

奨励金No.1615

## 酸性環境 CO 電解還元のための電解質アニオン添加による触媒構造制御

小畑 圭亮  
東京大学 講師

### Controlling the structure of Cu electrocatalysts through electrolyte anion additives for electrochemical CO reduction in acidic environments

Obata Keisuke  
The University of Tokyo, Lecturer



本研究では、Cu 電極の性能を電解質および触媒層構造から制御する手法を検討した。リン酸イオンの電解質への添加により、Cu 表面を動的に再構成し、反応表面積を増加させて、反応速度を向上できることが分かった。また、形状制御 Cu 粒子から成る触媒層では、空隙構造により CO<sub>2</sub> 供給と CO 滞在時間が変化し、CO<sub>2</sub>・CO 還元における反応速度とエチレン選択性を制御できることを見出した。

This study investigated strategies for controlling the performance of Cu electrodes through electrolyte composition and catalyst-layer structure. Addition of phosphate ions to the electrolyte dynamically reconstructed Cu surfaces, increasing the reactive surface area and enhancing reaction rates. In catalyst layers composed of shape-controlled Cu particles, the pore architecture altered CO<sub>2</sub> supply and CO residence time. Consequently, both reaction rates and ethylene selectivity in CO<sub>2</sub> and CO reduction could be controlled through the catalyst-layer mesostructure. These findings demonstrate the importance of integrating electrolyte effects and mesoscale electrode design for Cu-based electrocatalysis.

#### 1. 研究内容

##### 1. Cu とリン酸イオン電解質の相互作用

水電解や CO<sub>2</sub> 電解還元を低コスト化するには、貴金属量を減らし、Cu などの安価な金属を反応電極として活用する必要がある。しかし、Cu は反応条件に応じて金属、酸化物、溶解種の間で状態が変化しやすく、その表面状態をどのように制御するかが性能向上の鍵となる。本年度はまず、Cu 表面と電解質アニオンがどのように相互作用し、水素生成のモデル反応に影響するかを調べた。具体的には、ホウ酸緩衝液にリン酸イオン (Pi)

を添加した電解液を用い、Cu 多孔質フォームおよび Cu プレートの電気化学応答を評価した。

図 1 には、Cu フォームの水素生成性能と表面酸化還元挙動を示す。K-ホウ酸単独や炭酸塩を含む電解液、さらに pH 14 の KOH と比較して、K-ホウ酸/K-リン酸混合電解液では同じ電流密度に必要な過電圧が大きく低下した（図 1a）。特に、Pi 濃度の増加に伴い、酸化電流から見積もられる表面酸化還元電荷と二重層容量が増大し、 $-100 \text{ mA cm}^{-2}$  付近での過電圧が低下した（図 1b, c）。一方で、図 1a の Tafel 勾配は大きく変化しなかつ

