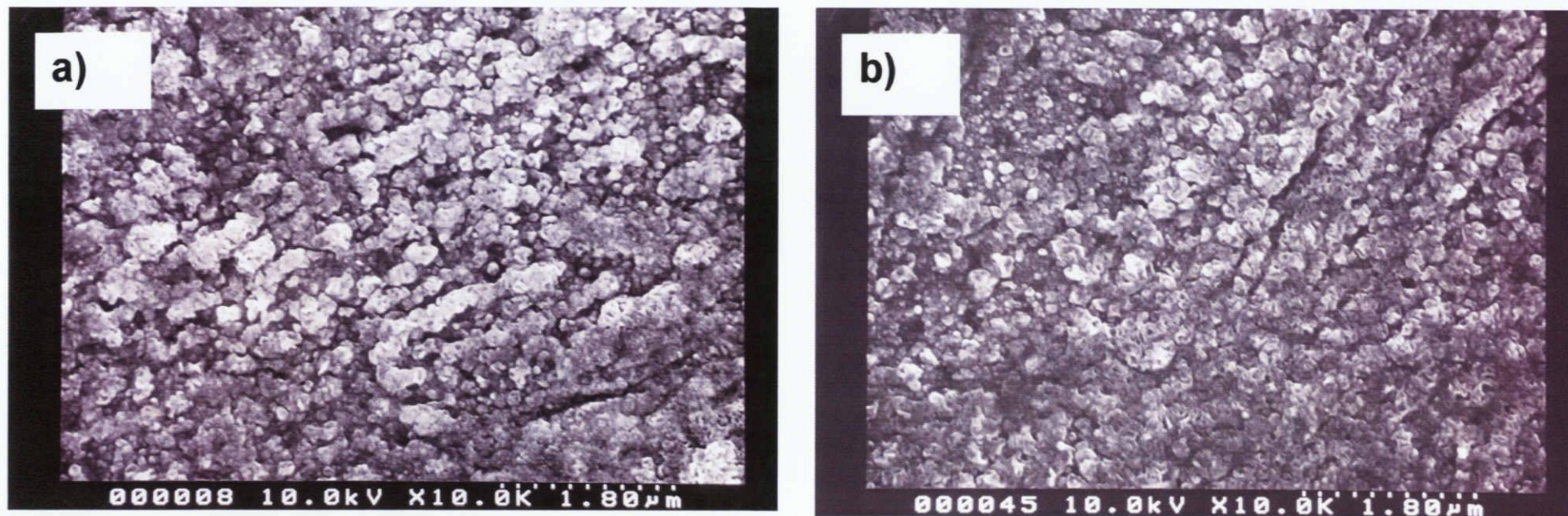


Fig. 3-6-2. SEM images of La oxide- modified Ni electrode surface.

a) before electrolysis, b) after electrolysis.

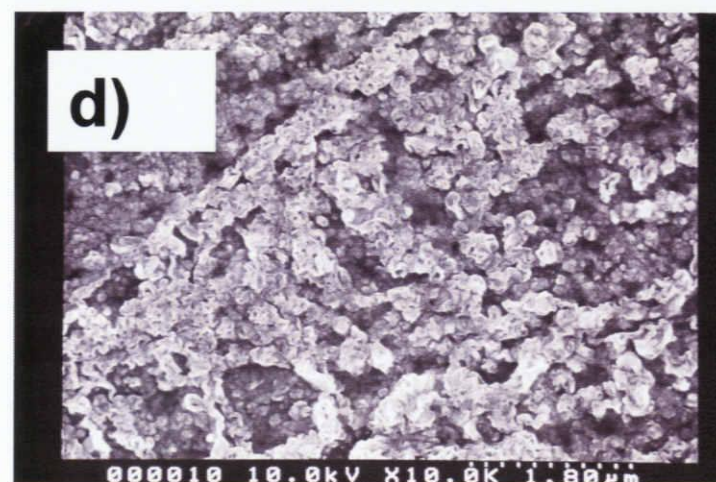
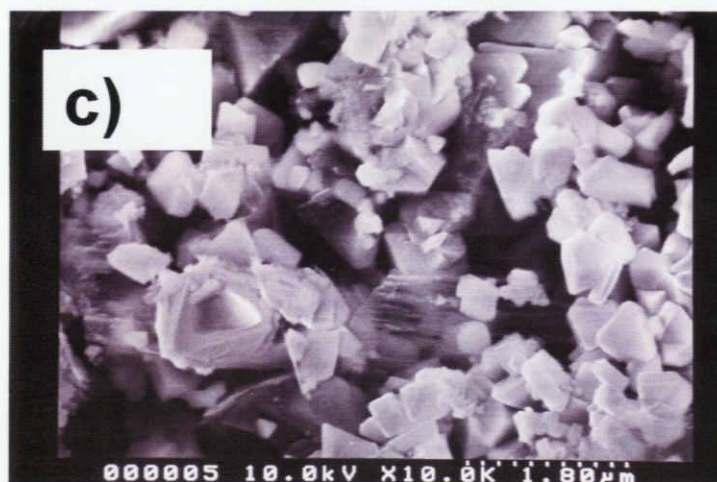
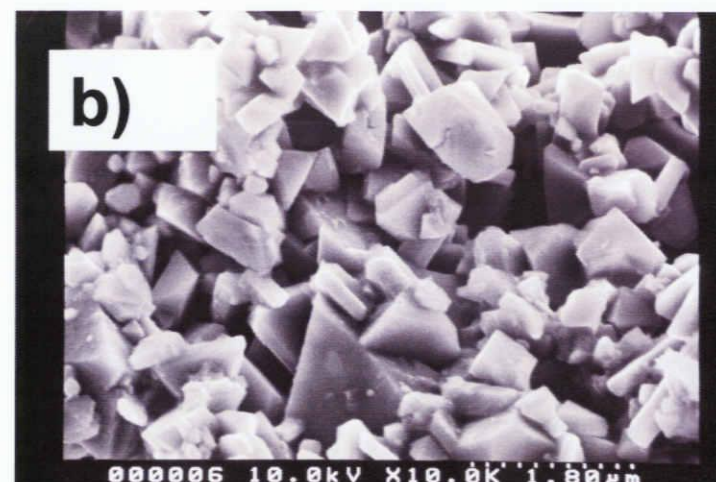
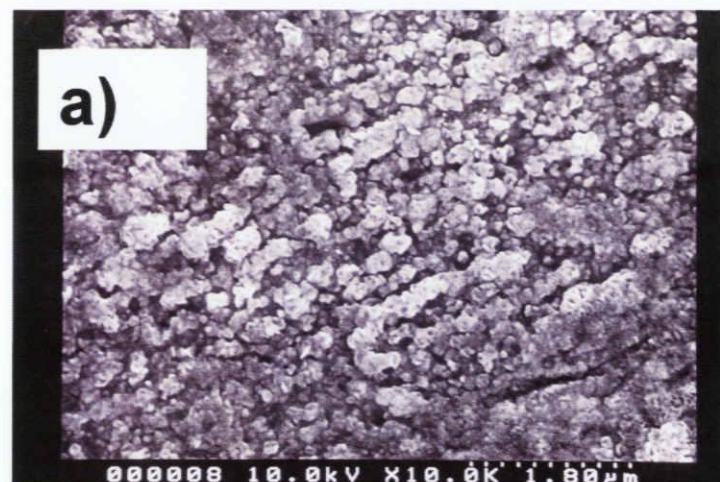


Fig. 3-6-3. SEM images of REM-modified Ni electrode surface.

a) La oxide, b) Eu oxide, c) Dy oxide, d) Lu oxide- modified.

