

二酸化炭素の電気化学的還元によるギ酸生成における

銅電極への亜鉛添加効果の検討

大島一真*, 井上 麗*, 大室拓平*

Effect of Zn addition to Cu electrode for electrochemical

CO₂ reduction to form formic acid

Kazumasa Oshima*, Uruha Inoue*, Takuhei Omuro*

Abstract: For electrochemical CO₂ reduction to formic acid, the effect of zinc addition to copper electrode was investigated. Formic acid, one of practical hydrogen carriers, has high storage capacity (54 kg-H₂ m⁻³) and stability (b.p.=100°C). Copper electrode with addition of zinc was prepared with an electroless co-deposition method. From results, an acid-treatment to the electrode increased the electrochemical surface area, and a diffusion of the reactant to the surface. On Cu electrode with 10 mol% Zn addition, the best performance for electrochemical CO₂ reduction was achieved. And SEM images showed that the acid-treatment dissolved the co-deposited zinc, and it form Cu particles, which was an effective active site for electrochemical CO₂ reduction.

Key Words: Electrochemical CO₂ reduction, co-deposition method, Cu electrode

1. 緒言

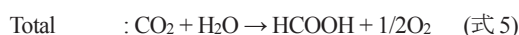
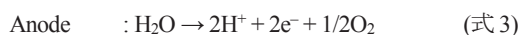
近年, 水素エネルギー社会を始めとしたエネルギー分散型社会への要望が高まっており, その基幹技術となる小型装置の開発が重要な課題となっている. 小型装置の設計においては, システムの制約上, 原料の再利用や熱回収を組み込めず, 既存の熱を駆動力にした反応系の展開が難しい. そこで注目されているのが, 常温で反応が可能であり, 汎用性の高い電気を利用した電気化学反応による物質変換である. 電子の高いエネルギー密度を活用した物質変換は, 反応の低温化に加え, 低環境負荷のクリーンな原料への転換も可能となる. 現在, 水素キャリアとして, 液体・圧縮水素, 有機ヒドライド, アンモニアが考えられている[1]が, いずれも一般に扱うには危険を伴うため, 家庭レベル・移動式レベルまで浸透させるのが難しい. そこで注目されている水素貯蔵キャリアがギ酸(HCOOH)である.

ギ酸は, 常温常圧で液体であり, 濃度 78%未満では危険物に該当しないため移動式レベルへの展開が可能である[2]. また家畜飼料添加剤や防腐剤, 医薬品の原料としても年間約 58 万トンの需要があり, 今後もアジアを中心とし

た発展途上国での需要が高まっていく物質である[2,3]. 既存のギ酸製造プロセスは, ギ酸メチルの加水分解によって行われている(式 1,2).



一酸化炭素とメタノールを強塩基中で反応させることでギ酸メチルを製造し, そのギ酸メチルを加水分解することで, ギ酸とメタノールを製造する. 今後のギ酸需要の増大を踏まえると, 有害な一酸化炭素や強塩基はグリーンケミストリーの観点から好ましくない. そこでグリーンな原料を用いた二酸化炭素の電気化学還元によるギ酸製造プロセスが検討されている[4,5]. 反応式を以下に示す.



水素ガスを水素源とした研究報告例もあり[6], 近年研究が盛んに行われている[2,3]. 本プロセスは電気化学反応であるため常温で物質変換が可能であり, また原料が二酸化炭素および水であることから, グリーンなギ酸製造プロセス

*物質工学科

となる。一方で副反応として、一酸化炭素やメタンが生成するため、ギ酸の生成効率が低いことが問題となっており、ギ酸収率の高い電極材料の開発が課題となっている。

二酸化炭素の電気化学的還元によるギ酸製造に適した電極材料としては、鉛やビスマス、白金が知られている[4]。しかし、これらは危険性・経済性の観点から実用化することが難しい。一方で、銅(Cu)は上記に次ぐ活性を示す材料として知られており、安価で汎用性に富んだ材料である。ギ酸生成電極として更なる活性向上を達成するためには、ナノレベルでの緻密な表面構造制御が重要となる。そこで本研究では、ギ酸生成に適した銅微粒子電極を調製することを目的として、銅電極の無電解めっき調製への亜鉛添加効果を検討する。亜鉛と銅の酸への溶解性の違いを利用することで、共めっき後に亜鉛だけを選択的に取り除き、内部拡散性を有した銅ナノ粒子電極を調製することを狙う。

