

【論文】

二酸化炭素の銅・銅酸化物電極を用いた光照射下におけるパルス電解還元

嶋野 浩史¹, 大浦 博樹², 山崎 澄男³

Pulsed electroreduction of Carbon Dioxide using Copper and Cuprous Oxide

Electrode under UV Irradiation

Koji SHIMANO¹, Hiroyuki OHURA², and Sumio YAMASAKI³

Abstract:

Pulsed electroreduction of CO₂ in alkaline solution on copper electrode and cuprous oxide electrode were studied under irradiation. Methane, ethylene and ethanol were reported to be obtained by electroreduction of CO₂ in alkaline solution on copper electrode previously. And more amounts of methane and ethylene were reported to be obtained by the pulsed electroreduction than by the direct electroreduction on copper electrode⁶⁾⁷⁾. We tried to apply pulsed electroreduction of CO₂ in alkaline solution with setting high anodic potential of copper electrode. As the results, we found that in pulse electroreduction using copper electrode, faradic efficiency of methane which was the competitive product of ethylene was decreased, and at higher anodic potential than +0.5V, Cu₂O and CuO were found to be generated on copper electrode surface and act on the reduction of CO₂ in alkaline solution under irradiation.

By using Cu₂O electrode instead of Cu electrode in the electroreduction of CO₂, we found that only ethylene was produced selectively, and methane was very little produced, and moreover ethane was produced by addition of palladium-Alumina in cathodic compartment⁸⁾.

And, we tried to find the effectiveness of addition of various kinds of metal and metal oxides on the products in this pulsed electroreduction of CO₂

The detailed mechanism of this phenomena will be discussed in the next paper.

Keywords: Carbon dioxide, Pulse electroreduction, Cuprous oxide, Under irradiation

1 緒言

二酸化炭素を有機化合物資源として再利用する手段の一つとして二酸化炭素の電気化学的還元による方法がある¹⁾²⁾³⁾。パルス電流で銅電極を用いて電解還元を行うと、電解酸化還元により生じるグラファイトイックカーボンによる電極表面の汚染を排除す

ることができ、水素発生⁴⁾⁵⁾を抑制するとともにメタン、エチレンのファラデー効率が向上し、長期安定を図ることができる⁶⁾⁷⁾⁸⁾。

本研究では、銅・銅酸化物電極を用いた二酸化炭素の光照射下におけるパルス電解還元において、Cu電極へのCu₂Oの表面電析によって得られるエチレン生成の選択性、パラジウム-アルミナ添加により新たに高効率で確認したエタン選択的生成、その他の金属酸化物粉末の添加効果、及び溶液中の生成物の有機物量について検討した。

¹九州産業大学工学研究科工業化学専攻

²九州産業大学工学部工業化学科

³九州産業大学工学部工業化学科

2 実験

2. 1 操作

CO₂で飽和した 0.1M-KHCO₃ 電解液(180ml)を二層型反応装置のアノード槽,カソード槽に満たし、作用極として Cu 電極または Cu₂O 電極をカソード槽へ、対極として Pt 電極をアノード槽へ固定した三電極系を形成し、両槽を陽イオン交換膜(Nafion117)で仕切り参照電極として Ag/AgCl 電極を使用したポテンシヨ/ガルバノスタットを用いてカソード電位は任意の電位で、アノード電位は 0.05V でパルス電解還元を行い、パルス印加時間 (Anode/cathode setting time duration) は通常 3 秒とし全カソード印加時間は 30 分、金属酸化物粉末添加時には TOC の測定のため 60 分で還元を行った。作用極側面のセル壁面に石英窓を設け、紫外光(ウシオ超高压水銀ランプ(500W)照射装置)が直接 Cu または、Cu₂O 電極表面(1cm²/2)にあたるようにした。Cu 板は純度 4N(ニラコ製)を用いた。添加剤には Ni, NiO, Zn, ZnO, Cu, CuO, Cd, CdO, Pd-Al₂O₃ を使用した。カソード層は、電解還元中常にマグネチックスターラーにて攪拌した。Fig.1 に装置図を示す。