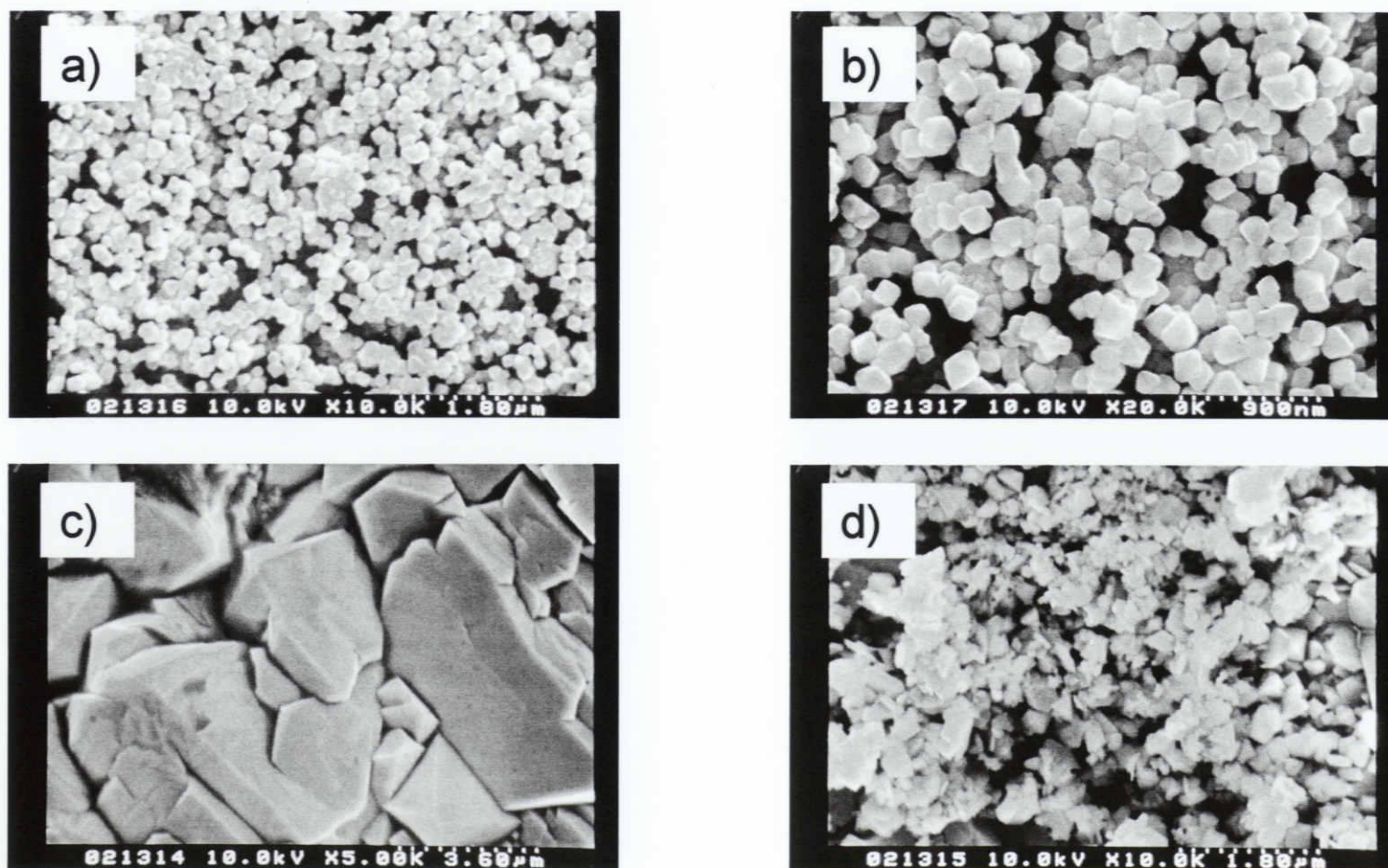


Fig. 3-6-3-2. SEM images of electrode surface.

a) Dy_2O_3 (with HNO_3 preparation) [10000x], b) Dy_2O_3 (with HNO_3 preparation) [20000x],
c) Ni (with HCl preparation) [5000x], d) Ni (with HCl preparation) [10000x]

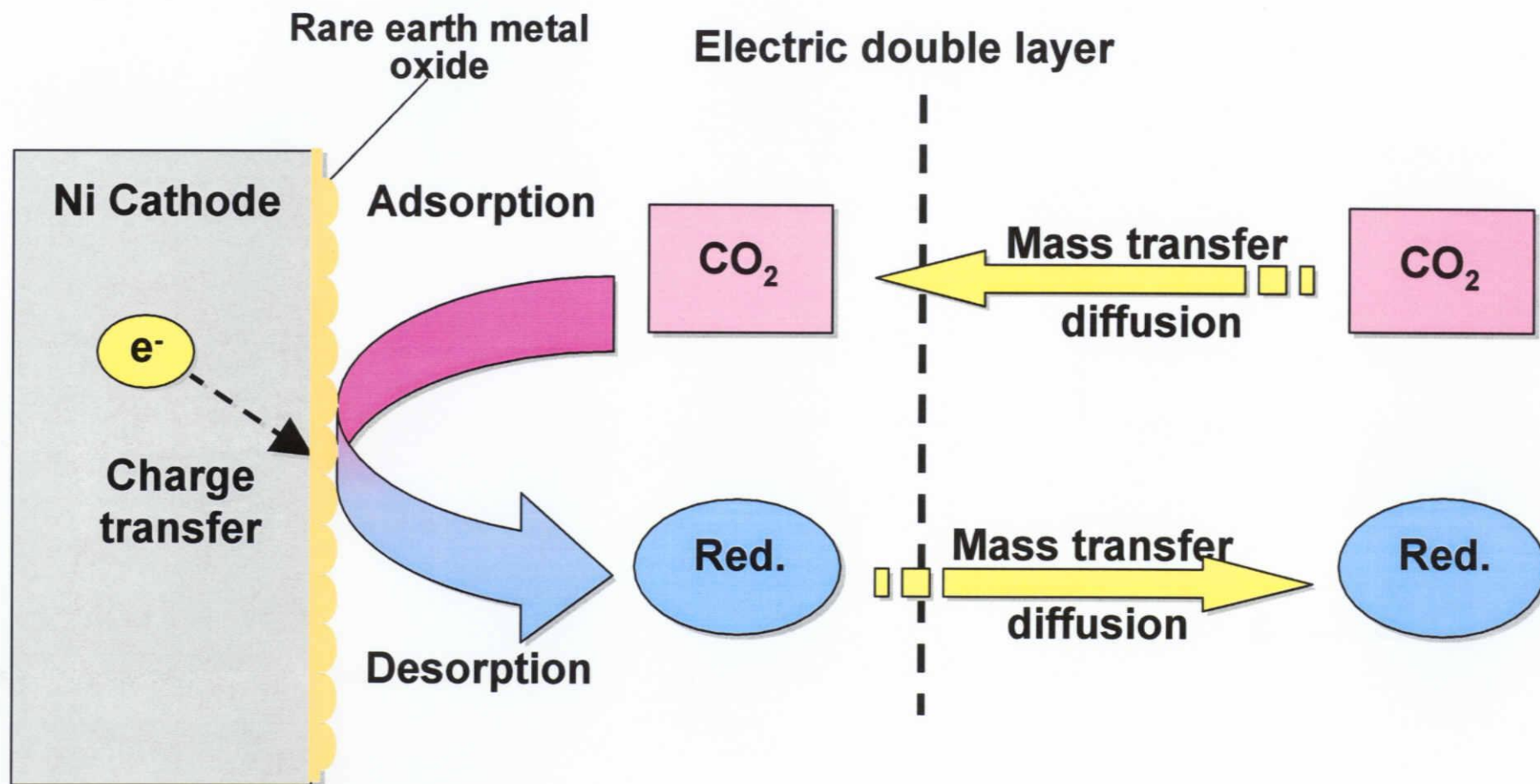


Fig. 3-6-4. Reaction mechanism of the electrochemical reduction of CO_2 on REM oxide-modified Ni electrode in methanol.

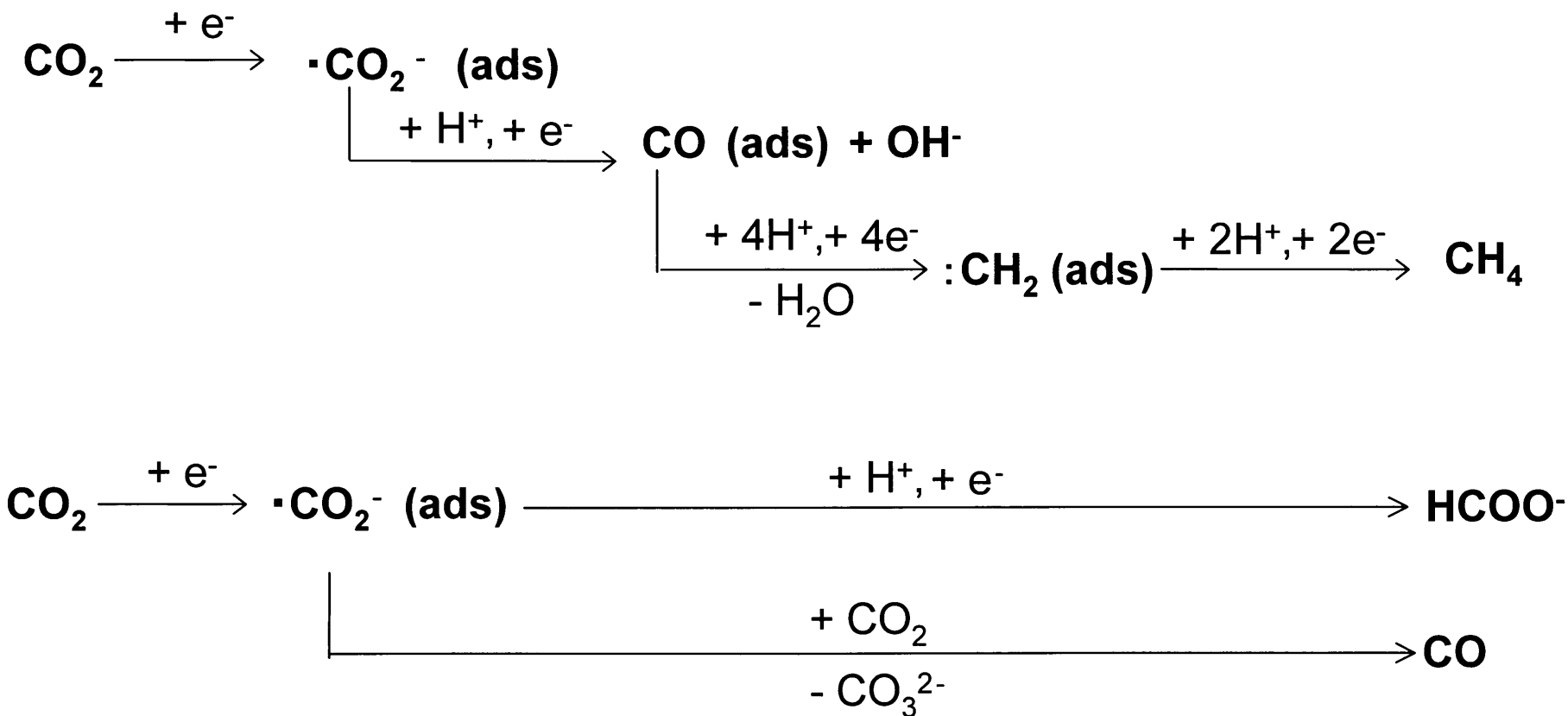


Fig. 3-6-5. Reaction mechanism of the electrochemical reduction of CO₂ on REM oxide-modified Ni electrode in methanol.