2. 実験操作

2. 1 電極調製

電極は、金属棒の支持体(4 mmφ)上に無電解めっき法により調製した。蒸留水に硝酸銅・三水和物($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、酒石酸ナトリウムカリウム($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、水酸化ナトリウム(NaOH)を溶解させた。調製した溶液に支持体となる金属棒を浸漬させ、還元剤としてホルムアルデヒド(HCHO)を 1 mL min^{-1} の速度で添加した。支持体を浸漬させたまま 10 h 保持し、水洗・乾燥させることで金属銅を支持体表面に担持させた。

銅微粒子電極の調製においては、亜鉛の前駆体として硝酸亜鉛・六水和物($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を添加し、銅と亜鉛を共めっきした。さらに取り出した電極を、3.0 M の希塩酸に 10 min 浸漬させ、水洗・乾燥させることで亜鉛を溶出させて銅微粒子電極を調製した。酸処理前後の SEM および EDS 観察により、銅微粒子粒子を評価した。

2. 2 電極性能試験

調製した電極の評価として、二酸化炭素の電気化学還元によるギ酸生成試験を実施した。実験装置概要を図 1 に示す。四つ口フラスコに、電解液として 1.0 M 炭酸カリウム水溶液(K_2CO_3)を加え、カソードに調製した銅電極、アノードに炭素棒(4 mmφ)を設置した。反応温度は 303 K とし、2.5 V を 300 min 印加した。原料である二酸化炭素は過剰量をバブリングにより供給した。反応中の電流値および反応後の溶液中に含まれるギ酸量から、銅電極のギ酸生成反応に対する活性を評価した。なおギ酸の定性・定量は GC-TCDD を用いて行った。

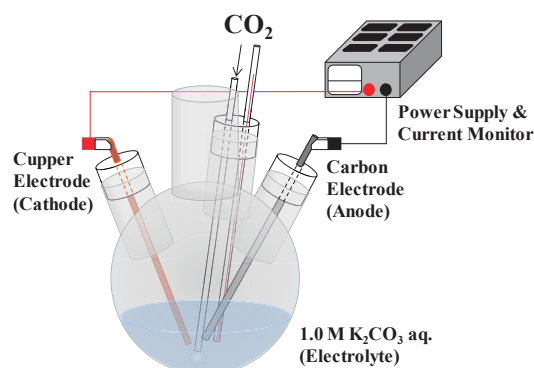


図 1 ギ酸生成評価試験の装置概要

3. 結果および考察

3. 1 支持体の選定および銅めっきの検討

本系に適した電極支持体を選定するため、各種電極棒を用いて、炭酸カリウム水溶液中での電流特性を評価した。その結果を表 1 に示す。ニッケル(Ni)や銅(Cu)は、初期電流値は高いものの、支持体表面に不導体被膜が形成されたため、電圧印加後 300 min では電流値が大幅に減少した。また真鍮(Brass)やジュラルミン(Duralumin)は初期から低い電流値を示し、本系の電極支持体としては適さないことが分かった。これらに対して鉄(Fe)は、表 1 に示す通り、高い電流値を安定して示すことが分かった。本結果より、支持体として鉄(Fe rod)を採用し、銅めっきの効果について検討することとした。

表 1 各電極支持体の炭酸カリウム中での電流特性

Electrode	Current / mA		Formic Acid / μmol
	0 min	300 min	
Fe	48.3	34.9	0.0
Ni	50.5	6.2	0.0
Cu	21.8	5.9	0.0
Brass	12.4	9.5	0.0
Duralumin	6.2	6.5	0.0

電極表面積の向上による電流値上昇、およびギ酸生成活性の発現を狙い、鉄支持体に金属銅をめっきした電極(Cu/Fe rod)を調製した。銅電極棒(Cu rod)と比較して電流値は向上したことから、金属銅の表面積向上による電流値上昇を達成した。しかし反応後溶液中からギ酸は検出されず、ギ酸生成電極としては更なる検討が必要であることがわかった。そこで銅電極の微粒子化によるギ酸生成サイトの創出を狙い、銅めっきへの亜鉛添加効果を検討した。