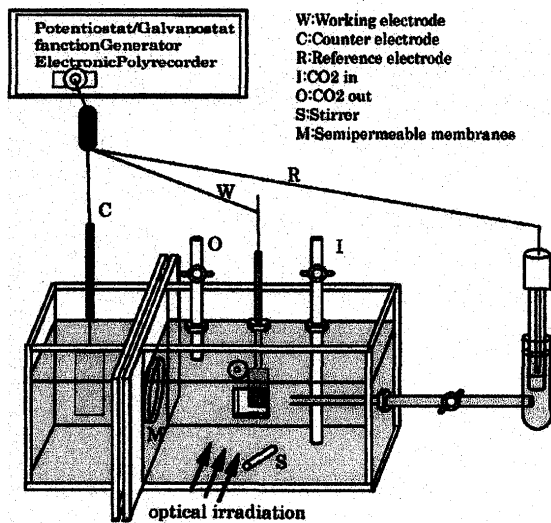
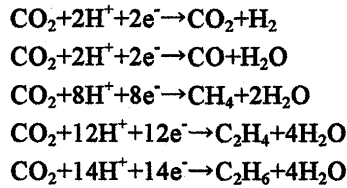


Fig.1 Experimental apparatus

2. 2 定性・定量分析・生成効率

電解還元作用する電流値はクーロメーターで読み取った。生成物質はガスクロ島津 GC-14A FID でメタン、エチレンを、ガスクロ島津 GC-8A TCD で水素、一酸化炭素を、島津 TOC で溶液中の有機物量を分析した。前処理として溶液中の二酸化炭素を除去するため水酸化バリウムにより炭酸バリウムとし

て沈殿させ吸引ろ過した後塩酸によって無機炭素の除去 pH 調整し TOC を測定した。各生成物質の生成効率(%)は、



を基にファラデー効率は(Faraday の法則から算出した消費電流量(C) / クーロメーターにより測定した電解還元を用いた全電流量(C))×100 により求めた。

3 結果および考察

3. 1 二酸化炭素の光照射下における銅電極パルス電解還元

0.1M-KHCO₃ 電解液を用いた銅電極のパルス電解還元電位変化による生成効率を Fig.2 に示す。

水素の生成効率が減少している電位域でメタンやエチレンが Total 約 70%と高い生成効率を示した。光の効果はメタンの生成効率は減少しエチレンの生成効率は若干上昇させた。

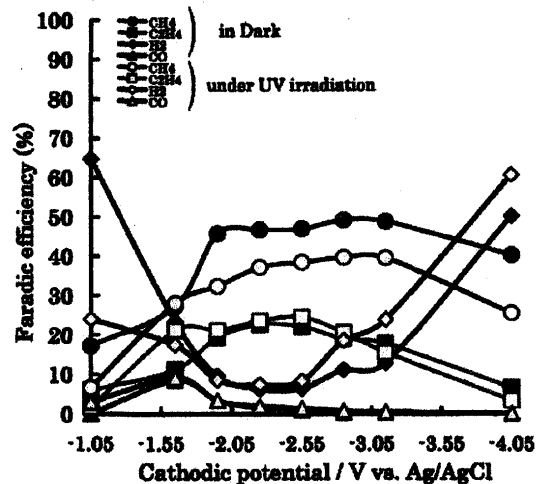


Fig.2 Dependence of faradic efficiency on cathodic potential in 0.1M-KHCO₃ electrolyte solution under pulse electroreduction of carbon dioxide using copper electrode.

Anode setting potential (Ea):+0.05V vs Ag/AgCl

3. 2 Cu₂O 電極の作成

Fig.3 には銅板を加熱処理して作成した Cu₂O 電極表面と比較用に Cu 電極表面の X 線回折結果を示す。これにより Cu 電極表面に均一に Cu₂O を被覆していることがわかった。