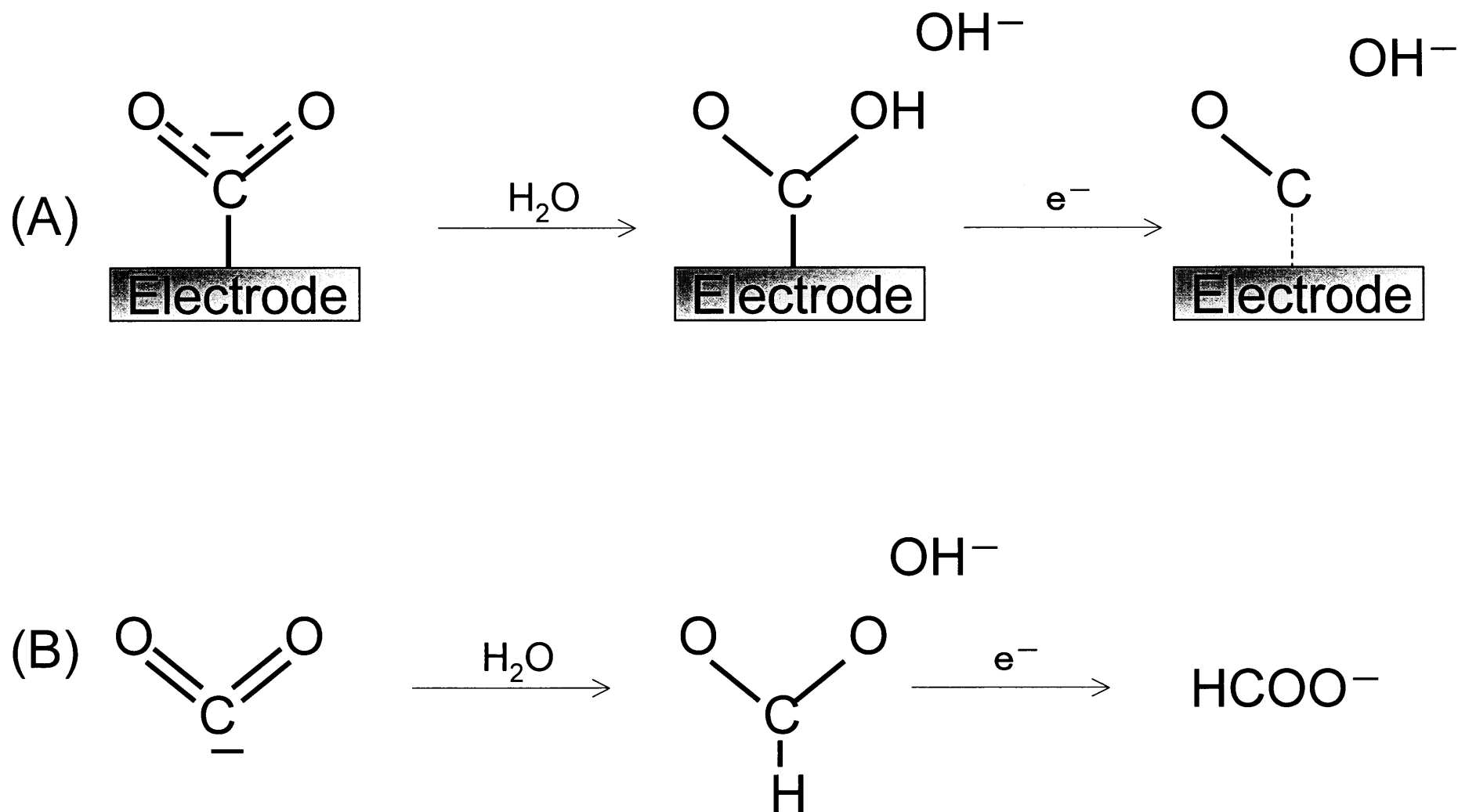


Fig. 3-6-6. Reaction model of electrochemical reduction from $\text{CO}_2^{\cdot-}$ to CO and HCOO^- on REM oxide-modified Ni electrode.

第4章 水 - メタノール溶媒における Ni - Cu 系電極による炭酸ガスの電気化学的還元

これまでの炭酸ガスの電気化学的還元において、銅金属を電極として用いることにより特異的に炭化水素を選択的、且つ高効率で生成する事が出来るということが報告されてきた^{4-6,22)}。そのため、銅電極や銅を含有する合金電極、銅粒子を懸濁した系で炭酸ガスの電気化学的還元を行った還元結果が多数報告されている²²⁻²⁵⁾。しかし、金属電極表面を銅金属で修飾した系で炭酸ガスの電気化学的還元を行った還元結果はほとんど報告がない。

一方溶媒系において、これまで研究が行われてきた水溶媒系では液間抵抗が低いために電流が流れやすく、電極反応速度は速いが、炭酸ガスの溶解度が低く、低温条件での実験において水の凝固点である 0℃以下では溶媒の凝固が起こってしまう。またメタノール溶媒系では炭酸ガスの溶解度が高く、0℃でも凝固は起こらないが、液間抵抗が高く、電気化学的還元を行う際には出力の大きなポテンシオスタットが必要となり、エネルギーコストの面で問題が出てくる。

そこで本研究では、両方の特性を考慮した水-メタノール混合溶媒系において、銅で表面を修飾したニッケル電極を用いた炭酸ガスの電気化学的還元を行い、その還元特性を評価した。

4-1 サイクリックボルタンメトリー

還元電流特性を知るため、様々な電着条件の中から一例を取り上げ、電流-電位測定を行った。Fig. 4-1-1 に二酸化炭素雰囲気下におけるサイクリックボルタモグラムを示す。測定条件、及び電極電着条件は Table 4-1-1, 4-1-2 に示した条件で行った。10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上電流が流れ始めたオンセット電位は-1.20 V であった。

オンセット電位付近では電流密度が低いために電極反応速度が非常に遅くなり、また電位が相当卑側領域では電流密度は高くなるが、二酸化炭素の拡散移動律速のため水素発生が優先となり、多くのエネルギーを必要とするため、実験条件として望ましいものとは言えない。しかし本研究では、出来る限り幅広い領域での電位による影響を検討するため、このボルタモグラムの結果より、本実験では電位範囲を-1.95~-1.60 V の範囲に設定して電解還元を行い、電極触媒特性を検討することにした。

Table 4-1-1. Experimental conditions.

Electrochemical reduction cell	H-type cell (70 mL × 2)
Working electrode	Ni wire($\phi = 1.0 \times 170$ mm, 99.9%) [Metal electrodeposition : Cu]
Counter electrode	Pt foil (30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.98%)
Reference electrode	Ag quasi reference electrode (15 cm, 99.99%)
Electrolyte	500 mM KHCO ₃ water + methanol (8:2(v/v))
Carbon dioxide	99.999% purity
Potential	0 ~ -2.0 V vs. Ag Q.R.E.
Sweep rate	10 mV / sec.
Temperature	0±0.5℃

Table 4-1-2. Experimental conditions.

Electrodeposition of Cu into the Ni surface electrode.

Cell	One compartment cell
Working electrode	Ni wire ($\phi = 1.0 \times 170$ mm, 99.9%)
Counter electrode	Pt foil (30 \times 20 mm, 0.1 mm, 99.9%)
Reference electrode	Ag / AgCl sat. KCl
Immersing solution	5% CuCl ₂ aq.
Deposition time	10 sec.
Constant current	500 mA

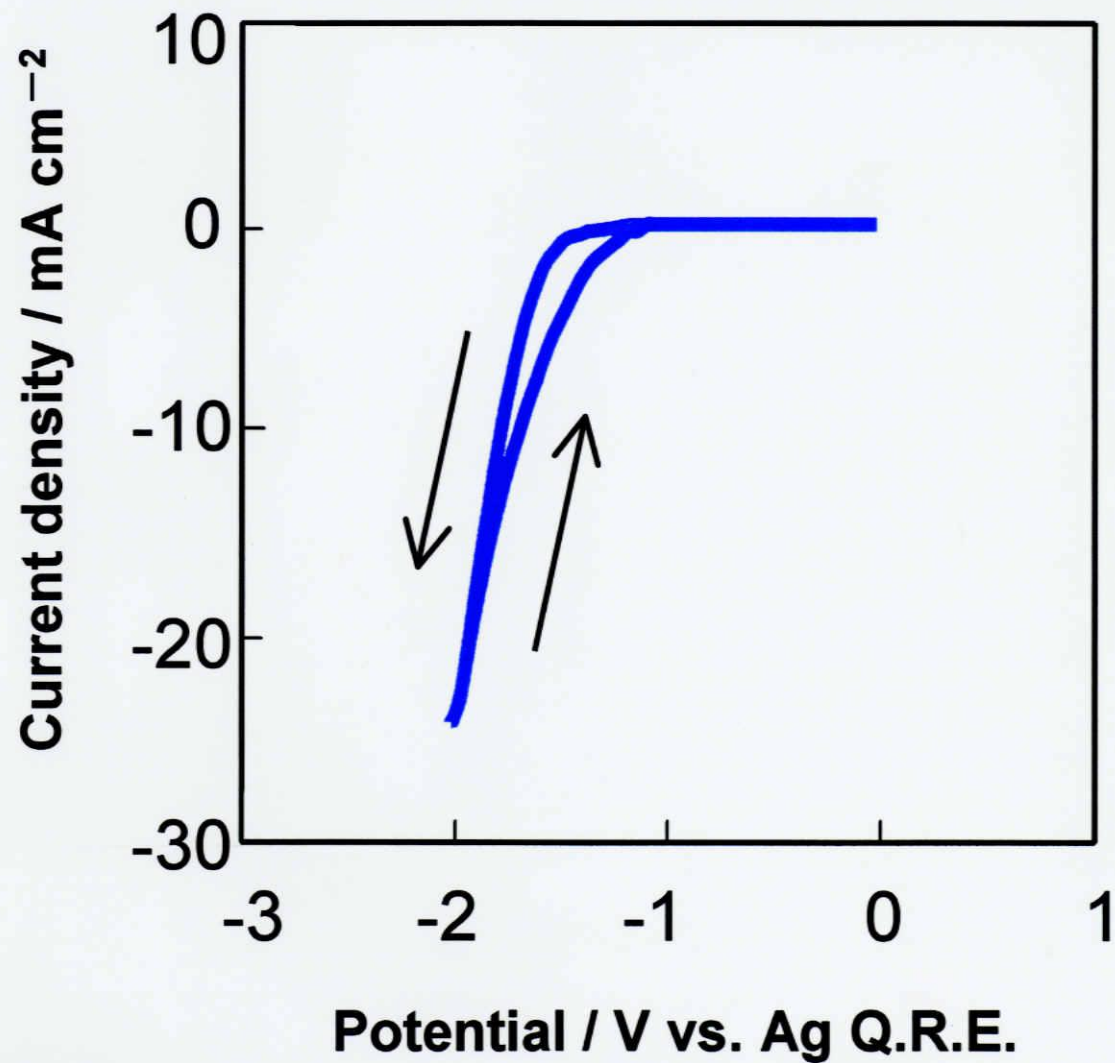


Fig. 4-1-1. Voltammograms on Copper-modified Ni electrode in CO₂-saturated water + methanol (8:2) at 0 °C.

