

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：33-2406031P

B L 番号：BL07

(様式第 5 号)

走査型 X 線蛍光顕微鏡による CO₂ 電解用カソード触媒の オペランド観察

Operando Analysis of cathode catalyst of CO₂ electrolysis by SXFM

高松大郊・平野辰巳・米山明男

Daiko Takamatsu, Tatsumi Hirano, Akio Yoneyama

株式会社日立製作所・九州シンクロトロン光研究センター
Hitachi, Ltd., SAGA Light Source

- ※ 1 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 3 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

カーボンニュートラル実現に向けて、CO₂ を電気化学的に有用化学品や燃料に直接変換する CO₂ 資源化技術の実用化が求められている。我々は、CO₂ 還元生成物の中でも、エネルギー密度が高く付加価値が高い多炭素化合物(C₂₊)合成の反応効率向上を目的に、銅 (Cu) 系カソード触媒による CO₂ 電解反応の支配因子解明を目指した研究を進めている。本実験課題では、マイクロビーム走査型 X 線蛍光顕微鏡を用いて、CO₂ 電解中の Cu 触媒担持ガス拡散電極内の Cu 触媒形態のその場可視化を試みた。その結果、CO₂ 電解中に、ガス拡散電極内部に Cu 触媒が電解液と共に浸透し、溶解・再析出する様子を可視化することに成功した。本実験課題で得られた電解中の Cu 触媒の動的な再配置という描像は、これまでに報告されていない新たな知見であり、CO₂ 電解の反応機構解明につながる。

(English)

The conversion of CO₂ into valuable chemicals and fuels through electrochemical CO₂ reduction reactions (CO₂RR) using renewable energy is a promising approach for the development of a sustainable, carbon-neutral society. We are conducting research aimed at elucidating the dominant factors of the CO₂RR using copper (Cu)-based cathode catalysts to improve the reaction efficiency in the synthesis of multi-carbon (C₂₊) compounds, which have higher energy density and value among the products of CO₂RR. In this study, *operando* visualization of the Cu catalyst morphology in a Cu catalyst-supported gas diffusion electrode during CO₂RR was applied using microbeam scanning X-ray fluorescence microscopy. As a result, the dynamic behavior of Cu permeation and redeposition in the gas diffusion electrode with the electrolyte during CO₂RR was successfully obtained. The depiction of the dynamic relocation of Cu catalysts during the CO₂RR observed in this study is a new finding, which has not been reported before, and is useful for elucidating the reaction mechanism of CO₂RR.

2. 背景と目的

地球温暖化などの環境問題解決に向けた脱炭素化施策として、CO₂ 資源化・循環化システムへの期待が高まっている。なかでも、再生可能エネルギーを電力源に用いた電気化学 CO₂ 還元(CO₂ 電解)は、室温・大気圧下で CO₂ を化学物質や化成品原料に変換できることから、カーボンニュートラルの実現に貢献する有望な技術として実用化が期待されている。¹⁾ CO₂ 電解生成物の中でも、エチレンやエタノールなどの多炭素化合物 (C₂₊) は、エネルギー密度が高く付加価値の高い必須化学品であ

る。²⁾ 様々な金属、合金、金属酸化物が CO_2 電解用カソード電極触媒として研究されているが、銅 (Cu) とその誘導体は、 C_2 +化合物の生成に選択性を有する唯一の金属触媒である。³⁾ しかし、Cu 系化合物をカソード触媒に用いた CO_2 電解生成物はどれも選択性が低いため、その反応速度の向上と、所望の生成物の選択性向上が課題となっている。反応速度(電流密度)の向上に向けて、固体触媒/液体電解質/気体 CO_2 の三相界面で反応させるガス拡散電極(GDE: Gas Diffusion Electrode)を用いる試みがある。⁴⁾ 基質である CO_2 をガス状のまま反応場に供給できる GDE を用いれば、 CO_2 の拡散性と水への溶解度が本質的に低いために物質輸送が制限されるという課題が解決され、 CO_2 電解反応を効果的に加速できる。しかし、GDE 内部の触媒形態が生成物選択性に及ぼす影響は、まだ十分に理解されていない。我々は、Cu 系触媒担持 GDE を用いた CO_2 電解における反応効率・生成物選択性の支配因子の解明を目指した研究を推進している。本実験課題では、各種 CO_2 電解条件における GDE 内部の Cu 触媒形態を、マイクロビーム走査型 X 線蛍光顕微鏡 ($\mu\text{-SXFM}$: Scanning X-ray Fluorescence Microscopy) によって可視化・解析することで、 CO_2 電解反応の高効率化に向けた GDE 内の触媒構造最適化の設計指針の構築を目指した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