この電極を用いエチレン生成の選択性について検

討した。

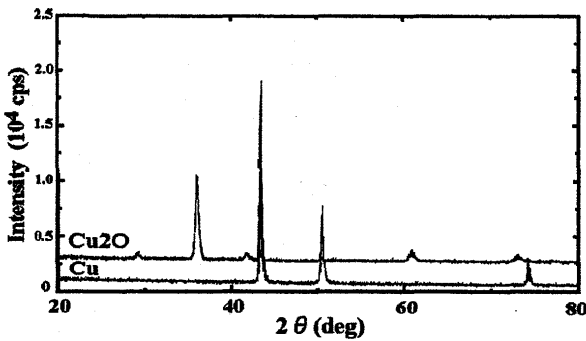


Fig.3 X-RAY diffraction pattern of a copper and cuprous oxide

3. 3 二酸化炭素の酸化銅物電極による電解還元

Fig.4にCu₂O電極を用いた二酸化炭素の電解還元の各生成物質の生成効率を示す。Cu₂Oを電極として用いるとメタンの生成は完全に抑制され、エチレン生成への選択性を得ることが出来た。また、それに伴いエチレンの生成効率は、水素の生成効率が低下する電位域で最大を示し、Cu電極による二酸化炭素の電解還元時の生成効率よりも約10%増加した。また、光照射下では暗所よりもエチレン生成効率が低い電位域があり、水素生成効率が暗所よりも低い値を示していることから、光照射により水素が暗所より効率的にエチレン生成に消費されたと考えられる。

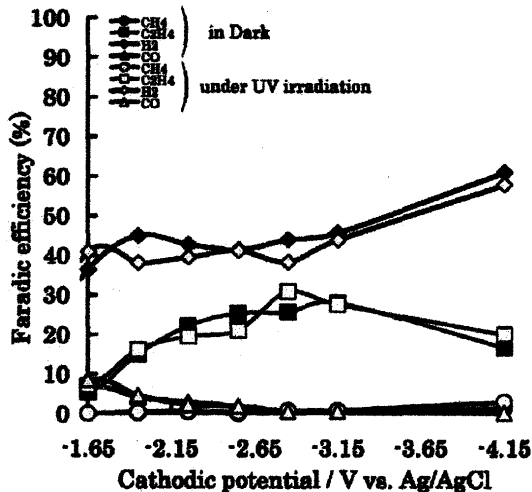


Fig.4 Dependence of faradic efficiency on cathodic potential in 0.1M-KHCO₃ electrolyte solution under electroreduction of carbon dioxide using cuprous oxide electrode.

次にFig.5にCu₂O電極を用いた二酸化炭素の電解還元の各生成物質の生成量変化、Fig.6にCu電極を

用いた二酸化炭素の電解還元の各生成物質の生成量変化を示す。Fig.5とFig.6を比較するとわかるように、Cu₂O電極を用いた場合メタンの生成が完全に抑制されていることがわかる。そしてエチレン生成量はCu電極を用いた場合よりも最大で約2倍と大きくなった。また、光照射を行うとエチレンの生成量が若干増加している。これはCu₂Oの光触媒効果であると考えられる。

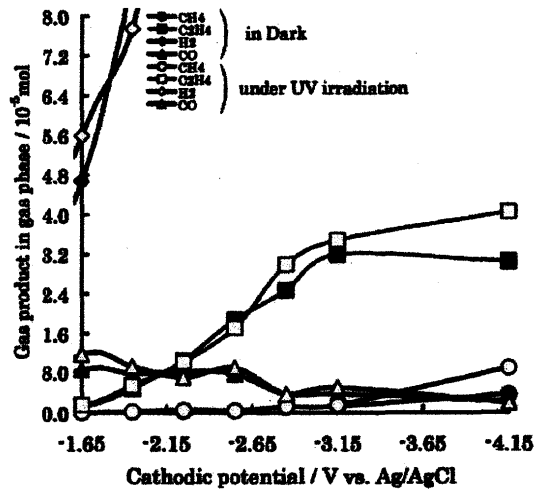


Fig.5 Dependence of gas products on cathodic potential in 0.1M-KHCO₃ electrolyte solution under electroreduction of carbon dioxide using cuprous oxide electrode.

