Pt 電極触媒を有する膜電極接合体を用いた CO₂ 還元による CH₄ 連続生成および H₂-CO₂ 燃料電池としての発電特性

Stationary-Potential CO₂ Reduction into CH₄ and its Power Generation as an H₂-CO₂ Fuel Cell Using a Membrane Electrode Assembly Having a Pt Electrocatalyst

迫田泰斗、吉田祐太、松田翔風、梅田 実
 Taito SAKODA, Yuta YOSHIDA, Shofu MATSUDA, Minoru UMEDA
 長岡技術科学大学大学院工学研究科物質材料工学専攻

Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology

概要:Pt電極を用いた電気化学的 CO₂還元では、CO₂還元体として生じる CO が Pt 表面を被毒してしまうため、CO が生成した段階で反応が止まってしまうことはよく知られている。我々は過去の研究にて、Pt/C 触媒を有する膜電極 接合体を用いた CO₂還元において、導入する CO₂濃度を制御することで理論電位に近い電位で CH₄生成が起こることを報告している。しかし、反応中間体として生じる CO 吸着体が Pt 表面を被毒する影響で、反応が短時間で失活し てしまい、連続的な CH₄生成には至っていない。本研究では、連続的な CH₄生成と燃料電池としての発電の両立を目 的とし Pt/C 触媒による定電位 CO₂還元の最適条件を調査した。カソードに流す CO₂ガスの濃度を変えて電位ステッ プ実験および in line 質量分析を行った結果、カソード CO₂濃度 4 vol.%条件下において、0.16 V vs. RHE で連続的に CH₄が発生することが明らかとなった。また、このときのファラデー効率は 12.3%、エネルギー変換効率は 11.9%で あり、低過電圧かつ高効率な CH₄生成が達成された。さらに、発電特性を調査した結果、CO₂を CH₄に変換すると同 時に H₂ - CO₂燃料電池として発電可能であることが確認された。

Abstract : In electrochemical CO_2 reduction using a Pt electrode, it is well known that CO adsorbed as a CO_2 reduced species poisons the Pt surface, so that the reaction stops at the stage of CO formation. In our previous study, we have reported that CH_4 generation from CO_2 reduction occurs at a potential close to the theoretical potential by controlling the CO_2 concentration which is fed, using a membrane electrode assembly with a Pt/ C catalyst. However, due to the influence of CO adsorbed on Pt surface as a reaction intermediate, the CH_4 generation reaction deactivated in a short time. In this study, with the objective of realizing consecutive CH_4 production reaction and electric power generation as a fuel cell simultaneously, we investigated the stationarypotential CO_2 reduction at the Pt/C electrocatalyst. Based on the results from potential–step experiment with inline mass spectrometry, it is revealed that the steady CH_4 production from CO_2 reduction occurs at 0.16 V vs. RHE (with very small overpotential) under a 4 vol.% CO_2 concentration. The faradaic and energy–conversion efficiency is determined as 12.3% and 11.9%, respectively, i.e. CH_4 generation with a high efficiency was achieved. In addition, power generation as an H_2 – CO_2 fuel cell is observed while converting CO_2 to CH_4 .

Key Words : Methane generation, Carbon dioxide electroreduction, Pt/C, Polymer electrolyte fuel cell, Power generation