Sweep rate : 10 mV / sec.

4-2 電着溶液濃度の影響

ここではまず、各々の電着溶液濃度によって銅電着を行ったニッケル電極を作用電極として用いた場合の、炭酸ガスの電気化学的還元における電着溶液濃度の影響について検討した。詳しい電解条件及び電着条件については Table 4-2-1, Table 4-2-2 に示す。

炭酸ガスの電気化学的還元において、電着溶液濃度を 0.1, 1, 3, 5, 20% と変えて、電着時間を 10 秒と一定にして銅電着を行ったニッケル電極を用い、炭酸ガスの電気化学的還元を行った。還元結果を Fig. 4-2-1, Table 4-2-3 に示す。ここで、それぞれの電着条件に対する電極表面上の銅の電着量を Fig. 4-2-1 上部に対応させてある。Fig. 4-2-1 に示すように、電着量がゼロのとき、メタン、エチレンなどの炭化水素類の生成は見られず、水素発生のみが主な反応であったが、ニッケル電極表面に銅を電着させることにより、炭化水素類の生成が見られ、また電着溶液濃度が 1% の場合においてメタンの電流効率が最大となり、以後電着量が増すにつれ、電流効率は減少した。エチレン、ギ酸の電流効率に関してもメタンと同様の傾向が見られ電着量が増加するにつれ電流効率は減少した。一酸化炭素の電流効率は電着濃度を変えても大きな変化は見られず、1% 以下に抑えられた。

Table 4-2-1. Experimental conditions.

Electrochemical reduction cell	H-type cell (70 mL × 2)
Working electrode	Ni wire ($\phi = 1.0 \times 170$ mm, 99.9%) [Metal electrodeposition : Cu]
Counter electrode	Pt foil (30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.98%)
Reference electrode	Ag quasi reference electrode (15 cm, 99.99%)
Electrolyte	500 mM KHCO ₃ water + methanol (8:2(v/v))
Carbon dioxide	99.999% purity
Potential	-1.80 V vs. Ag Q.R.E.
Temperature	0±0.5°C

Table 4-2-2. Experimental conditions.

Electrodeposition of Cu into the Ni surface electrode.	
Cell	One compartment cell
Working electrode	Ni wire ($\phi = 1.0 \times 170$ mm, 99.9%)
Counter electrode	Pt foil (30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.9%)
Reference electrode	Ag / AgCl sat. KCl
Immersing solution	0.1 ~ 20% CuCl ₂ aq.
Deposition time	10 sec.
Constant current	500 mA

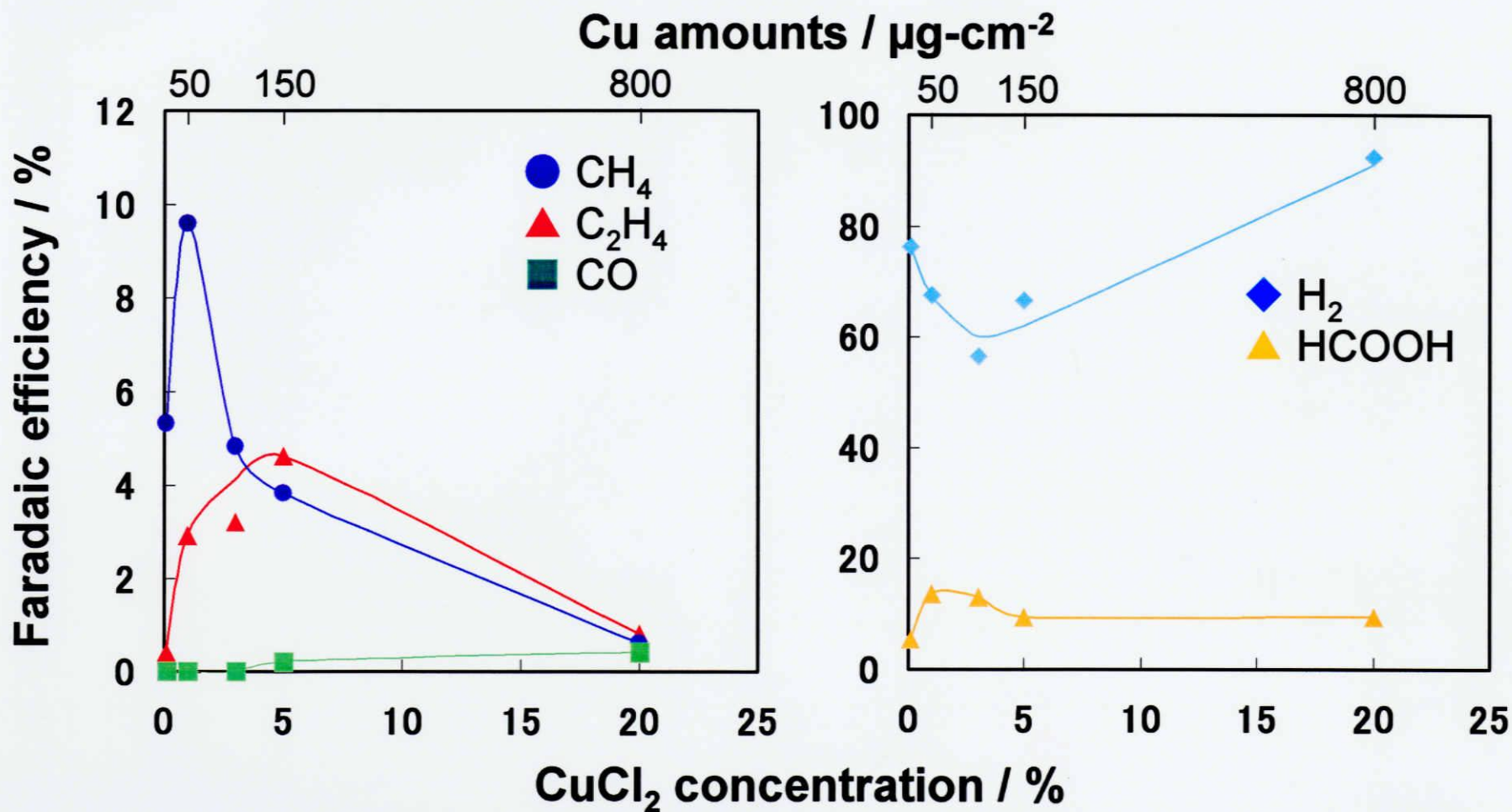


Fig. 4-2-1. Effect of concentration of immersing solution for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Cu-deposited Ni electrode in water + methanol (8:2).

Electrodeposition time : 10 sec.

Potential : -1.80 V, temperature : 0 °C.

Table 4-2-3. Effect of the concentration of immersing solution for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Cu-deposited Ni in water + methanol (8:2).

CuCl ₂ concentration (%)	Current density (mA/cm ²)	Faradaic efficiency (%)					
		CH ₄	C ₂ H ₄	CO	HCOOH	H ₂	Total
0.1	12.7	5.3	0.4	n.d.	5.3	76.2	87.2
1	25.2	9.6	2.9	n.d.	13.6	67.5	93.6
3	32.7	4.8	3.2	n.d.	13.0	56.5	77.5
5	28.7	3.8	4.6	0.2	9.3	66.5	84.4
20	37.8	0.6	0.8	0.4	9.3	92.3	103.7

Electrodeposited time : 10 sec.

Potential : -1.80 V, temperature : 0 °C

n.d. = not detected

4-3 電着時間の影響

次に、各々の電着時間によって銅電着を行ったニッケル電極を作用電極として用いた場合の、炭酸ガスの電気化学的還元における電着時間の影響について検討した。詳しい電解条件及び電着条件については Table 4-3-1, Table 4-3-2 に示す。

炭酸ガスの電気化学的還元において、電着時間を 10, 20, 30, 60, 120 秒と変化させて、前述の結果から、電着溶液濃度を 1%と条件を一定にして銅電着を行ったニッケル電極を用いた電気化学的還元を行った。還元結果を Fig. 4-3-1, Table 4-3-3 に示す。ここで、それぞれの電着条件に対する電極表面上の銅の電着量を Fig. 4-3-1 上部に対応させてある。Fig. 4-3-1 に示すように、電着量がゼロのとき、メタン、エチレンなどの炭化水素類の生成は見られず水素発生のみであったが、電着時間が 30 秒のとき、メタンの電流効率が最大になった。しかし、以後電着量が増すにつれ、電流効率が減少した。また、ギ酸、一酸化炭素の電流効率に関してもメタンと同様の傾向が見られ、エチレンも同様に、30 秒までは電流効率が大きく増加したが、それ以後大きく変化はしなかった。しかし一方、水素発生はメタンやギ酸と相反する傾向が見られた。

Table 4-3-1. Experimental conditions.