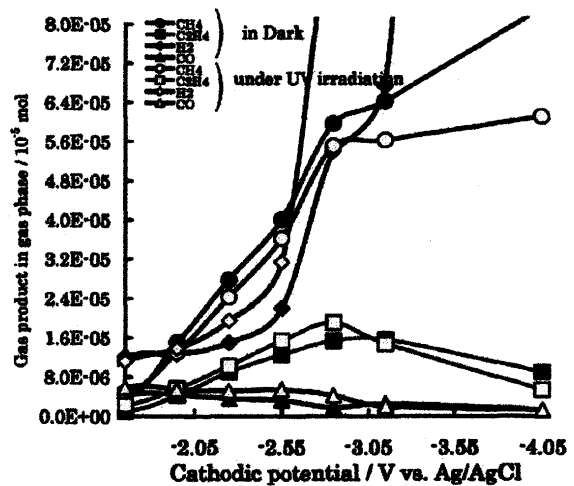


Fig.6 Dependence of gas products on cathodic potential in 0.1M-KHCO₃ electrolyte solution under pulse electroreduction of carbon dioxide using copper electrode.

3. 4 Pd-Al₂O₃ 添加によるエタンの高効率・選択的生成

Fig.7にカソード設定電位-2.55VでのCu₂O電極を用いた二酸化炭素の電解還元においてパラジウム-

アルミナ添加量変化による各生成物質の生成効率を示す。パラジウム-アルミナを添加していくと、エチレンの生成は失われていき、それに伴い生成したエタンは添加量 0.3g にて最大で生成効率約 40%を示した。

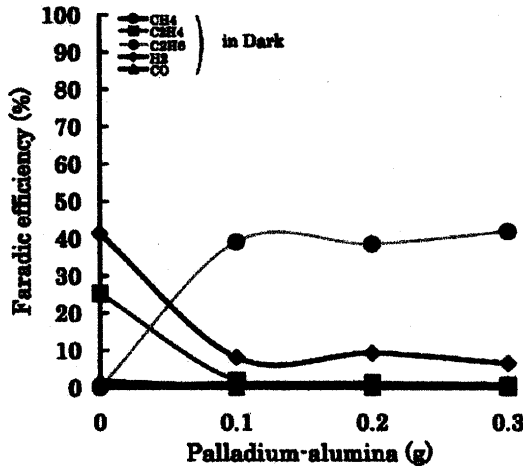


Fig.7 Dependence of faradic efficiency on the amount of addition of palladium-alumina in 0.1M-KHCO₃ electrolyte solution(180ml) under electroreduction of carbon dioxide using cuprous oxide electrode.

Fig.7 より、パラジウム-アルミナ添加は主にエチレン生成への反応過程で作用し水素をより付加させエタンを生成すると考えられる。酸化アルミニウムを添加して同様な実験を行い、無添加時と比較したが目立った変化はなかったためエタンの生成はパラジウム添加の効果であると考えられる。パラジウムは水素を吸収して、内部に貯える性質を持つ。この性質が電極表面でエチレン生成への反応機構に作用し水素をより付加させエタンを生成させたと考えられる。

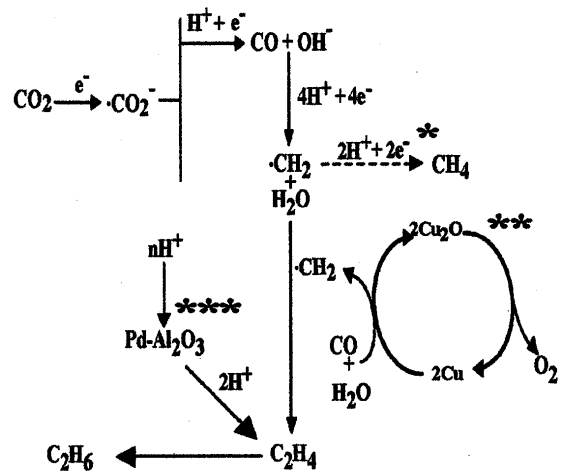
3. 5 二酸化炭素の銅酸化物電極を用いた電解還元、及びパラジウム-アルミナ添加によるエタン選択的生成の反応機構

Fig.8 に二酸化炭素の酸化銅電極を用いた電解還元によるエチレンの選択的生成、及びパラジウム-アルミナ添加によるエタンの選択的生成において推測される反応機構を示す。

銅酸化物電極の電極表面に形成している Cu₂O 膜は、比較的安定ではないにもかかわらず、実験中安定してエチレン生成の選択性を獲得できる。これは Cu₂O のレドックスサイクルが電極表面で働いていると考えられる。従来パルス電解還元において、ア