1. 緒言

人類は石油や天然ガスなどの化石燃料を燃焼することで エネルギーを生み出してきた。しかし、連綿と築き上げら れてきた豊かな文明社会の陰には、資源やエネルギー消費 量の増大による化石燃料の枯渇や、燃焼によって生み出さ れた CO₂による地球温暖化など、大規模で深刻な問題が 生じている。この現状に対し、気候変動に関する国連枠 組み条約によって、地球温暖化への対応策が検討されてお り¹⁾、CO₂の固定化や削減に関する研究の推進や化石燃料 に代わる新エネルギーの開発などが挙げられている²⁾。こ れらの対策の一つとして、電解による CO₂の有用炭化水 素への変換が挙げられる。先駆的な研究として、Cu 電極 を用いた電気化学的 CO₂還元の研究が多く報告されてい る³⁾⁻⁶⁾。Jaramillo らの報告により、CO₂還元反応の活性 は、電極として用いる遷移金属と反応中間体である CO の 間に生じる吸着力に依存するとされている⁷⁾。このため、 CO 吸着力の低い Au や Ag 電極では主生成物が CO とな り^{8).9)}、Pt 電極をはじめとする CO と強い吸着力を示す 電極では、生成した CO で電極表面が被毒されるため、反 応が進行しない。それらに対し、Cu 電極は適度な吸着力 を有するため、他の遷移金属触媒と異なり CO から炭化水 素 (CH₄, C₂H₄等)への還元が起こりやすく、ファラデー 効率が比較的高い^{4).10)}。しかし、Cu 電極を用いた CO₂ 還元では、その理論電位 (CO₂|CH₄の場合 0.169V vs. SHE)¹¹⁾に対して 1 V 以上の高い過電圧を必要とするため、 エネルギー変換効率が低い。また、生成物選択性や電極触 媒としての安定性が低いこともあり、未だ実用化には至っ ていない。

CO を反応中間体とする炭化水素等の生成物形成におい て、その吸着力の強さから不利とされてきた Pt 電極上で のCO2還元も、過去に多くの研究者が取り組んできた。 Giner は 0.00-0.25V vs. RHE で CO₂ 還元が起こることを 発見し、CO₂還元種が Pt 上に生成することを報告した¹²⁾。 その後、Iwasita ら¹³⁾ や Aramata ら¹⁴⁾ が in situ IR 分析 による研究を経て、Pt 電極上に吸着する CO2 還元種が吸 着 CO (CO_{ads}) であることを明らかにした。CO₂ 還元生 成物については、高い過電圧を必要とするものの、CH₄ やCH₃OHを微量ながら生成可能であることが報告され ている^{15),16)}。その中で我々は、Pt/C 電極を有する膜電極 接合体を組み込んだ固体高分子形セルを用いた CO2 還元 で低過電圧 (~0.1 V vs. RHE) での CH₄生成を達成し報 告した¹⁷⁾。また、供給する CO₂ガス濃度を制御する研究 を実施した結果、Pt 表面上の CO_{ads} と吸着 H(H_{ads})の存 在比を制御することができ、CO2還元による CH4 生成量 が CO2濃度に依存して変化することが明らかとなった¹⁸⁾。 CH₄生成効率は CO₂濃度 4 vol.% (Ar balance) で極大を 示し、低過電圧(0.1V vs. RHE)下で、ファラデー効率 6.8%を達成した¹⁸⁾。しかし、CH₄生成のファラデー効率 が依然として低いことや、反応が連続的に起こらず減衰し てしまうことなど、問題点も多い。

また、当技術は膜電極接合体のアノードに H_2 、カソードに濃度を制御した CO₂を導入することで CO₂還元を行っている。これらの反応式を(1)および(2)式に示す¹¹⁾。

$$H_2 \to 2H^+ + 2e^- \qquad \cdots (1)$$

$$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \qquad \cdots (2)$$

注目すべきは、これらの反応の標準電極電位がそれぞれ 0.000 V vs. SHE、0.169 V vs. SHE である¹¹⁾ ため、標準 起電力 0.169 V の燃料電池として機能しうる点である。先述したように、これまでの研究から、Pt/C を有する膜電 極接合体を用いることで、水素酸化反応よりも貴電位 (0.1 V vs. RHE) で CO₂ 還元による CH₄ 生成が起こることが確 認されており、H₂-CO₂ 燃料電池¹⁹⁾ として動作すること が期待される。