Electrochemical reduction cell	H-type cell (70 mL × 2)
Working electrode	Ni wire ($\phi = 1.0 \times 170$ mm, 99.9%) [Metal electrodeposition : Cu]
Counter electrode	Pt foil (30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.98%)
Reference electrode	Ag quasi reference electrode (15 cm, 99.99%)
Electrolyte	500 mM KHCO ₃ water + methanol (8:2(v/v))
Carbon dioxide	99.999% purity
Potential	-1.80 V vs. Ag Q.R.E.
Temperature	0±0.5°C

Table 4-3-2. Experimental conditions.

Electrodeposition of Cu into the Ni surface electrode.	
Cell	One compartment cell
Working electrode	Ni wire ($\phi = 1.0 \times 170$ mm, 99.9%)
Counter electrode	Pt foil (30 × 20 mm, 0.1 mm, 99.9%)
Reference electrode	Ag / AgCl sat. KCl
Immersing solution	1% CuCl ₂ aq.
Deposition time	10 ~ 120 sec.
Constant current	500 mA

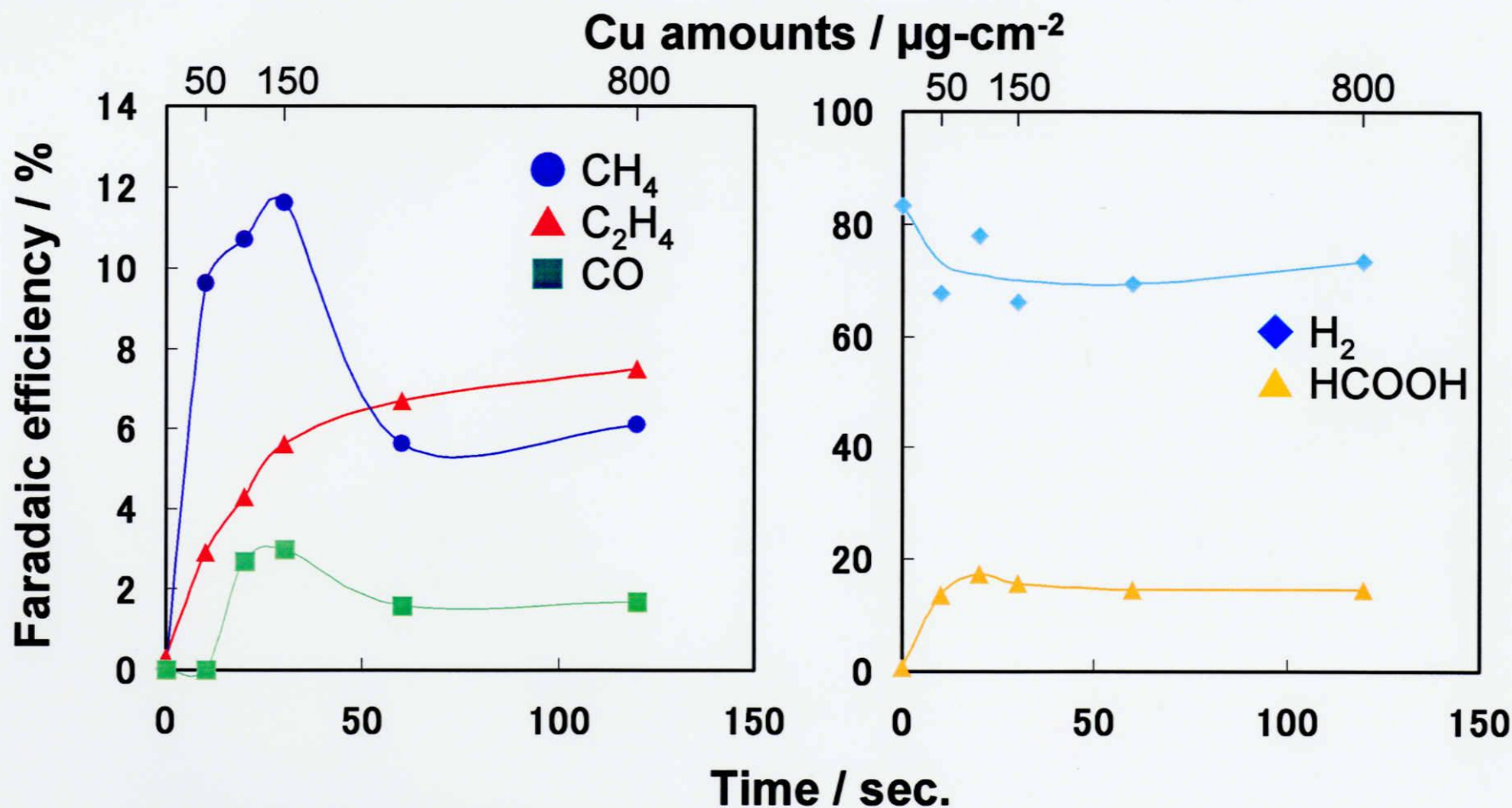


Fig. 4-3-1. Effect of electrodeposition time for the products by electrochemical reduction of CO_2 on Cu-deposited Ni electrode in water + methanol (8:2).

Immersing solution : 1% CuCl_2 aq.

Potential : -1.80 V, temperature : 0 °C.

Table. 4-3-3. Effect of the electrodeposited time for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Cu-deposited Ni in water + methanol (8:2).

Time (sec.)	Current density (mA/cm ²)	Faradaic efficiency (%)					
		CH ₄	C ₂ H ₄	CO	HCOOH	H ₂	Total
10	25.2	9.6	2.9	n.d.	13.6	67.5	93.6
20	21.5	10.7	4.3	2.7	17.4	77.9	113.0
30	22.3	11.6	5.6	3.0	15.7	66.1	102.0
60	26.6	5.6	6.7	1.6	14.5	69.3	97.7
120	28.1	6.1	7.5	1.7	14.5	73.3	103.1

Immersing solution : 1% CuCl₂ aq.

n.d. = not detected

Potential : -1.80 V, temperature : 0 °C

4-4 電位の影響

次に銅電着を行ったニッケル電極を作用電極として用いた場合の、炭酸ガスの電気化学的還元における電位の影響について検討した。詳しい電解条件及び電着については Table 4-4-1, Table 4-4-2 に示す。

炭酸ガスの電気化学的還元において、前述の実験 4-2, 4-3 の結果から電極への電着条件をメタンの生成が高かった電着溶液濃度 1%、電着時間 30 秒(銅電着量 : $80 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)の電着条件で銅電着を行ったニッケル電極を用い、電位を $-1.95 \sim -1.60 \text{ V}$ の範囲において 0.05 V 刻みで変化させて電気化学的還元を行った。還元結果を Fig. 4-4-1, Table 4-4-3 に示す。このときの温度条件は 0°C で電解を行った。

Fig. 4-4-1 に示すように、電位が卑側になるにつれ、メタン、エチレンの電流効率が増加し、電位が -1.90 V の場合にメタンの電流効率が最大となった。水素も同様の傾向が見られ、電位が貴側になるにつれ、水素発生が抑制された。一方、ギ酸の電流効率は、電位が貴側になるにつれて増加する傾向が見られた。

Table 4-4-1. Experimental conditions.

Electrochemical reduction cell	H-type cell (70 mL \times 2)
Working electrode	Ni wire($\phi = 1.0 \times 170 \text{ mm}$, 99.9%) [Metal electrodeposition : Cu]
Counter electrode	Pt foil (30 \times 20 mm, 0.1 mm, 99.98%)
Reference electrode	Ag quasi reference electrode (15 cm, 99.99%)
Electrolyte	500 mM KHCO_3 water + methanol (8:2(v/v))
Carbon dioxide	99.999% purity
Potential	$-1.95 \sim -1.60 \text{ V}$ vs. Ag Q.R.E.
Temperature	$0 \pm 0.5^\circ\text{C}$

Table 4-4-2. Experimental conditions.

Electrodeposition of Cu into the Ni surface electrode.	
Cell	One compartment cell
Working electrode	Ni wire ($\phi = 1.0 \times 170 \text{ mm}$, 99.9%)
Counter electrode	Pt foil (30 \times 20 mm, 0.1 mm, 99.9%)
Reference electrode	Ag / AgCl sat. KCl
Immersing solution	1% CuCl_2 aq.
Deposition time	30 sec.
Constant current	500 mA