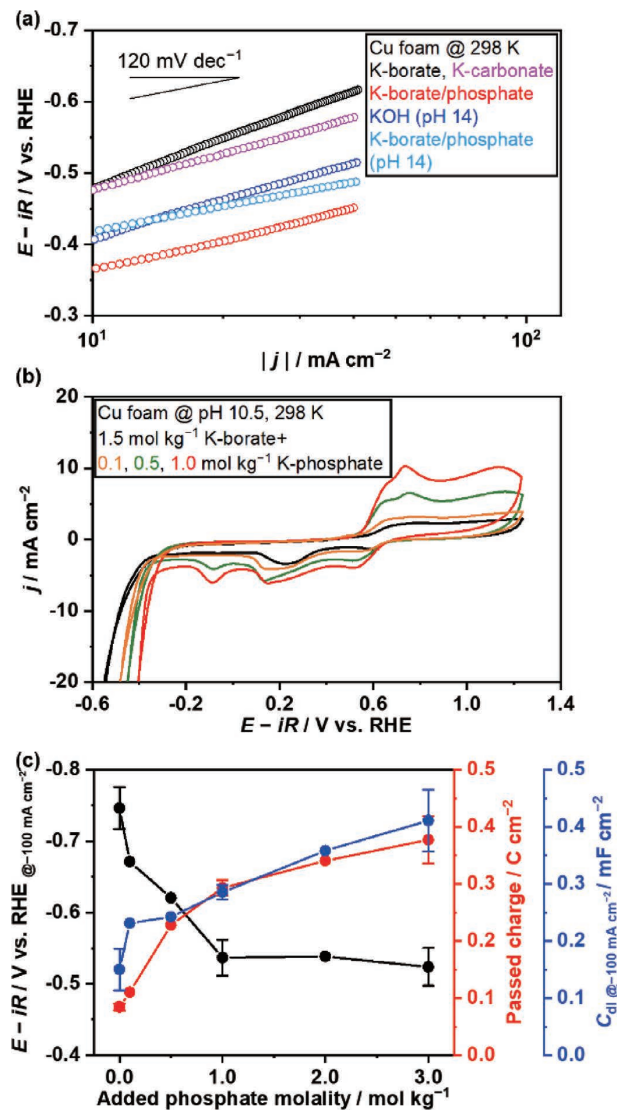


図 1. リン酸イオンを含む電解液中における Cu フォームの水素生成性能と表面酸化還元挙動

ため、Pi 添加による性能向上は、反応機構そのものの劇的な変化というよりも、電気化学的に利用可能な Cu サイト数の増加に由来すると考えられる。すなわち Pi は、単なる緩衝成分として働くだけではなく、Cu 表面の酸化・溶解・再析出を促進し、反応に関与できる表面を動的に増加させる役割を持つ。

この表面再構成は、反応後の形態観察からも確認された。図 2 に示すように、K-ホウ酸単独で反応させた Cu 板の表面変化は小さいのに対し（図 2b）、K-ホウ酸/K-リン酸混合電解液では顕著な粗面化が観察された（図 2c）。一方、リン酸を含

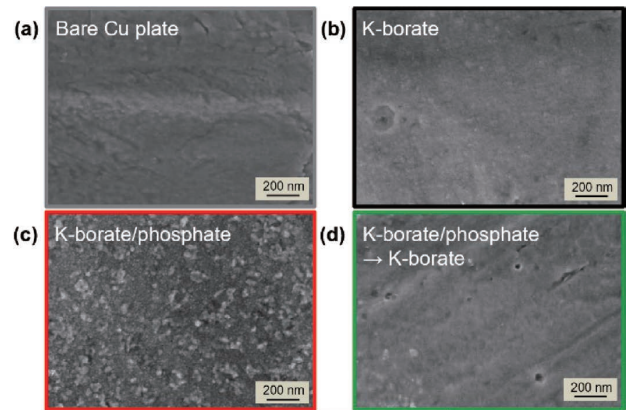


図 2. 各電解液中で反応を行った後の Cu プレート表面の SEM 像

む電解液から新しい K-ホウ酸電解液へ戻すと、表面は再び比較的平滑になり（図 2d）、水素生成性能も K-ホウ酸単独の場合に近づいた。これは、Cu と Pi の相互作用が不可逆的な析出物形成ではなく、電位および電解液組成に応答して変化する動的な界面化学であることを示している。以上より、Pi との相互作用により Cu 酸化物を含む表面状態と反応表面積が可逆的に変調され、反応速度が向上することを明らかにした。Cu とリン酸イオンの相互作用を明らかにするため、様々な電解液中のオペランド X 線吸収分光を行っている。

## 2. Cu 粒子形状に基づく CO<sub>2</sub>・CO 還元反応場の制御

次に、Cu 触媒を CO<sub>2</sub>・CO 電解還元へ展開し、Cu 粒子の形状が触媒層内部の物質輸送と生成物選択性に与える影響を検討した。Cu は CO<sub>2</sub> 電解還元においてエチレンなどの多炭素生成物を与える数少ない金属触媒であるが、高電流密度条件では、触媒の化学組成だけでなく、気相 CO<sub>2</sub>、液相電解液、固体触媒が共存する触媒層内部の反応場が重要となる。特に、CO<sub>2</sub> から一度生成した CO は多炭素生成物への重要な中間体であり、CO の局所濃度や滞在時間を制御することで、C-C 結合形成を促進できる可能性がある。