ノード印加によって生成した Cu₂O が二酸化炭素の還元反応に促進物質として働くと考えられてきた。しかし、Cu から Cu₂O が電解還元中に生成することは非常に困難であるため否定する意見もあった。今回、あらかじめ Cu₂O を Cu 電極表面に形成して電解還元を行うと Cu₂O はレドックスサイクルによって電解還元中、電極表面に安定して存在し、メタン生成の反応機構を抑制し、エチレン生成に特化した反応機構を作り出すということがわかった。

次にパラジウム-アルミナは水の電気分解より生成した水素を吸蔵してエチレン生成の際に放出して C=C 結合を切り水素を付加させることでエタンを生成したと考えられる。



- *) Methane is hardly generated under electroreduction of carbon dioxide using cuprous electrode.
- **) Redox reaction cycle of Cu₂O on the surface of cuprous oxide electrode.
- ***) Hydrogen occlusion and hydrogen discharge by palladium-alumina.

Fig.8 The reaction mechanism hypothesis under electroreduction of carbon dioxide using cuprous electrode and by addition of palladium alumina.

3. 6 様々な金属酸化物粉末の添加による生成ガスへの影響

パラジウム-アルミナを添加した際に水素吸蔵効果により新たにエタンの生成が確認できたことから他の水素吸蔵金属を中心に様々な金属粉末、及び金属酸化物粉末を添加し、生成ガスに与える影響を確認した。

Fig.9 に二酸化炭素の銅電極を用いたパルス電解還元における金属酸化物粉末の添加効果、Fig.10 に二酸化炭素の Cu₂O 電極を用いた定電位電解還元における金属酸化物粉末の添加効果を示す。

Fig.9よりニッケル、酸化ニッケル添加では水素の生成効率が最大80%と大幅に上昇し、亜鉛、酸化亜鉛添加では一酸化炭素の生成効率が最大65%と大幅に上昇した。また、銅、酸化銅添加では全体のガス生成効率 Total 20%以下と大きく低下した。

Fig.10でもニッケル、酸化ニッケル添加で水素が最大70%、亜鉛、酸化亜鉛添加で一酸化炭素が最大30%、銅、酸化銅添加で生成効率 Total 20以下と添加効果見られるが、メタンの生成が無くなりエチレンと水素の生成効率が全体として高く、Cu₂O電極としての効果が現れている。

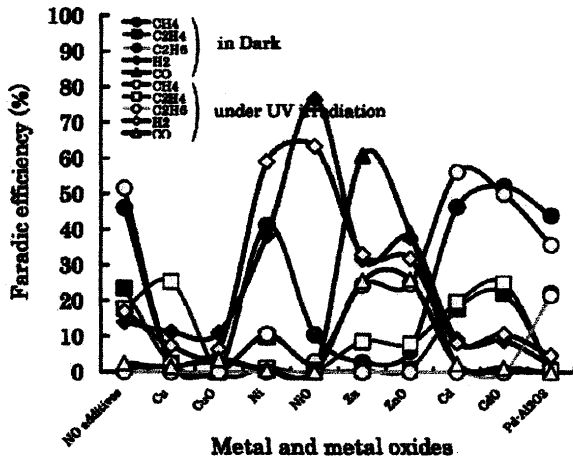


Fig.9 Dependence of faradic efficiency on the addition of various metals and metal oxides in 0.1M-KHCO₃ electrolyte solution under pulse electroreduction of carbon dioxide using copper electrode.

Anode setting potential (Ea): +0.05V vs Ag/AgCl

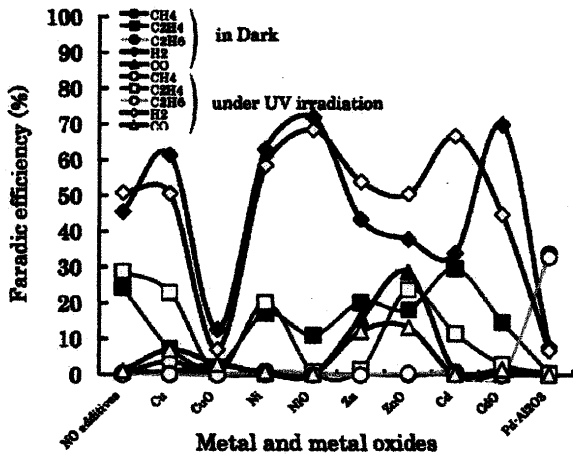


Fig.9 Dependence of faradic efficiency on the addition of various metals and metal oxides in 0.1M-KHCO₃ electrolyte solution under electroreduction of carbon dioxide using cuprous oxide electrode.