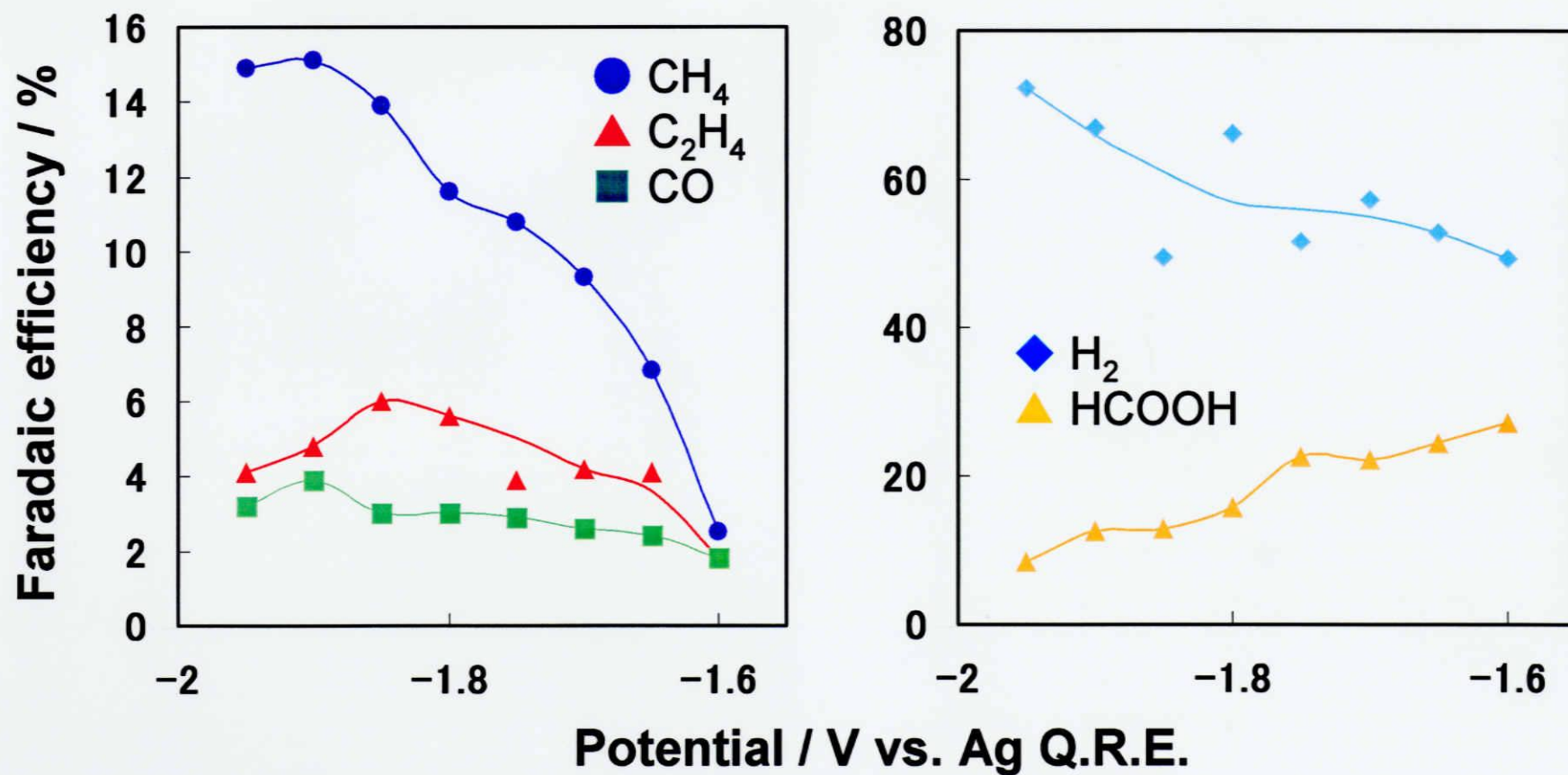


Fig. 4-4-1. Effect of the potential for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Cu-deposited Ni electrode in water + methanol (8:2).

Cu amounts : 80 $\mu\text{g} / \text{cm}^2$.

Temperature : 0 °C.

Table 4-4-3. Effect of potential for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Cu-deposited Ni electrode in water + methanol (8:2).

Potential (V)	Current density (mA/cm ²)	Faradaic efficiency (%)					
		CH ₄	C ₂ H ₄	CO	HCOOH	H ₂	Total
-1.95	35.8	14.9	4.1	3.2	8.4	72.2	102.8
-1.90	29.6	15.1	4.8	3.9	12.5	66.9	103.2
-1.85	20.9	13.9	6.0	3.0	12.8	49.5	85.2
-1.80	22.1	12.5	5.6	3.0	15.7	66.1	102.9
-1.75	16.1	10.8	3.9	2.9	22.6	51.6	91.8
-1.70	14.9	9.3	4.2	2.6	22.1	57.3	95.5
-1.65	13.8	6.8	4.1	2.4	24.4	52.8	90.5
-1.60	7.7	2.5	1.8	1.8	27.2	49.3	82.6

Cu amounts : 80 μg / cm².

Temperature : 0 °C.

4-5 温度の影響

最後に、銅電着を行ったニッケル電極を作用電極として用いた場合の、炭酸ガスの電気化学的還元における温度の影響について検討した。詳しい電解条件及び電着条件については Table 4-5-1, Table 4-5-2 に示す。

炭酸ガスの電気化学的還元において、温度を $-10\sim 5^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させて、また、前述の実験 4-2, 4-3, 4-4 の結果から、電極への電着条件及び電位をメタンの生成が高かった電着溶液濃度 1%、電着時間 30 秒(銅電着量： $80\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$)、電位 -1.90 V の条件で電気化学的還元を行った。還元結果を Fig. 4-5-1, Table 4-5-3 に示す。

Fig. 4-5-1 に示すように、温度が低くなるにつれ、メタンの電流効率が増加し、温度が -5°C のときに、メタンの電流効率が最大となった。水素も同様の傾向が見られ、温度が低くなるにつれ、水素発生が抑制された。一方、エチレン、ギ酸、一酸化炭素の電流効率は、温度が変化しても電流効率に大きな変化は見られなかった。

Table 4-5-1. Experimental conditions.

Electrochemical reduction cell	H-type cell (70 mL \times 2)
Working electrode	Ni wire ($\phi = 1.0 \times 170\text{ mm}$, 99.9%) [Metal electrodeposition : Cu]
Counter electrode	Pt foil (30 \times 20 mm, 0.1 mm, 99.98%)
Reference electrode	Ag quasi reference electrode (15 cm, 99.99%)
Electrolyte	500 mM KHCO_3 water + methanol (8:2(v/v))
Carbon dioxide	99.999% purity
Potential	-1.90 V vs. Ag Q.R.E.
Temperature	$-10 \sim 5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

Table 4-5-2. Experimental conditions.

Electrodeposition of Cu into the Ni surface electrode.

Cell	One compartment cell
Working electrode	Ni wire ($\phi = 1.0 \times 170\text{ mm}$, 99.9%)
Counter electrode	Pt foil (30 \times 20 mm, 0.1 mm, 99.9%)
Reference electrode	Ag / AgCl sat. KCl
Immersing solution	1% CuCl_2 aq.
Deposition time	30 sec.
Constant current	500 mA

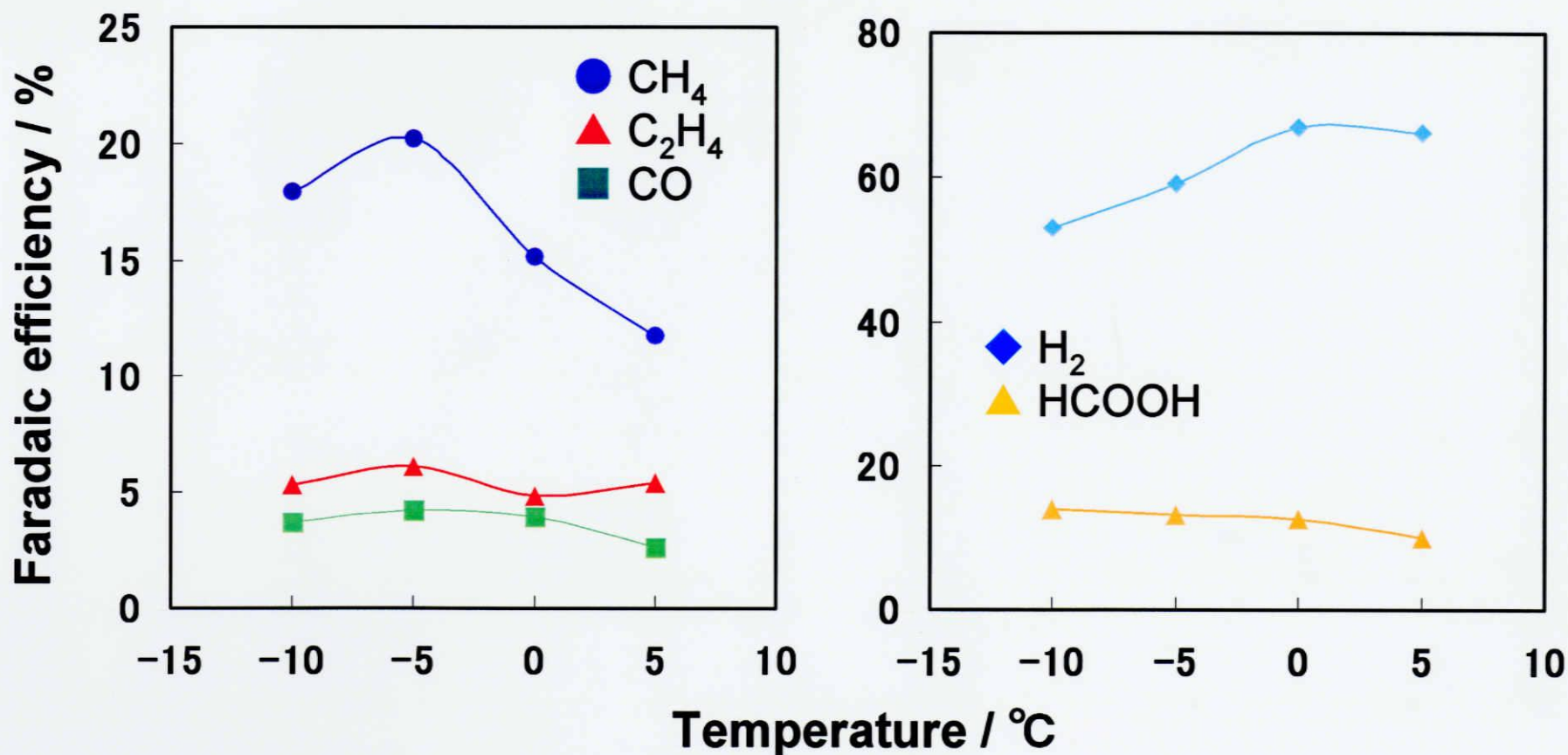


Fig. 4-5-1. Effect of temperature for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Cu-deposited Ni electrode in water + methanol (8:2).