そこで、フレーク状、リーフ状、球状の CuO 前

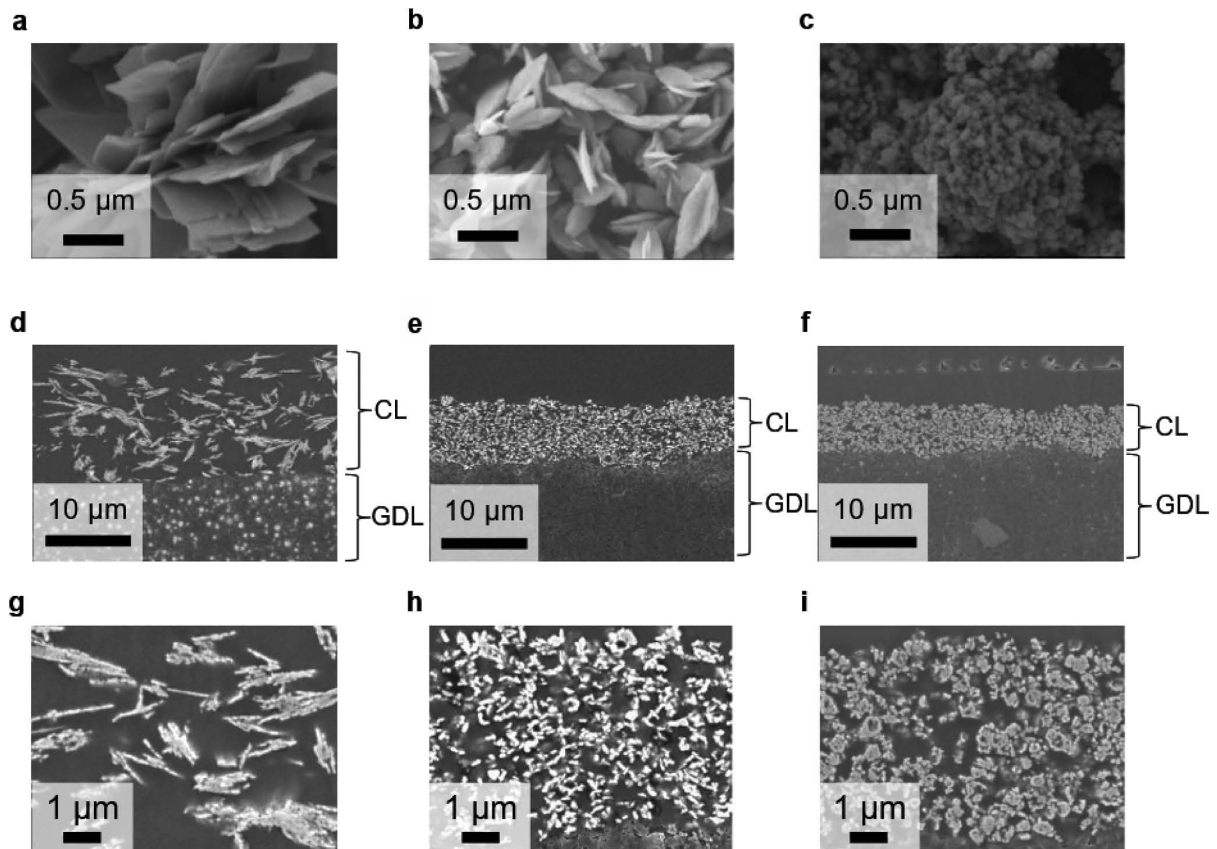


図 3. 形状制御 CuO 前駆体粉末および CO<sub>2</sub> 還元後の Cu 触媒層断面の SEM 像

駆体粉末を用いてガス拡散電極上に Cu 触媒層を作製した。図 3 には、各前駆体の SEM 像と、CO<sub>2</sub> 還元後の触媒層断面を示す。Cu 担持量をそろえても、フレーク状粒子は厚く大きな空隙を持つ触媒層を形成し、球状粒子は薄く密に充填した層を形成した。リーフ状粒子はその中間的な構造を示した。このように、同じ Cu 系触媒であっても、粒子形状によって触媒層の厚さ、空隙率、粒子間距離が大きく変化し、反応物および中間体の輸送経路を設計できることが分かった。

図 4 では、形状制御 Cu 触媒層の CO<sub>2</sub> 還元および CO 還元性能を比較した。まず、図 4b に示すように、少量の Cu 担持量では触媒層厚みの影響が小さく、フレーク状、球状粒子の生成物分布に大きな差は見られなかった。この結果は、各 Cu 触媒の表面そのものが持つ Intrinsic な CO<sub>2</sub> 還元選択性は大きく異なることを示している。一方、図 4a、c、d に示すように、Cu 担持量を増加

させ、反応界面を厚膜化すると、粒子形状に由来する触媒層構造の違いが顕在化した。すなわち、低担持量で観察される Intrinsic な活性・選択性の差ではなく、高担持量条件で形成される三次元反応場の違いが、全体の CO<sub>2</sub> 変換速度および C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 生成速度を支配することが分かった。球状粒子由来の緻密な触媒層は、粒子間距離が小さく、見かけの三相界面を大きく形成しやすいため、CO<sub>2</sub> の変換速度および全電流密度を高めるのに有利であった。一方で、触媒層が比較的薄く、生成した CO が速やかに拡散するため、CO の滞在時間は短く、C-C 結合形成を経るエチレン生成は限定的であった（図 4c）。これに対し、フレーク状粒子由来の触媒層は厚く、多孔的で大きな空隙を有するため、CO<sub>2</sub> 供給は相対的に制限されるものの、生成した CO が触媒層内に長く滞在しやすい。このため、表面\*CO 被覆率が高まり、CO 二量化を経るエチレン生成が促進されたと考えられる。