3. 7 溶液中の有機生成物量

電解時に溶液に銅、酸化銅を添加した際に全てのガス生成物の生成効率が大幅に低下したがクーロンメーターによる電気量は無添加時と大差ない事から溶液中の生成物に着目し、溶液中の有機物量 (Toal Organic Carbon) を測定した。

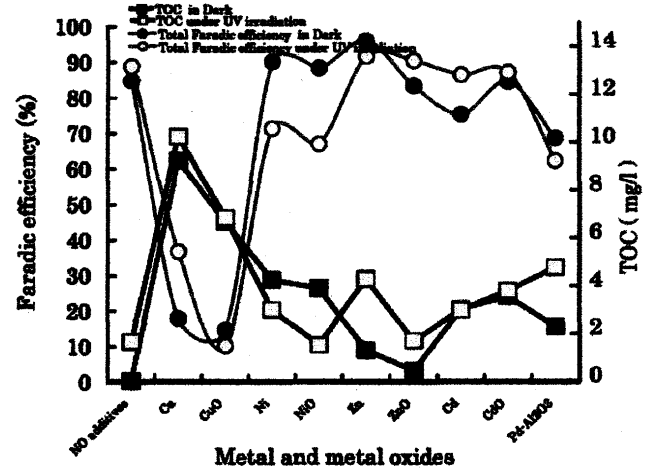


Fig.11 Dependence of TOC on the addition of various metals and metal oxides in 0.1M-KHCO₃ electrolyte solution under pulse electroreduction of carbon dioxide using copper electrode.

Anode setting potential (Ea): +0.05V vs Ag/AgCl

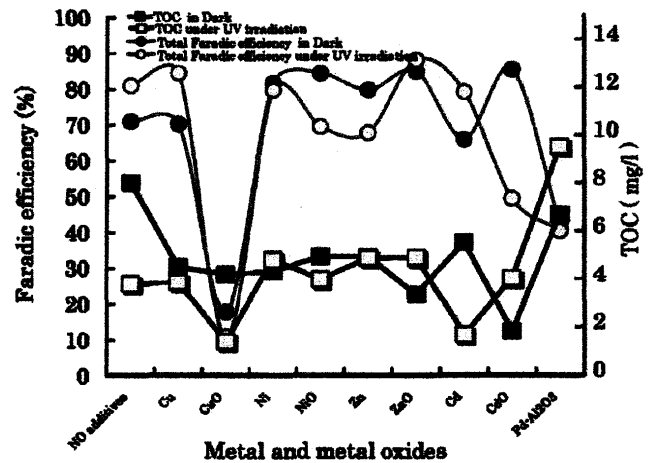


Fig.12 Dependence of TOC on the addition of various metals and metal oxides in 0.1M-KHCO₃ electrolyte solution under electroreduction of carbon dioxide using cuprous oxide electrode.

Fig.11 に二酸化炭素の銅電極を用いたパルス電解還元における金属酸化物粉末の添加による TOC、Fig.12 に二酸化炭素の Cu₂O 電極を用いた定電位電

解還元における金属酸化物粉末の添加による TOC を示す。

Fig.11、Fig.12 共に全ガス生成効率と比較してあるが、酸化銅添加時を除き全ガス生成効率が高い条件では TOC は低く、全ガス生成効率が低い条件では TOC が高くなっており、ガスの生成に使われなかった電気量は溶液中の生成物に使われていた事が解る。

3. 8 添加した酸化銅粉末の還元

全ガス生成効率が著しく低かった酸化銅添加時の TOC が低く、この条件では電気量が何に使われたのかが説明できない。電解時間を 10 時間以上の長時間での電解還元を行った際に黒色の酸化銅粉末が赤褐色に変色していた。よって酸化銅粉末自体の還元で電気が消費されたと考えられる。

Fig.13 にカソード印加時間 60 分で酸化銅を添加した二酸化炭素の Cu_2O 電極を用いた電解還元後の粉末の X 線回折結果を示す。Fig.13 より添加した酸化銅粉末が還元していることが確認できる。