Pt/C 電極触媒での CO₂還元による CH₄生成反応メカニ ズムについて、我々は H_{ads} と CO_{ads} が Langmuir–Hinshelwood (L–H) 機構で反応していると報告している¹⁸⁾。そ のため、CH₄生成反応の高効率化と連続化へ向けては Pt 表面に吸着する H_{ads}、CO_{ads} のモル比をコントロールする ことが重要であると言える。ここで、この H_{ads}、CO_{ads} の 生成量は電位に依存すると知られているため²⁰⁾、本研究で は CH₄生成反応の電位依存性に着目して検討を行った。具 体的には、連続的な CH₄生成とそれを利用した H₂-CO₂ 燃料電池発電の両立を目的として、Pt/C 電極触媒を組み 込んだ膜電極接合体を用い、連続的な CO₂還元が可能な 最適電位の調査を行った。また、CO₂還元による CH₄生成 に関するエネルギー変換効率を求めるとともに、H₂-CO₂ 燃料電池としての発電特性についても検討した。

2. 実験方法

2.1 膜電極接合体を有する単セルの作製

図1に実験装置図を示す。Pt/C触媒(46.2 wt.% Pt、

図1 本研究で用いた実験装置図 Fig. 1 Block diagram of the experimental setup in this study.

TEC10E50E)は田中貴金属工業製のものを使用した。ま た、陽イオン交換膜として6×6cm に切った Nafion 117 (厚さ0.18 mm、DuPont)を使用した。 Nafion 117 は事 前に、Milli-Q水、0.5 MH₂O₂、0.5 MH₂SO₄、Milli-Q 水の順に各1hずつ煮沸処理を行った。ガス拡散層には、 アセトンで脱脂処理を行った3×3cmの撥水処理済カー ボンペーパー (東レ、TGP-H-060H) を使用した。Pt/C 電極触媒分散液は、全重量に対して固形分(Pt/C: Nafion (5wt.%、Wako) = 6:1 (重量比)) が、5wt.%となる 量のアルコール水溶液(2-プロパノール(Wako、特級) + メタノール (Wako、特級) + Milli-Q 水を重量比1:2:1 で混合した溶液)を混合し作製した。この Pt/C 電極触媒 分散液をカーボンペーパー上に Pt 量が 1 mg cm⁻²となる ようにスプレー法で塗布し、Pt/C 触媒層を形成した。こ れを2つ用意し、Nafion 117の両面に触媒層が接するよう にして挟み込み、140℃でホットプレスすることで膜電極 接合体 (MEA) を作製した。また、対極側の Nafion 117 に Pt/C 電極触媒分散液を滴下し、可逆水素電極 (Reversible Hydrogen Electrode、RHE) を設けた。最後に、作 製した MEA をガスケット、パラレル流路を持つカーボン セパレータ、ステンレス板で挟み、Pt/C 電極触媒を有す る MEA を組み込んだ単セルとした。

2.2 電気化学測定装置と単セルへのガス供給

単セルを PEFC 高温運転装置にセットし、Potentiostat (北斗電工、HA-310)、Function generator (北斗電工、 HB-104) に接続した。記録にはデータロガー (GRAPH-TEC、GL900)を用いた。Potentiostatを用いて単セルの 作用極と参照極間で電位を操作し、電気化学測定を行った。 すべての実験は、対極にフル加湿 H₂ (純度:99.999%以 上、50 mL min⁻¹)、作用極にフル加湿 CO₂/Ar ガス (CO₂: 純度 99.995%以上、Ar:純度 99.998%以上、ガス流量: 計 50 mL min⁻¹)を供給して実施した。参照極にはフル加 湿 H₂ ガスを 10 mL min⁻¹で供給した。

2.3 生成物の分析

セルの作用極出口を質量分析計(JEOL、JMS-Q1050GC;MS)と接続し、排出されるガスを直接MSに送り込むことで電気化学測定中にリアルタイムで生成物分析が可能な in-line MS 測定を行った。なお、水素発生電位に作用極電位をステップすることで、作用極で生じた生成物が MS に入るまでのラグタイムが7s であることを確認した。このラグタイムを用いて、電位および電流値のデータと MS シグナルの時間補正を行った。

2.4 卑方向リニアスイープボルタンメト リー(LSV)

掃引速度 0.1 mV s⁻¹ にて、0.08−0.30 V vs. RHE の電 位範囲で卑方向 LSV を行った。同時に in-line MS 測定を 行うことで、*m/z* 2、*m/z* 15 の MS シグナルの経時変化を 測定した。

