

選択的 CO₂ 電気化学還元のための無機ナノ触媒の創製

Development of Inorganic Nanocatalysts for Selective CO₂ electroreduction

九大 I²CNER¹, 東北大 AIMR² °山内 美穂^{1,2}

I²CNER, Kyushu Univ.¹, AIMR, Tohoku Univ.² °Miho Yamauchi^{1,2}

E-mail: yamauchi@i2cner.kyushu-u.ac.jp

【はじめに】将来的に再エネ電力の価格が低下するとともに電力と水などのユビキタス資源をつかって効率的に CO₂ の還元水素化反応 (Electrochemical Hydrogenation Reaction, HER) を行うことができれば、CO₂ が化学工業における重要な炭素源になる可能性がある。安定な無極性分子である CO₂ を電気化学的に還元するのは困難であるが、堀先生らが Cu 電極は CO₂HER 活性を示すことを発見したことがきっかけとなり[1]、最近 CO₂HER 触媒の開発が大きく前進している。量子化学計算により、Cu 電極は CO₂ および反応中間体分子と適度な相互作用をもつため、高い CO₂EHR 活性を示すこともわかってきた。一方で、Cu 触媒上では CO₂ から多様な生成物が生じる、すなわち選択性が低いことが問題となっている。合金化は金属触媒の特性を改善する簡便な方法である。また、ナノ合金の構造は、構成金属の配列によって固溶体 (不規則)、金属間化合物 (規則)、相分離の構造に大きく分類することができる。我々は、水素吸蔵合金や水素透過膜として用いられる水素との親和性の高い Pd が Cu に混合されたナノ合金を作製し、触媒特性とナノ合金構造の関連性を調べた。

【結果と考察】活性炭に担持された固溶体型 CuPd ナノ合金触媒 (CuPd/C) を、活性炭と金属錯体を含む溶液に NaBH₄ を加える液相還元法により作製した。固溶体型 Cu-Pd/C を水素気流中で処理することで規則型 CuPd/C を得た。さらに Pd と Cu の逐次還元生成により相分離型の CuPd/C を作製した。XRD および STEM-EDS 測定により 3 つの異なる構造のナノ合金触媒が作製されたことを確認した。

Illinois 大学の Kenis 教授との共同研究により、フロー型の電気化学セル[2]を用いてナノ合金触媒の CO₂還元特性を調べたところ、規則型 CuPd/C 上では CO が高いファラデー効率 (>70%) で得られ、相分離型触媒上ではエチレンやエタノールなどの C₂ 化合物が高選択的に得られることがわかった。このように、原子配列により生成物選択性が大きく変化することが初めて明らかとなった[3]。発表では、CO₂EHR における生成物選択性の制御要因について議論を行う。

参考文献

[1] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, *Electrochimica Acta*, 39, 1833-1839 (1994).

[2] S. Ma, M. Sadakiyo, R. Raymond, M. Heima, M. Yamauchi, P. J. A. Kenis, *J. Power Sources*, 301, 219-228 (2016).

[3] S. Ma, M. Sadakiyo, M. Heima, R. Luo, R. T. Haasch, J. I. Gold, M. Yamauchi, P. J. Kenis, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 47-50 (2017).