Cu amounts : 80 $\mu\text{g} / \text{cm}^2$

Potential : -1.90 V vs. Ag Q.R.E.

Table 4-5-3. Effect of temperature for the products by electrochemical reduction of CO₂ on Cu-deposited Ni electrode in water + methanol (8:2).

Temperature (°C)	Current density (mA/cm ²)	Faradaic efficiency (%)					
		CH ₄	C ₂ H ₄	CO	HCOOH	H ₂	Total
-10	22.6	17.9	5.3	3.7	13.9	53.1	93.9
-5	21.6	20.2	6.1	4.2	13.1	59.1	102.7
0	29.6	15.1	4.8	3.9	12.5	66.9	103.2
5	35.3	11.7	5.4	2.6	9.9	66.1	95.7

Cu amounts : 80 μg / cm²

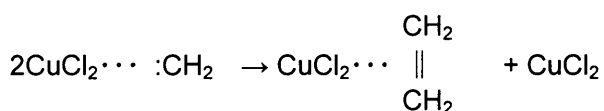
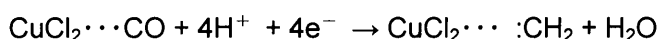
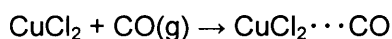
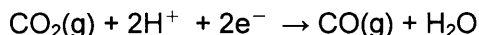
Potential : -1.90 V vs. Ag Q.R.E.

4-6 考察

電極表面上への銅の電着による還元生成物への影響について検討する。

ニッケル電極のみ、純銅電極のみ及び本研究における諸条件を検討した銅電着を行ったニッケル電極を用いた炭酸ガスの電気化学的還元の結果を Table 4-6-1 にまとめた。ニッケル電極では炭酸ガスの還元反応はほとんど無く、水素発生が主反応であり、純銅電極では一酸化炭素から、さらに還元反応が進んだメタンが主な炭酸ガスからの還元生成物である。本研究における銅電着を行ったニッケル電極の場合、純銅電極の場合に比べてメタンの電流効率は減少したが、エチレンやギ酸などの電流効率が向上するという各々の単体の金属電極で炭酸ガスの電気化学的還元を行った場合とは異なる挙動を示した。

小倉らはハロゲン化銅を表面に被膜した銅電極を用いた三相界面電極系による炭酸ガスの電気化学的還元において、エチレンの電流効率が非常に高い状態で維持することが出来たことを報告している^{34,35)}。またその中でハロゲン化銅の被膜層の厚さとエチレンの電流効率との関係について述べており、エチレン生成に対して最適被膜層厚さがあることも述べている。本研究においても電着溶液濃度や電着時間の影響を検討して電極表面の銅の担持量を検討した結果、エチレンの電流効率に影響が生じた。これは銅金属によるエチレンへの炭酸ガスの還元作用のほかに、ニッケル電極表面に担持した銅の一部が塩化銅として存在しており、その塩化銅の作用も加わり、相乗効果でエチレンの効率が向上した可能性が考えられる。小倉らの報告を元に、本研究において考えられる塩化銅上でのエチレンの生成反応を示す。



銅電着前及び電着後のニッケル電極表面の様子を観察した SEM 画像を Fig. 4-6-1 に、本実験から考えられる還元系のメカニズムを Fig. 4-6-2 に示す。Fig. 4-6-1 より、電着を行っていないニッケル電極では表面はフラットな状態であったが、銅の電着を行うことにより、メタンの生成が最もよかった銅の電着量が $80 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の電極では、ニッケル電極上に直径 $10 \mu\text{m}$ 程度の銅粒子が電着している様子が観察され、また表面の銅粒子の被覆率は約 40%程度であった。

反応のメカニズムとして、溶媒中に存在する炭酸ガスが物質輸送により電極近傍の電気二重層付近及び内部へと輸送され、電極表面へ吸着され、電極表面に電着された銅粒子表面上で炭酸ガスの還元反応が起こり、反応後、還元生成物が電極表面から脱着し、更なる還元反応が継続するという一連のプロセスが電解中に起こっているものと考えられる。

以上より、純銅電極では炭酸ガスからの還元生成物としてメタンが生成する反応が主として進行したが、銅をニッケル電極表面に電着することで炭酸ガスからの還元生成物としてメタン以外にエチレン、ギ酸といった還元生成物の還元作用が向上するという純銅金属とは異なる挙動を示すことがわかった。

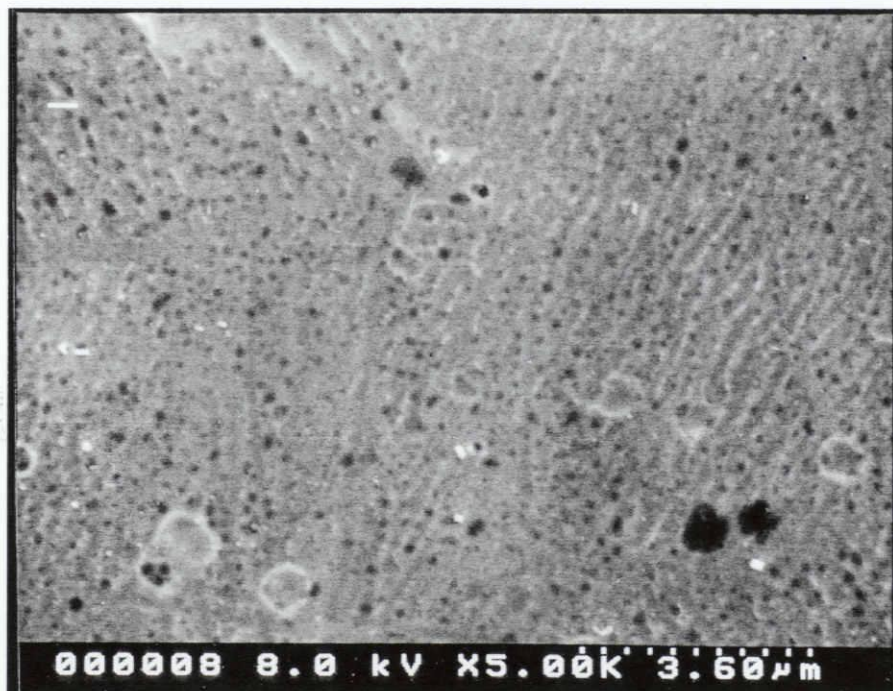
Table 4-6-1. Faradaic efficiencies for the products by electrochemical reduction of CO₂ in water + methanol (8:2).

Electrode	Temperature (°C)	Faradaic efficiency					
		CH ₄	C ₂ H ₄	CO	HCOOH	H ₂	Total
Ni	0	0.3	tr	tr	0.6	83.3	84.2
Cu	0	25.0	0.5	5.7	3.5	64.9	99.6
Cu+Ni ¹	0	15.1	4.8	3.9	12.5	66.9	103.2
	-5	20.2	6.1	4.2	13.1	59.1	102.7

¹ Amount of Cu : 80 µg / cm²

tr < 0.1

Potential : -1.90 V vs. Ag Q.R.E.



Ni electrode



Ni-Cu electrode

Fig. 4-6-1. SEM images of the cathode electrode surface.