実験は、BL07 の光学ハッチに構築したマイクロビーム走査型 X 線蛍光顕微鏡 SXFM (図 1(a)) システムにて行った。中心エネルギー 10 keV 付近のピンク光を、KB ミラーにて横: 1.3 μm 、縦 0.8 μm に集光した。5 mm x 10 mm 角に切り出した Cu 触媒担持ガス拡散電極: Cu(300)-GDE (カーボン製マイクロポーラス層 MPL 付ガス拡散層 GDL 上に Cu を膜厚 300 nm スパッタ成膜) をカソードに、Nafion を電解質膜に、Pt 繊維凝集体をアノードに配置し、流路付き集電体で拘束することで作製したアクリル製 CO_2 電解セル (図 1(b)) を持ち込んだ。電解セルを試料ステージ上にセットし、Cu の蛍光強度のプロファイルから、目的の観察領域である Cu-GDE 断面領域を決定した。カソード側に CO_2 ガスを 30 sccm (マスフローコントローラ MFC で流量調整)、アノード側に中性水溶液 (0.1M KHCO_3 aq) を 5 mL/min (ペリスタポンプで液量調整)、それぞれシリコンチューブを介して導入した。電気化学制御装置 (BioLogic SP-240) によるリニアスウィープボルタメトリ (LSV) またはクロノポテンシヨメトリ (CP) にて電解し、電解中の GDE 断面領域の SXFM 像を取得した。電解中の Cu-K α 、K-K α 蛍光強度と透過強度 I_t を、x 方向: 1000 pls (250 μm 幅) x z 方向: 200 pls (50 μm 幅) 領域にて 154 sec/枚で繰り返し連続取得することで、Cu 触媒形態と電解液浸透の動的変化を可視化した。取得データは I_0 で規格化し、Image J ならびに Igor にて解析した。

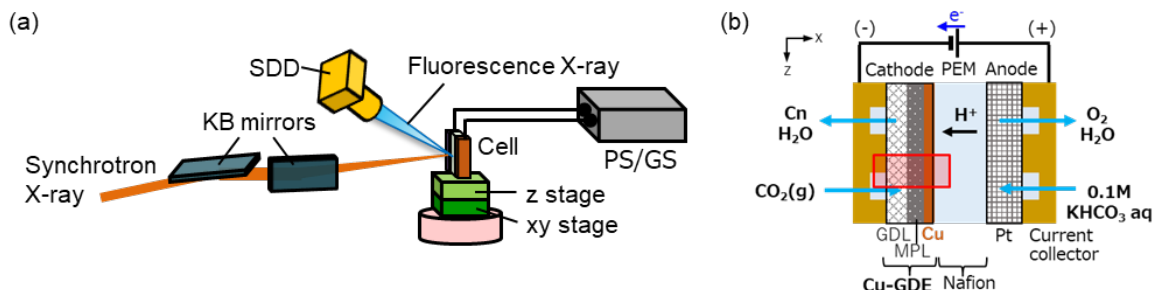


図1 (a)BL07に構築したマイクロビーム走査型X線蛍光顕微鏡(SXFM)実験系、(b) CO_2 電解セルの断面模式図。赤色領域のSXFM像を連続取得した。

4. 実験結果と考察

図 2(a)に、オペランド SXFM 測定での LSV (J-V) プロファイルと、対応する SXFM 像の取得番号 (#1~#19) を示す。SXFM #1 は電解前の開回路 (OCV) にて、#2~#15 は LSV 中、#16~#19 は OCV にて、それぞれ取得した。図 2(b)に、電解前#1 に取得した同一領域の透過強度 (Tr) 像と Cu-K α 蛍光強度 (Cu) 像を示す。電解前の透過像では、カーボンからなる MPL/GDL 領域を X 線が透過しており、Cu 像では Cu 触媒層が MPL 表面上に層状に堆積していた。図 2(c)に、Z 方向を積分した Tr 像と Cu 像を時間スタックした経時変化像 (上) と、#1~#19 の X 軸方向のラインプロファイル (Z 方向を平均化) の経時変化を示す。図 2(c)の Tr の結果から、LSV 中の#10~#15 で MPL/GDL 内部の透過強度が減少しており、電解液浸透が示唆された。LSV が終了し、OCV になる#16~#19 では透過強度が再び増加したことから、OCV では MPL 内部に浸透していた電解液が MPL 内部からいなくなることが示唆された。Cu の結果から、LSV 中の#9~#13 では Cu 触媒層の積分強度が減少するが、LSV の電流密度 J が 200 mA/cm^2 よりも大きくなる#14~#15 では Cu 触媒層の積分強度が増加に転じ、同時に Cu 触媒層が MPL 表面から MPL 内部に向かって移動していく様子が可視化された。この結果から、

