

銅電極を用いた二酸化炭素からのギ酸生成の研究

井上 麗*, 大島一真*

Investigation of CO₂ Electrochemical Reduction to Formic Acid on Copper Electrode

Uruha Inoue*, Kazumasa Oshima*

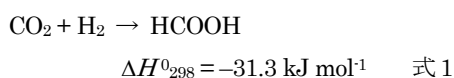
Abstract: Electrochemical reduction of CO₂ to formic acid was performed on copper electrode in 1.0M K₂CO₃ solution. Formic acid has been paid attention as a hydrogen carrier, because it has high storage capacity (54 kg-H₂ m⁻³) and stability (b.p.=100°C). Copper electrode was prepared with an electroless deposition method. From results, iron rod showed high current density, which was important factor as an electrode substrate. Depositing copper on iron rod increased current, due to its high surface area, and formic acid was detected after 5 h reaction. From SEM images before/after reaction, it was found that copper on the electrode substrate was stable during the reaction.

Key Words: CO₂ reduction, Formic acid, Electrochemical reduction, Cu electrode

1. 緒言

近年, 水素社会の実現に向けて, そのキャリアに関する研究が盛んに行われている. 液体水素, アンモニア, メチルシクロヘキサンなどの候補に挙げられているが, 安全性や汎用性の高さからギ酸に注目が集まっている. ギ酸は水素貯蔵密度 54 kg-H₂ m⁻³を有し, メチルシクロヘキサンの 47 kg-H₂ m⁻³に匹敵する. また沸点が約 100°C であることから, アンモニア(-33.4°C)や液体水素(-253°C)よりも安全性・汎用性に優れている. またギ酸生成の原料は二酸化炭素であり, 工業的に不要なものを再利用できる点でも注目されている.

二酸化炭素からのギ酸生成反応を式 1 に示す.



二酸化炭素からのギ酸生成は主に錯体触媒を用いた液相反応で行われている. Himeda らは Ir 錯体を用いて二酸化炭素と水素から高効率なギ酸生成を報告している[1]. 一方で原料に水素を用いている点や, 高価な錯体触媒を用いていることから, より安価なプロセスの開発が望まれている. そこで本研究では安価な銅に着目し, 汎用性の高い水を原料とした電気化学反応によるギ酸生成を試みる. Hara らは種々の電極上でのギ酸生成を試み, 銅がギ酸生成の選択性が高いことを報告している[2]. 一方で反応率が乏しく, より反応性の高い電極の開発が望まれている.

そこで本研究では, 銅電極の高表面積化および表面形状の制御を狙い, 基板電極に銅を担持させた電極を調製し, その反応特性を評価することを目的とする.

2. 実験操作

2. 1 電極の調製

基板となる電極には炭素・ニッケル・銅・亜鉛・真鍮・ジュラルミン(各 4 mmφ)・鉄(5 mmφ)を用いた. また基板電極への銅担持には次に示す無電解めっき法を用いた. イオン交換水に硝酸銅(III)・三水和物, 炭酸ナトリウム, 酒石酸ナトリウムカリウム, 水酸化ナトリウムを溶解させ, 基板電極を 4 cm 浸漬させる. そこにホルムアルデヒドを添加させることで硝酸銅を還元し, 銅を基板電極に析出させる. 本手法により析出させた銅電極は, 10 mg cm⁻²であり, 表面状態は SEM(走査型電子顕微鏡)によって観測・評価した.

2. 2 ギ酸生成評価試験

電極上でのギ酸生成反応は, 図 1 に示す装置を用いて評価した. 作用極に金属棒, 対極に炭素棒を設置し, 直流電圧を印加した. 電解液には 1.0M K₂CO₃ 水溶液を用いて, 二酸化炭素をバブリングにより供給し電気化学反応を行った. 反応中は電流値から反応率を評価し, ギ酸生成は 5 時間の反応後の溶液を GC-TCD により評価した. また電気化学反応の評価としてボルタンメトリーを実施した. 走査速度を 10 mV sec⁻¹とし, 0 V から -4.0 V まで変化させた.