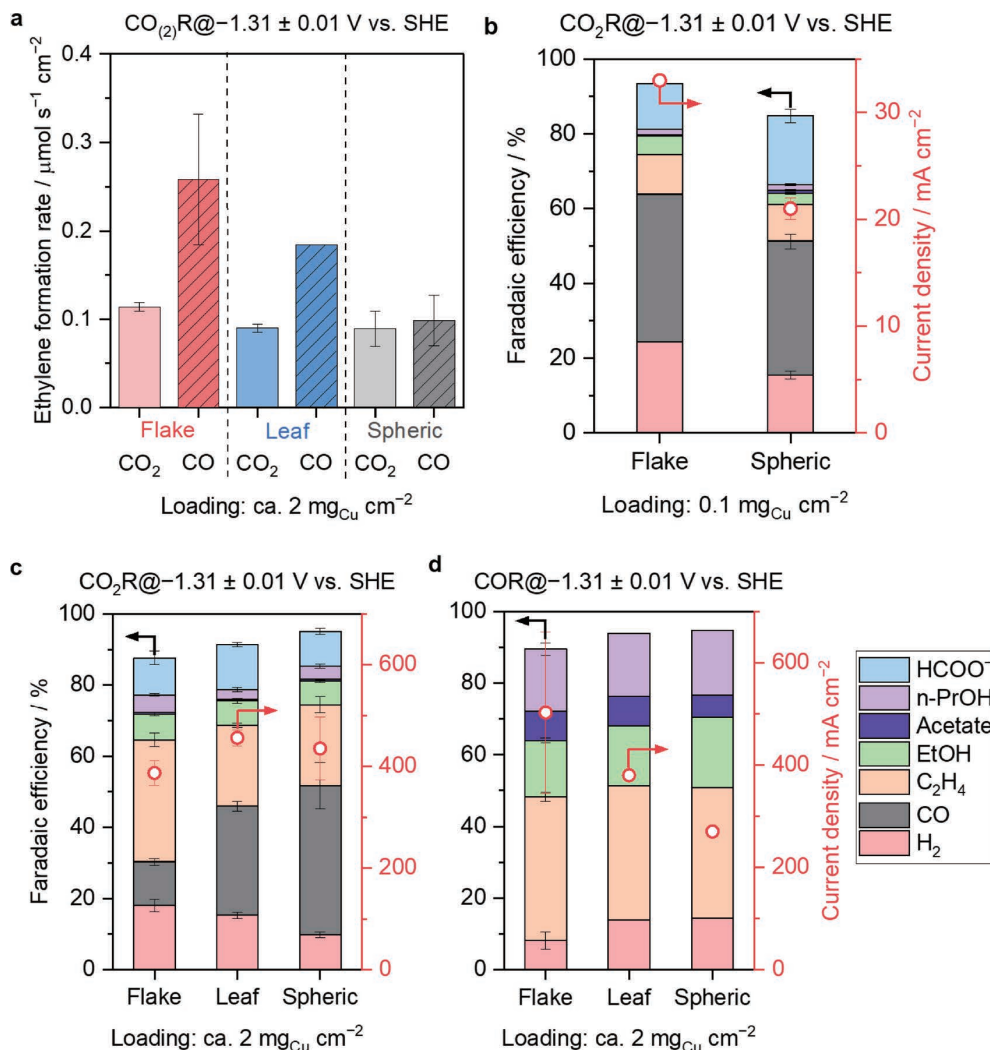


図 4. 形状制御 Cu 触媒層の  $\text{CO}_2$  還元および  $\text{CO}$  還元性能の比較

さらに、図 4d に示す  $\text{CO}$  を直接供給した  $\text{CO}$  還元条件では、フレーク状触媒においてエチレン生成速度が大きく向上したことから、フレーク状触媒層は  $\text{CO}$  が十分に存在する条件で C-C 結合形成に適した反応場を提供することが示された。なお、図 4a は  $\text{CO}_2$  還元および  $\text{CO}$  還元の全体的な比較を示しており、本図全体を通じて粒子形状と触媒層構造が反応特性に与える影響を俯瞰できる。以上より、Cu 粒子の形状制御は、単に触媒表面積や Intrinsic な活性を変えるだけでなく、厚膜化した触媒層内の  $\text{CO}_2$  供給、 $\text{CO}$  生成、 $\text{CO}$  滞在時間のバランスを制御する手段であることが明らかとなった。この知見を用いたタンデム触媒層設計について、さらに検討を行っている。

## 2. 発表（研究成果の発表）

河野佑紀、小畑圭亮、倉持達司、高鍋和広「形状制御した銅粉末による二酸化炭素電解還元の触媒層設計」、電気化学会第 93 回大会（東京理科大学野田キャンパス、2026 年）