CO₂ 電解中に電解液が MPL 内部に浸透すること、Cu 触媒層も電解中に溶解してゆくが、CO₂ 電解による C₂₊ 反応が進行する J > 200 mA/cm² では、Cu が MPL 内部で再析出することが示唆された。当初は、電解液浸透を電解質塩由来の K⁺ イオン分布である K-K α 分布から把握することを試みたが、軽元素のため十分な SN での K マップが得られなかった。実験中に、透過強度像から電解液浸透具合を評価できることに気づけたことは有益であった。以上の結果から、X 線マイクロビーム SXFM のオペランド計測は、CO₂ 電解中の Cu 触媒構造と電解液浸透の動的挙動の把握に有効な手法といえる。

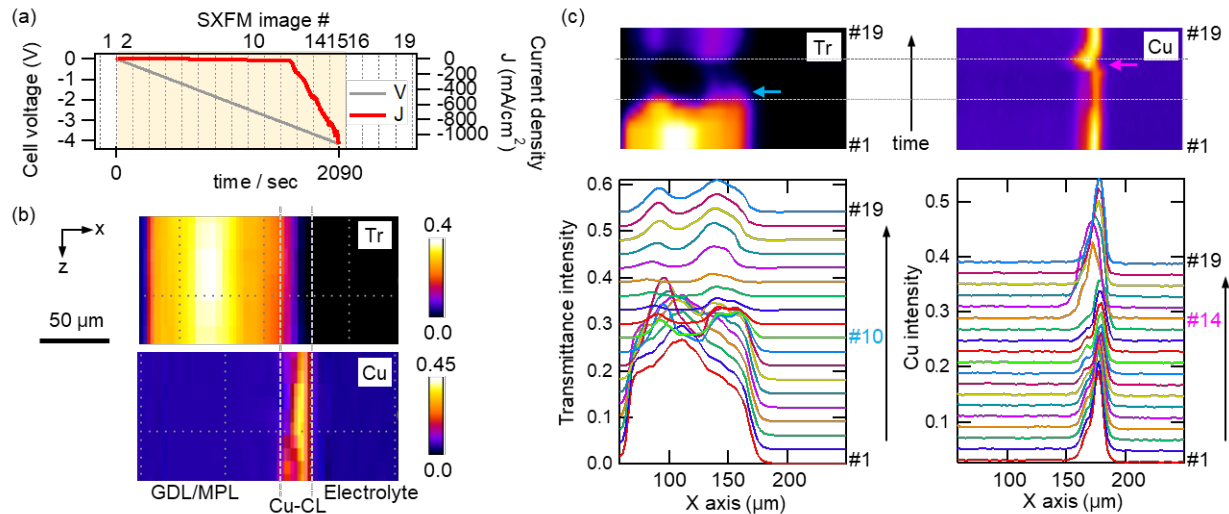


図2 (a) LSVプロファイルと対応するオペランドSXFM像 (#1: OCV、#2～#15: LSV、#16～#19: OCV)。 (b) 電解前 (OCV、#1) における同一領域の透過強度 (Tr) 像とCu-K α 蛍光強度 (Cu) 像。 (c) 上: Z方向を積分したTr像とCu像を時間スタックした経時変化像、下: #1～#19のX軸方向のラインプロファイル。

5. 今後の課題

本課題による実験結果から、Cu-GDE を用いた実用電流密度での CO₂ 電解中に、Cu 触媒がその触媒担持形態を動的変化することを見出した。今後、Cu 触媒の担持量 (膜厚)、電解質種類・濃度、電解液の pH 依存性といった電解条件による触媒形態変化と電解液浸透の相関性を明らかにし、CO₂ 電解生成物選択性の支配因子の解明を進める。

6. 参考文献

- 1) Y. Hori, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 42, Springer, New York, 2008, pp. 89-189.
- 2) H. Shin, et al., *Nat. Sustain.*, **2021**, 4, 911-919.
- 3) S. Nitopi, et al., *Chem. Rev.*, **2019**, 119, 7610-7672.
- 4) C-T. Dinh, et al., *Science*, **2018**, 360, 383-387.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

高松大郊, 藪内真, 深谷直人, 高橋宏昌, 米山明男, 平野辰巳, 渡辺康一: 二酸化炭素資源化システム: 特願 2023-109620

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

走査型 X 線蛍光顕微鏡 SXFM、CO₂ 電解、Cu 触媒

9. 研究成果公開について

① 論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期: 2026 年 12 月頃)