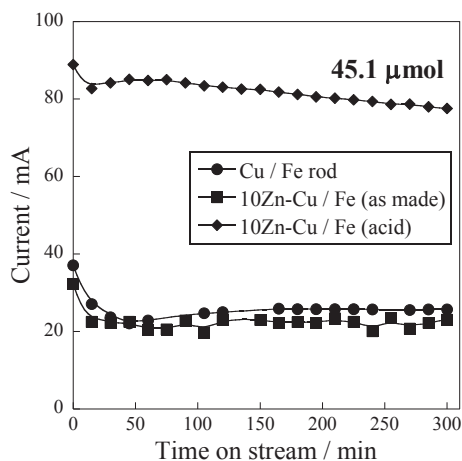


図2 銅電極への亜鉛添加効果および酸処理効果

3. 2 銅めっきへの亜鉛添加効果の検討

銅めっき電極(Cu / Fe rod)ではギ酸生成活性を示さなかったことから、銅・亜鉛の共めっき後に亜鉛を酸除去することで亜鉛を溶出させ、ナノサイズ粒子を有する銅微粒子電極の調製を狙った。図2に銅めっき電極への亜鉛添加効果を示す。未酸処理の亜鉛共めっきの電極(10Zn-Cu / Fe (as made))においては、銅めっき電極(Cu / Fe rod)と同様の電流特性を示し、ギ酸生成活性を示さなかった。この結果より、添加した亜鉛は電気的特性およびギ酸生成には不活性であることが示唆された。これに対して、酸処理によって亜鉛除去した電極(10Zn-Cu / Fe (acid))は、電流値が大幅に向上し、銅めっき電極(Cu / Fe rod)と比較して約4倍の電流値を示した。また反応後の溶液から45.1 μmol のギ酸生成を確認した。この結果から、銅微粒子電極を用いることで二酸化炭素の還元が進行し、ギ酸生成活性を示すことが明らかになった。微粒子の形成を確認するために、SEMによる

表面状態観察を行った。酸処理前後のSEMおよびEDS元素分析の結果を図3に示す。酸処理前は銅が一様に支持体表面に存在しているのに対して、酸処理後には亜鉛が溶出し、銅の微粒子が形成されていることが分かった。また支持体である鉄も顕著に検出されており、酸処理によってマイクロ細孔が形成し、反応物の電極内部への拡散性および電荷移動が向上したと考えられる。目的としていたナノ粒子の形成には至らなかったものの、SEM像より微粒子形成による表面積向上および拡散性向上は確認された。

次に、亜鉛添加量の最適値を検討するため、共めっきにおける銅に対する亜鉛添加割合を検討した。その結果を図4に示す。凡例の前の数値が亜鉛添加割合を示しており、それぞれ銅に対して1 mol%、10 mol%、100 mol%の3つの添加量を試験した。なおいずれの電極においても酸処理を行っている。図4に示す通り、銅に対して10 mol%亜鉛を添加した電極(10Zn-Cu / Fe (acid))が最も高い電流値およびギ酸生成活性を示した。亜鉛添加10 mol%で極大を示した理由を検討するため、1 mol%および100 mol%の酸処理後のSEM観察を行った。亜鉛添加1 mol%では、溶出する亜鉛量が少ないために、十分なマイクロ細孔の形成が確認されなかった。そのため表面積および拡散性が十分に向上せず、電流値の向上が達成されなかったと考えられる。一方で、亜鉛添加100 mol%では100 μm 以上の巨大化した銅粒子が観測された。過剰量の亜鉛溶出に伴って銅も溶出し、電極支持体上に再析出したと考えられる。この巨大粒子の存在により、表面積および拡散性が十分に向上せず、ギ酸生成活性が向上しなかったと考えられる。以上の結果より、銅微粒子形成に適した亜鉛添加量は、銅に対して10 mol%であることが分かった。

