

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：84-2411077P

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(2)

Operando Analysis of cathode catalyst of CO₂ electrolysis by SXFM

高松大郊・平野辰巳・米山明男・井上明哲・神谷和秀

Daiko Takamatsu, Tatsumi Hirano, Akio Yoneyama, Asato Inoue, Kazuhide
Kamiya

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・大阪大学
Hitachi, Ltd., SAGA Light Source, Osaka University

- ※ 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、電極内部で再配置する様子を可視化できた。この Cu の再配置挙動が、電解中の電流密度と電解液の pH に依存することが示唆され、CO₂ 電解の反応機構解明につながる重要な知見を得た。

(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, we were able to visualize the behaviour of the Cu catalyst, which permeates into the gas diffusion electrode together with the electrolyte during CO₂ electrolysis and is relocated inside the electrode. It was suggested that the relocation of Cu depends on the current density and pH during electrolysis, which is important knowledge that will lead to the elucidation of 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 (C_{2+}) 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。前回の課題番号(33-2406031P)にて、SAGA-LS の BL07 でのマイクロビーム走査型 X 線蛍光顕微鏡 (μ -SXFM: Scanning X-ray Fluorescence Microscopy) の実験系を構築し、 CO_2 電解中に Cu が MPL 内部に電解液とともに移動する様子をその場可視化することができた。しかし、当初予定していた電解条件の一部が実施できなかった。本実験課題では、前回実施できなかった電解条件での Cu 構造変化を調べることで、Cu 触媒の構造変化のメカニズム解明を目指した。

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)、アノード側に電解液 (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) を用いて、定電流(クロノポテンショメトリ CP) 電解と開回路電位 (OCV) を繰り返す CP-OCV サイクル中の GDE 断面領域の SXFM 像を取得した。電解中の Cu-K α と透過強度 I_1 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。

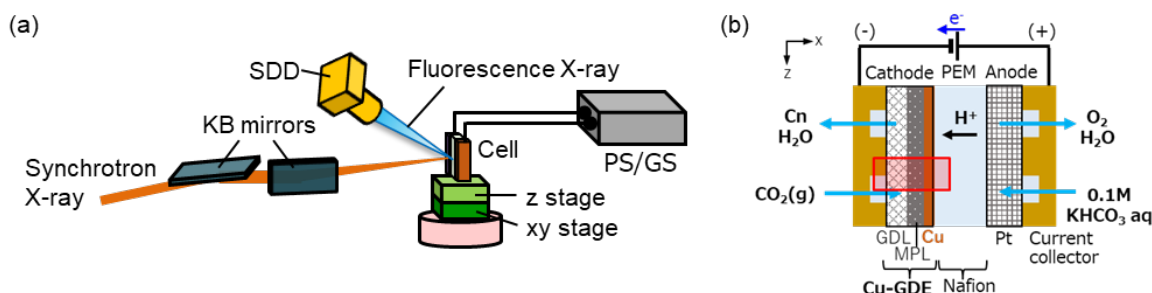


図1 (a)BL07に構築したマイクロビーム走査型X線蛍光顕微鏡(SXFM)実験系、
(b) CO_2 電解セルの断面模式図。赤色領域のSXFM像を連続取得した。

4. 実験結果と考察

図 2 に、CP-OCV サイクル中のオペランド SXFM 結果を示す。図 2(a)に電解開始直後と電解終了時の Cu-K α 蛍光強度 (Cu) 像を、図 2(b)に印可電流密度の経時プロファイルを、図 2(c)に取得した Cu 像と透過 X 線強度 (Tr) 像の z 軸方向を積分した x 軸方向の強度プロファイルを時間でスタックしたパワースペクトルを示した。図 2(a)から、開始時には MPL 表面上に層状に堆積していた Cu 層が、CP-OCV サイクルによって x 軸方向に広がって MPL 内部に拡散していた。図 2(c)の経時パワースペクトルから、Cu 像では電流印可中に Cu 分布が大きくなり、OCV では広がった Cu 分布が狭くなった。同一領域を同時取得した Tr 像では、電流印可中に MPL 内部の透過強度が減少し、OCV では減少した強度が回復していた。このことから、電流印可中に Cu が電解液とともに MPL 内に移動し、OCV では MPL 内に浸透した電解液が電解質膜側に戻る様子を可視化できた。ただし、図 2(a)からも明らかにように、Cu 分布幅が電解前よりも電解後で広がっていたことから、MPL 内部に電解液とともに移動した溶解 Cu イオンが、還元電流印可によって MPL 内部で還元されて再配置することが示唆された。電解液分布と Cu 分布の動的挙動が、印可電流密度の増加に伴って顕在化していたことから、MPL 内部へ

の電解液浸透と Cu 再配置が、電解に消費される電子数（総電荷量）に依存することがわかる。また、電解開始前と電解終了後の電解液バルクの pH を測定したところ、図 2(b)に併記したように、中性 (pH: 7) からアルカリ性 (pH: 12) に変化していた。CO₂ 電解でのカソード半反応 (e.g. $2\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 12\text{OH}^-$) から、CO₂還元物とともに OH⁻が生成するため、カソードの界面反応場が局所的に高 pH 化した結果、電解液バルクまでアルカリ性になったと考えられる。この結果は、Cu 再配置や電解液浸透（フラiddiing：電極が冠水して CO₂ 反応効率が低下する）挙動が、電解時の電流密度だけでなく電解液の pH にも依存することを示唆している。

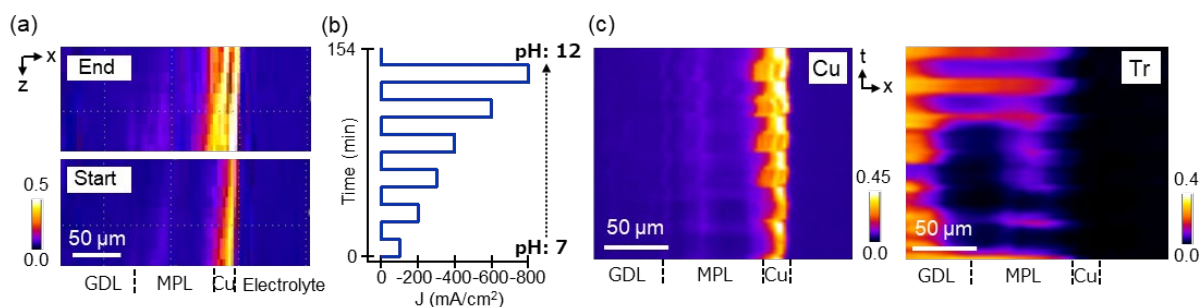


図2 CP-OCVサイクル中のオペランドSXFM結果。(a) 開始時 (0 min) と終了時 (154min) でのCu-K α 蛍光強度 (Cu) 像。(b) 印可電流密度の経時プロファイル。開始前と終了後の電解液の実測pH。(c) Cu像と透過X線強度 (Tr) 像のz軸方向を積分したx軸方向の強度プロファイルを、運転時間(b)でスタックしたパワースペクトル。

5. 今後の課題

本課題での実用電流密度での Cu-GDE のオペランド SXFM 測定結果から、CO₂ 電解中の Cu 触媒の再配置とフラiddiingにつながる電解液浸透の動的挙動をリアルタイムで可視化することができ、その挙動が電流密度と電解液 pH に依存することを見出した。今後、電解質の種類・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）