

CuNP 修飾 BDD 電極を用いた CO₂ からギ酸への電気化学還元

SATテクノロジー・ショーケース2024

■ はじめに

二酸化炭素(CO₂)は、地球温暖化の要因となっており、その削減や利活用が重要課題となっている¹⁾。CO₂電気化学還元は利活用技術の1つであり、CO₂還元で生成できるギ酸は燃料電池の燃料として活用できることが提案されている²⁾。CO₂からギ酸への電気化学還元では、近年、銅ナノ粒子(CuNP)を修飾させたホウ素ドープダイヤモンド(BDD)電極が適合材料として注目されている³⁾。

電極上にCuNPを修飾させる方法は、焼結法⁴⁾や化学合成法⁵⁾等が挙げられ、小さい粒径の粒子を均一に修飾できることが報告されている。一方、界面修飾させたナノ材料は、脱離や界面上の移動が起こり得るため、電極の長期利用やCO₂還元の機能低下が課題となっている。また、将来的な社会実装においては、焼結法や化学合成法の高いコストや環境負荷も大きな障壁である。

電気化学的修飾法は、粒子が強力に界面に結合し、環境負荷が小さく、コストが低いなどの特徴を有するが、粒子の微細化や粒径の不均化などが課題となっている⁶⁾。

本研究では、電気化学的イオン還元法を用いてBDD電極表面上にCuNPを修飾させることで、基板に対して結合強度の強いCuNP修飾電極を作製し、長期的かつ高効率にCO₂還元できる材料の開発を志向した。

■ 実験及び結果と考察

1. CuNPの電気化学修飾

CuNPの修飾には、三電極法によるイオン還元法を用いた(溶媒:銅イオンを含む0.1 mol dm⁻³硫酸溶液, 対極:銅)。作用極のBDD電極に還元電圧を印加することで、電極界面上で銅イオンが還元され、CuNPが合成される。

Fig. 1には、異なる印加電圧と印加時間で作製した電極表面の走査型電子顕微鏡(SEM)の画像を示した。(a) -5.0 V, 100 sでは、100 nm未満の粒子が、(b) -1.5 V, 300 sでは、100 nm以上の粒子が多数修飾された。このことは、印加電圧を高くすることで反応速度が速くなる。SEM画像の結果から、短時間で高電圧を印加することが小径のナノ粒子を高密度に配置する条件であると示唆された。

CuNPの微細化かつ高密度化により、電極界面における比表面積が増加し、CO₂の還元反応性は向上する。さらなるCuNPの微細化・高密度化を目標とし、条件検討を実施していく。

2. CO₂還元

作用極に作製したCuNP修飾BDD電極、電解液に0.1 mol dm⁻³ KCl溶液を用いて、CO₂の電気化学的還元を行った。スキャン速度 -0.01 V s⁻¹、電圧範囲 -0.2 ~ -2.0 V、CO₂流量 15 cm³ min⁻¹で測定した。CO₂バブリング有無のLinear sweep Voltammetry (LSV)をFig. 2に示す。

CuNPによるCO₂還元は、約-1.2 Vから始まり、約-1.7 Vまで緩やかに観測された。今後は還元生成物の同定・定量を行う。

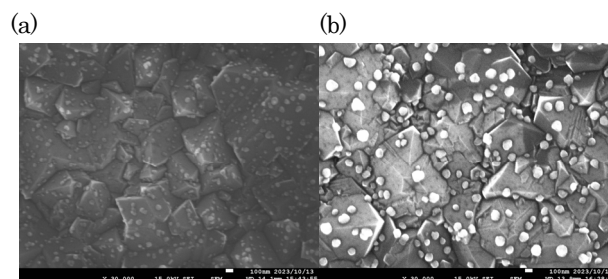


Fig.1 SEM images of copper nanoparticles electrodeposited on BDD electrode (a) -5.0 V, 100 s and (b) -1.5 V, 300 s.

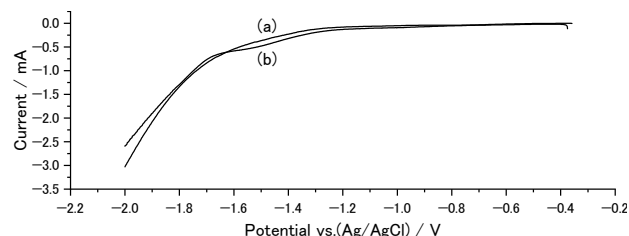


Fig.2 LSV of a BDD electrode coated with copper nanoparticles in the (a) absence and (b) presence of CO₂.

■ 参考文献

- 1) IPCC AR6
- 2) E. Alper et al., *Petroleum*, **2017**, 3, 109–126.
- 3) M. Tomisaki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 18, 7414–7420.
- 4) Hayat et al., *JOM*, **2022**, 74, 949–953.
- 5) N. Yang et al., *Anal. Chem.* **2013**, 85, 5764–5769.
- 6) N. D. Nikolić et al., *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, 588, 88–98.

■キーワード: (1) ナノ粒子
(2) ボロンドープダイヤモンド
(3) 二酸化炭素

■共同研究者: 竹村謙信(産総研)
梅木辰也(佐賀大学)

代表発表者 祖山 福人(そやま ふくと)
所属 佐賀大学大学院 先進健康科学研究科
産業技術総合研究所
センシングシステム研究センター
問合せ先 〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町807-1
TEL:0942-81-3619 FAX:0942-81-3619
E-mail:soyama.fukuto@aist.go.jp