*物質工学科

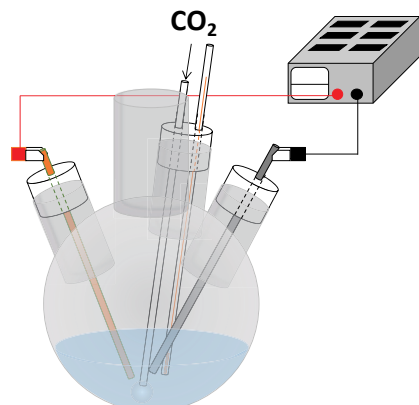


図 1 ギ酸生成評価試験の反応装置図

3. 結果および考察

3. 1 ギ酸生成評価試験

まず-2.5 V 印加条件での基板電極の評価を実施した。本電圧は Hara らの実験[2]を参考にし、電流変化から基板電極としての性能を評価した。種々の基板電極を試験した結果、鉄が最も安定した電流を示しており、 11 mA cm^{-2} を示した。他の電極を用いた場合は、電流が小さいもしくは経時的な低下が観測され、電解液中で電極表面に酸化被膜が形成されていることが示唆された。

次に安定した電流が流れた鉄および、参照用の真鍮を基板電極として、銅担持によるギ酸生成を評価した。その結果を図 2 に示す。いずれの基板電極においても銅を担持することで電流値の増大が観測された。これは銅担持による電極表面積の増大によるものと考えられる。また鉄に銅を担持させた電極にのみギ酸の生成が確認された。このことから鉄を基板電極として、表面に高表面積な銅を担持させることで、電気化学反応によってギ酸が生成することがわかった。

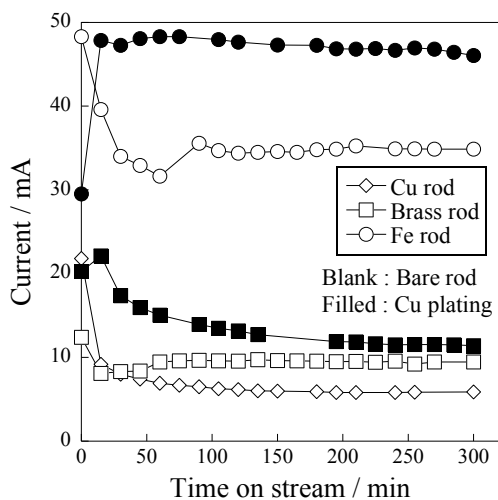


図 2 各電極を用いたギ酸生成試験の結果

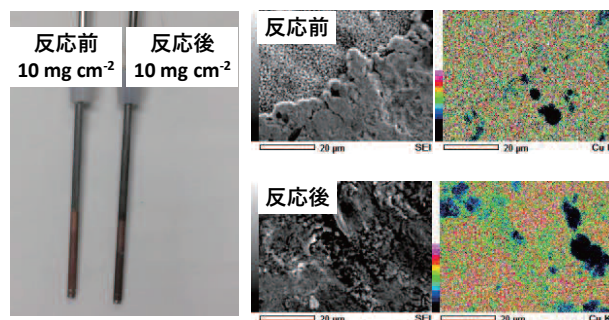


図 3 反応前後の電極の写真・SEM 像

3. 2 銅担持鉄電極の評価

反応前後の SEM 像および EDS マッピングを図 3 に示す。銅の表面形状は変化しているものの、基板である鉄の露出は観測されておらず、また反応後の担持量も 10 mg cm^{-2} であったことから、安定した銅担持が確認された。なお表面形状の変化は、電気化学反応により銅の一部が酸化されたために起こったと考えられる。実際に反応後の写真からも金属銅特有の光沢が失われていることがわかる。

そして電極の評価として鉄電極および銅担持鉄電極のポルタンメトリーを行った。その結果を図 4 に示す。いずれの電極においても、-2.1 V から電流値の増大が見られることから、本反応は-2.1 V 以上で進行することがわかった。電流電圧曲線に大きな相違はないものの、銅担持をすることで電流の増大が観測されており、定常試験の結果と同様に、表面積増大による電流増大が示唆された。

以上の結果より、二酸化炭素からの電気化学反応によるギ酸生成には、鉄を基板電極とした銅電極が適していることがわかった。

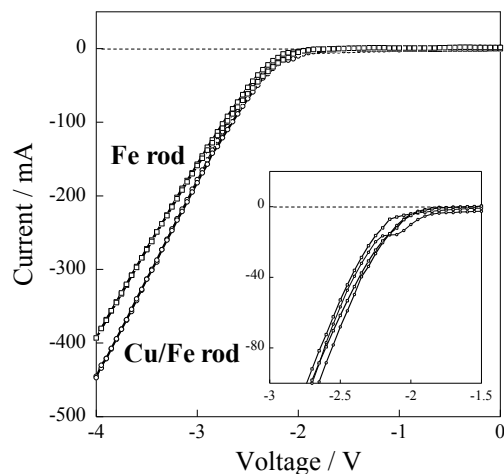


図 4 鉄基板電極のポルタンメトリー試験結果

[1] Y. Himeda *et al.*: *Nature Chemistry*, **4** (2012) 383.[2] K. Hara *et al.*: *J. Electroana. Chem.*, **391** (1995) 141.