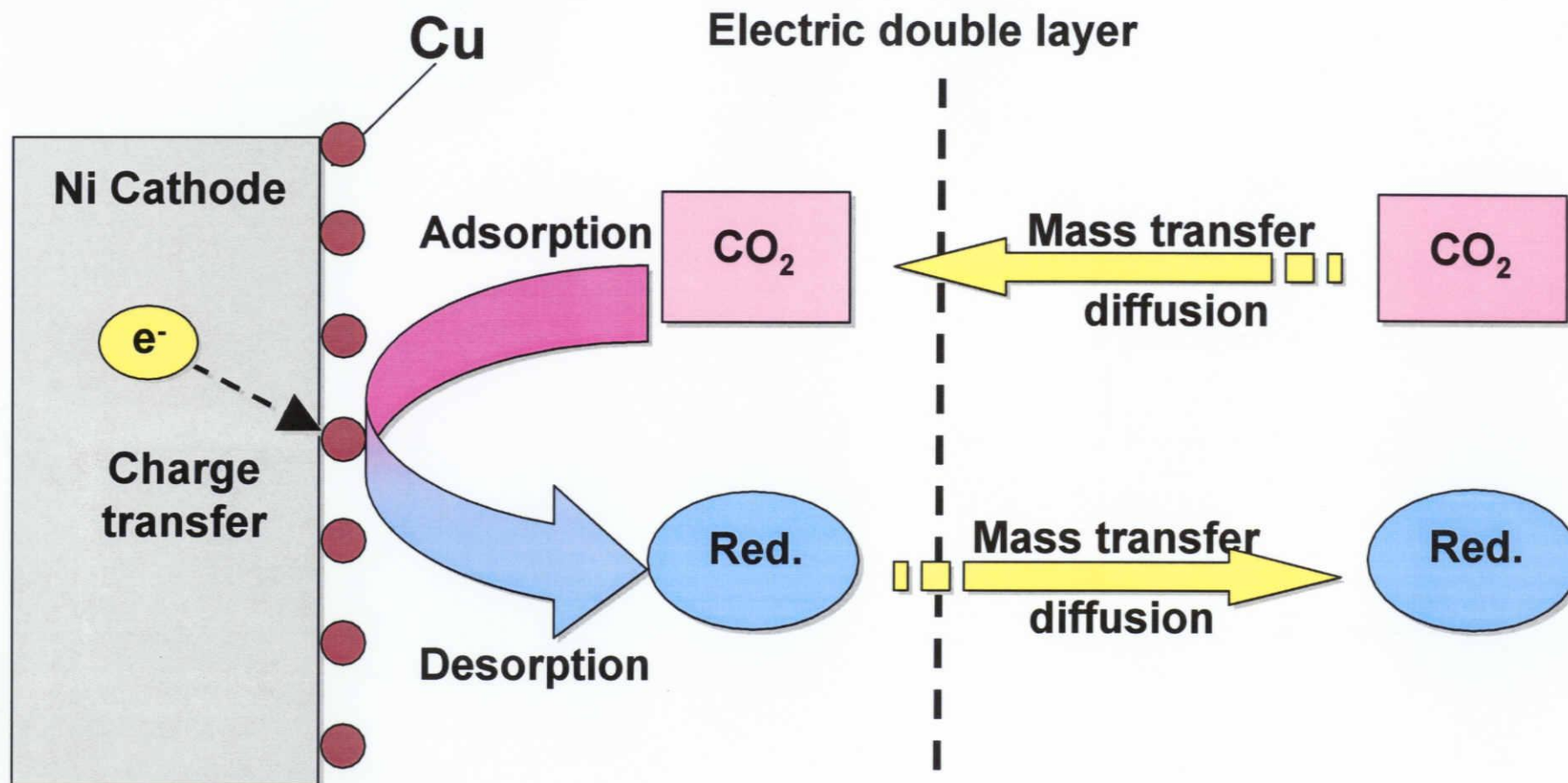


Fig. 4-6-2. Reaction mechanism of the electrochemical reduction of CO_2 on Cu-electrodeposited Ni electrode in water + methanol (8:2).

第 5 章 結論

5-1 結論

○ 希土類金属酸化物を担持した電極について

- 希土類金属酸化物を担持することによって、ニッケル、希土類金属単体電極で炭酸ガスの電気化学的還元を行った場合よりも炭酸ガスの還元作用が向上した。
- 低温側の方が炭酸ガスの還元効率は高くなる傾向が見られた。
- 炭酸ガスの総還元効率は、ジスプロシウム酸化物を担持した場合で最も良くなった。
- 諸条件を検討することで炭酸ガスの総還元効率は最大 21.4%まで向上した。

○ 銅を電着した電極について

- 銅を電着することにより、純銅電極の場合よりも、エチレン、ギ酸などの還元生成物の電流効率が向上した。
- 電着量 1 mg/cm^2 以下の範囲において、メタンの生成に最良な銅の電着量は $80 \text{ }\mu\text{g/cm}^2$ であった。
- 電位が卑側になるにつれ、メタン、エチレンの電流効率に増加傾向が見られた。一方で、ギ酸は電位が貴側範囲で増加傾向が見られた。
- 温度を低下させることにより、メタンの電流効率が増加し、最大 20.2%まで向上した。

5-2 総括

本研究では、炭酸ガスの電気化学的還元において、希土類金属担持及び銅電着によって表面を修飾した電極における還元触媒特性の評価を目的とした。電極修飾諸条件を検討して炭酸ガスの電気化学的還元を行った結果、電極修飾を行うことにより担体材料及び修飾触媒材料の各々の単体金属電極で炭酸ガスの電気化学的還元を行った場合とは異なる挙動を示すようになった。

今後、本研究では次のような点を考慮し、更に検討・改善していく必要がある。

- 被修飾材の形状、修飾法の検討、表面状態の制御法の研究を行うことにより、付加価値の高い生成物の生成効率の向上の見込みがある。
- 支持電解質の選択、電解諸条件の更なる検討によっても生成物の効率向上に繋がるものと考えられる。
- より詳細に電解前及び電解後の電極表面の状態変化の検討を行うことで、触媒活性低下のメカニズムの解明及び活性維持システムの構築への手助けとなると思われる。
- 本研究で検討を行っていない担体・触媒材料についても検討を行うことにより、新たな触媒特性を見出す可能性がある。

本研究において、電極修飾を行うことで、母材となる各々の金属材料を電極として用いた場合とは異なる触媒特性を示すということを証明した。今後の研究において、競争反応である水素発生への抑制、還元生成物の選択性の向上、電極反応速度の促進など克服していく問題も多いのが現状である。しかし、この研究が電極触媒特性の解明及び新たな電極設計開発によるこの分野の発展の一枝となり、延いては環境問題の解決、産業の発展への担い手となることを願う。

参考文献

1. 二酸化炭素 —化学・生化学・環境— [現代化学・増刊 25] 東京化学同人
井上 祥平、泉井 桂、田中晃二
2. N.N. Beketov, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. Obshch.*, **1**, 33 (1869)
3. E. Royer, *C. R. Acad. Sci.*, **70**, 731 (1870)
4. Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1695 (1985)
5. Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, *Electrochim. Acta*, **39**, 1833 (1994)
6. M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, T. Sakata, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1772 (1990)
7. M. Azuma, K. Hashimoto, M. Hiramoto, M. Watanabe, T. Sakata, *J. Electroanal. Chem.*, **260**, 441 (1989)
8. S. Nakagawa, A. Kudo, M. Azuma, T. Sakata, *J. Electroanal. Chem.*, **308**, 339 (1991)
9. A. Kudo, S. Nakagawa, A. Tsuneto, T. Sakata, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1541 (1993)
10. K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, *J. Electroanal. Chem.*, **391**, 141 (1995)
11. M. Todoroki, K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, *J. Electroanal. Chem.*, **394**, 199 (1995)
12. K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, *J. Electroanal. Chem.*, **421**, 1 (1997)
13. M.N. Mahmood, D. Mashedier, C.J. Harty, *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 1159 (1987)
14. R.L. Cook, R.C. MacDuff, A.F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 607 (1990)
15. N. Furuya, T. Yamazaki, M. Shibata, *J. Electroanal. Chem.*, **431**, 39 (1997)
16. K. Ohta, K. Suda, S. Kaneco, T. Mizuno, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 233 (2000)
17. F. Goodridge and G. Presland, *J. Appl. Electrochem.*, **14**, 791 (1984)
18. Y.B. Vassiliev, V.S. Bagotsky, N.V. Osetrova, O.A. Kahzova, N.A. Mayorova, *J. Electroanal. Chem.*, **189**, 295 (1985)
19. S. Ikeda, T. Takagi, K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2517 (1987)
20. S. Kaneco, K. Iiba, K. Ohta, T. Mizuno, A. Saji, *J. Electroanal. Chem.*, **441**, 215 (1998)
21. S. Kaneco, K. Iiba, K. Ohta, T. Mizuno, A. Saji, *Electrochim. Acta*, **44**, 573 (1998)
22. S. Kaneco, K. Iiba, M. Yabuuchi, N. Nishio, H. Ohnishi, H. Katsumata, T. Suzuki, and K. Ohta, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5165 (2002)
23. S. Kaneco, H. Yamauchi, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **153**, 277 (2004)
24. H. Katsumata, K. Matsushita, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **153**, 55 (2004)
25. S. Kaneco, Y. Ueno, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, *Chem. Eng. J.*, **119**, 107 (2006)
26. N. Spataru, K. Tokuhito, C. Terashima, T.N. Rao, A. Fijishima, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 1205 (2003)
27. T. Saeki, K. Hashimoto, A. Fujishima, N. Kimura, K. Omata, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8440 (1995)

28. S. Kaneco, K. Iiba, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, *Chem. Eng. J.*, Available online, (2006)
29. Y. Hori, H. Ito, K. Okano, K. Nagasu, S. Sato, *Electrochimica Acta*, 48, 2651 (2003)
30. R. Aydin, F. Koleli, *Synthetic Metals*, 144, 75 (2004)
31. C.S. Brossia, R.G. Kelly, *Electrochim. Acta*, 41, 2579 (1996)
32. Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, *Surf. Sci.*, 335, 258 (1995)
33. Y. Terunuma, A. Saitoh, Y. Momose, *J. Electrochem. Soc.*, 434, 69 (1997)
34. H. Yano, T. Tanaka, M. Nakayama, K. Ogura, *J. Electroanal. Chem.*, 565, 287 (2004)
35. K. Ogura, H. Yano, T. Tanaka, *Catalysis Today*, 98, 515 (2004)

論文目録

1. “水-メタノール溶媒における Ni-Cu 系電極による炭酸ガスの電解還元”
坂口裕紀、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久：日本化学会第 85 回春季年会講演予稿集 CD-ROM, 1H3-12
2. “水-メタノール溶媒における Ni-Cu 系電極による炭酸ガスの電解還元”
坂口裕紀、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久：第 24 回分析化学中部夏期セミナー講演要旨集, p.22
3. “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Copper-modified Nickel Electrode in Water + Methanol”,
Y. Sakaguchi, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, 2005 INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES CD-ROM, #678
4. “金属酸化物を担持したニッケル電極による炭酸ガスの電気化学的還元”
坂口裕紀、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久：第 25 回分析化学中部夏期セミナー講演要旨集, p.22
5. “金属酸化物を担持したニッケル電極による炭酸ガスの電気化学的還元”
坂口裕紀、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久：第 37 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, p.105

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始御指導ならびに御教授頂きました太田清久教授、金子聡助教授、勝又英之助教、鈴木透助手、中口敏技官に厚く御礼申し上げます。

また、様々な知識、御指導、助言をいただきお世話になりました研究員、Dr.の諸先輩方、ならびに卒業されました諸先輩方に深く感謝いたします。

そしてこの3年間共に研究生活を過ごした千松勇君、高田繕行君、中尾英誉君、更に M1 の皆さん、4 年の皆さんに感謝いたします。

最後に、大学生活を精神的、経済的に支えてくれた家族に感謝の意を述べたいと思います。