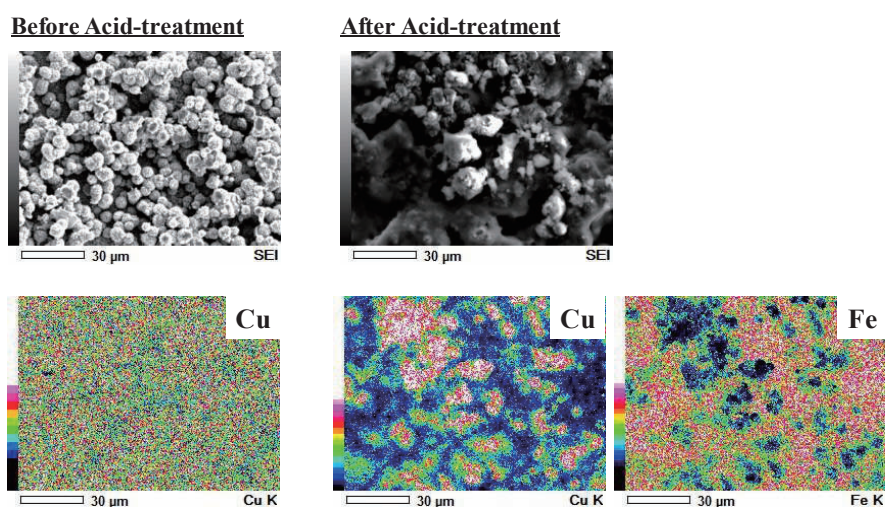


図3 亜鉛添加銅電極の酸処理前後のSEM像およびEDS元素分析

表 2 各銅-亜鉛共めつき電極のギ酸生成試験結果のまとめ

Electrode	Cu weight / mg cm ⁻²	Current / mA	Formic Acid / μmol	Formic Acid / μmol mg ⁻¹	Selectivity* / %
Cu/Fe rod	12.3	27.1	0.0	0.0	0.0
10Zn-Cu/Fe (as made)	N.D.	22.8	0.0	N.D.	0.0
1Zn-Cu/Fe (acid)	13.5	51.8	43.0	0.6	6.7
10Zn-Cu/Fe (acid)	3.46	82.5	45.1	2.6	4.4
100Zn-Cu/Fe (acid)	11.7	51.3	14.0	0.2	2.2

* : 通電した電子におけるギ酸生成に寄与した割合.

以上の結果を表 2 にまとめる. 表 2 の選択率は, 電流値とギ酸生成量の比から, ギ酸生成に消費した電子の割合を示している. 式 3-5 に示す通り, ギ酸 1 分子の生成には 2 電子を要することが分かっており, それを加味して電子の変換割合(選択率)を導出している. なお副反応としては水分解が進行しており, 投入した電子の大半は水分解に消費されていることが分かった. ギ酸生成量を比較すると, 前述の通り 10Zn-Cu / Fe (acid) が最も高い値を示しており, 銅担持量あたりのギ酸生成量で比較しても最も高い値を示した. このことから亜鉛添加 10 mol% では, 本目的に適した亜鉛溶出・銅微粒子化が達成され, 物質拡散・電荷移動が大幅に向上していることが示された. 一方, 選択率では 1Zn-Cu / Fe (acid) が最も高い値を示した. この結果から, ギ酸生成の選択率においては, 電極の表面形状が重要であることが分かった. すなわち, 高いギ酸収率を達成するためには, 物質拡散・電荷移動の向上に加え, 表面形状の制御が重要であることが分かった.

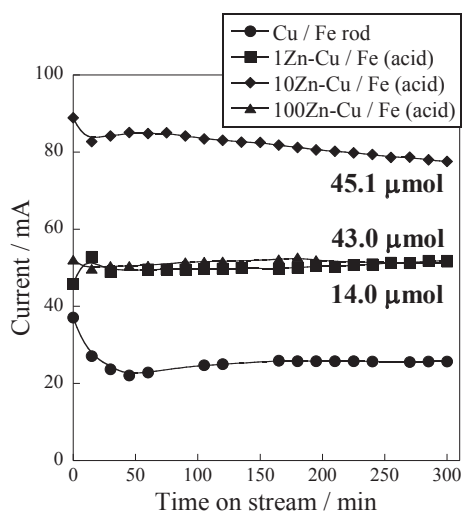


図 4 亜鉛添加銅電極の亜鉛添加量の影響

4. 結論

電気化学的な二酸化炭素還元によるギ酸生成のため, 表面積向上・物質拡散向上を狙った銅微粒子電極を調製した. その結果, 銅と亜鉛を共めつきした Zn-Cu / Fe rod に対して酸処理を行うことで, 共めつきした亜鉛が溶出し, 銅微粒子が形成されることがわかった. また本電極は, 二酸化炭素の電気化学的還元にも有効であり, ギ酸の生成が確認された. また亜鉛添加量を検討した結果, 銅に対して 10 mol% の亜鉛を添加した 10 Zn-Cu / Fe (acid) が最も高いギ酸生成活性を示した. 適切な亜鉛添加・酸処理により, 金属銅の微粒子化およびマイクロ細孔の形成が達成されたために, 表面積および物質拡散が向上し, ギ酸生成が達成された.

5. 参考文献

- [1] 内閣府「戦略的イノベーション創造プログラム(SIP) エネルギーキャリア研究開発計画」, 2017.4.1.
- [2] Y. Himeda, S. Miyazawa, T. Hirose, *ChemSusChem*, 4 (2011) 487.
- [3] Aligoli Amir Nazmi Afshar Chemical Profile: Formic acid (2014)
- [4] K. Hara, A. Kudo, T. Sakata, *J. Electroana. Chem.*, 391 (1995) 141.
- [5] M. Jitaru, D.A. Lowy, M. Toma, B.C. Toma, L. Oniciu, *J. Appl. Electrochem.*, 27 (1997) 875.
- [6] 工藤 清, 杉田信之, 竹崎嘉真, *日本化学会誌*, 3 (1977) 302.