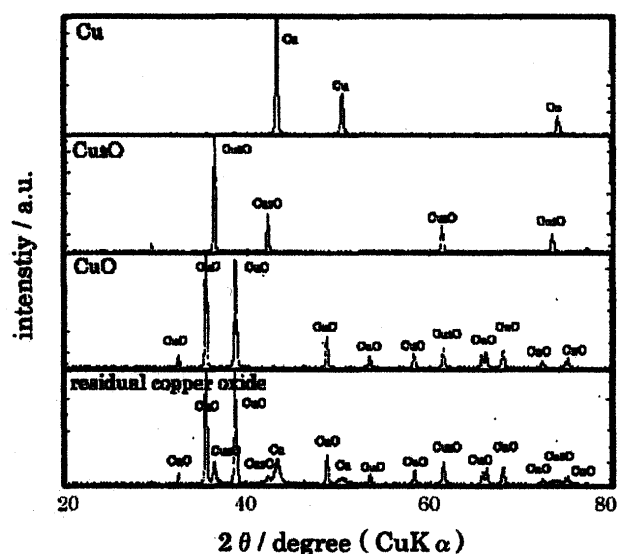


Fig.13 X-RAY diffraction pattern of residual copper oxide powder after electroreduction of the carbon dioxide in which CuO powder was added.

4 結論

以下の結果をまとめると次のようになる。

- 1) 二酸化炭素の銅電極を用いたパルス電解還元において、炭酸水素カリウムを電解溶液に用いることによりメタン、エチレンの安定した生成効率を得ることができる。
- 2) 二酸化炭素の電解還元において Cu_2O 電極を用いると高い効率でエチレンを選択的に生成できる。ま

た、エチレンの生成量は Cu 電極を用いたパルス電解還元と比較すると最大で約 2 倍に大きくなる。また、 Cu_2O 電極表面上に光照射を行うと暗所よりも生成効率及び生成量が大きくなる。

3) Cu_2O は電解還元中、それ自身のレドックスサイクルによって Cu 電極表面上に安定して存在し、メタン生成の反応機構を抑制し、エチレン生成に特化した反応過程を作り出す。

4) 二酸化炭素の Cu_2O 電極を用いた電解還元においてパラジウム-アルミナを添加すると、生成効率約 40% で選択的にエタンを生成する。

5) 二酸化炭素の電解還元において、ニッケル、酸化ニッケル添加では水素の生成効率が大幅に上昇し、亜鉛、酸化亜鉛添加では一酸化炭素の生成効率が上昇、銅、酸化銅添加では全体のガス生成効率 Total 20% 以下と大きく低下する。生成効率は電極に用いる金属と添加する金属両方の影響を受ける。

6) 二酸化炭素の電解還元において酸化銅以外の金属酸化物を添加した際の溶液中の TOC は、全ガス生成効率の高い条件では TOC は低く、全ガス生成効率の低い条件では TOC は高くなり溶液中に有機物が生成している。

7) 二酸化炭素の電解還元において酸化銅を添加すると、添加した酸化銅自体が還元する。

参考文献

- 1) Y.Hori, K.Kikuchi, S.Suzuki, Chem. Lett., 1695(1985)
- 2) Y.Hori, H.Wakebe, T.Tsukamoto, and O.Koga, Electrochimica Acta, 39, 1833(1994)
- 3) 井上 祥平, 泉井 桂, 田中 晃二編, “二酸化炭素—化学・生化学・環境—”, 東京化学同人, 44(1994)
- 4) M.Azuma, K.Hashimoto, M.Hiramoto, M.Watanabe, and T.Sakata, J. Electrochem. Soc., 137, 1772(1990)
- 5) Y.Hori, DENKIKAGAKU, No.1(1990)
- 6) R. Shiratuti, 二酸化炭素の電気化学的固定化に関する研究.(九州工業大学学位論文, 1995)
- 7) Tetuhiko. Sato, パルス電解還元による二酸化炭素の再資源化に関する研究(九州産業大学修士論文, 1998)
- 8) Toshiro. Morita, 二酸化炭素の銅・酸化銅電極を用いたパルス電解還元(九州産業大学修士論文, 2004)