2.5 連続電位ステップ

0.40V vs. RHE から 0.08V vs. RHE まで段階的に卑側 に電位ステップを行った。保持電位は 0.40、0.35、0.30、 0.25、0.20、0.18、0.16、0.15、0.14、0.12、0.10、0.08 V vs. RHE の 12 点であり、各電位での保持時間は 120s とした。この連続電位ステップ中の電流密度、m/z 2、m/z 15 の MS シグナルの経時変化を測定した。これらの実験 操作を CO₂濃度 0、4、10、100 vol.%の 4 条件で行った。

2.6 定電位保持による CH₄連続生成

0.40 V vs. RHE から 0.16 V vs. RHE に直接電位ステッ プし 300s 保持した。その後、0.05 V vs. RHE にステップ し 120s 保持した。定電位保持中の電流密度、*m/z* 2、*m/z* 15 の MS シグナルの経時変化を測定した。

3. 結果および考察

3.1 CH₄生成の電位依存性

図2にLSVの結果を示す。 H_2 由来のm/z2シグナルに 注目すると、電極電位が約0.12V vs. RHE より卑側にな るにつれてその検出強度は指数関数的に増大していること

 図2 CO₂濃度4vol.%下における卑方向リニアスイープボルタ モグラムとそれに対応するMSシグナル変化(*m/z* 2、*m/z* 15)

Fig. 2 MS signals of m/z 2 and 15 during linear sweep voltammetry (LSV) to the negative direction at a 4 vol.% CO_2 concentration. が分かる。一方、m/z 15 シグナルに注目すると、およそ 0.25 -0.10V vs. RHE の電位範囲でブロードなピークが観測さ れ、0.16V vs. RHE 付近で極大となっている。また、m/z 2と m/z 15の関係から、H₂発生と CH₄生成が異なる電位 範囲で起こることが確認できる。ここで、この観測され た m/z 15 シグナルが CH₄由来であることを確認するため、 約 0.16 V vs. RHE で MS スペクトル測定を行い、CH₄標 準ガスの MS スペクトルと比較した。図3(a)に268 ppm の CH₄標準ガスの MS スペクトル、図 3 (b) に LSV (図 2) の約0.16V vs. RHE で展開した MS スペクトルを示す。 図3(a)を見ると、検出強度が高い順に m/z 16、15、14 が 検出されていることがわかる。m/z 16 は CH₄、m/z 15 お よび m/z 14 は、それぞれフラグメントイオンである CH₃+ および CH₂²⁺ に由来している。図3(b) でも、図3(a) と 同様の傾向にて m/z 16、15、14 が検出されていることから、 観測された m/z 15 シグナルが CH₄由来であるとわかる。

次に、CH₄連続生成における最適電位を調査するため、 前記した手順にて連続電位ステップを行った。このとき に得られた m/z 15の MS シグナルから、電位ごとに平均 検出強度を算出し保持電位に対してプロットした結果を 図4に示す。図4より、各CO2濃度の結果を比較すると、 4 vol.%のときに m/z 15 の検出強度が最大を示しているこ とが分かる。また、作用極 CO₂濃度によって m/z 15 の検 出強度が最大になる電位が異なり、4 vol.%ではLSVの 結果(図2) 同様に0.16V vs. RHE、10 vol.%では0.20 V vs. RHE で最大値を示している。この差異は作用極 CO₂ 濃度が上昇するとともに CO_{ads}の生成量が増加したことに 起因すると考えられる。CO_{ads}からCH₄が生成する反応は L-H 機構で進行するため¹⁸⁾、H_{ads}/CO_{ads}の比が CH₄ 生成 量に大きな影響を及ぼす。そのため、CO₂濃度が高くな ることで CO_{ads} 生成量が上昇、すなわち H_{ads}/CO_{ads} 比が低 下するために CH₄生成の最適電位が変化したと考えられ る。ここで、電位と H_{ads}/CO_{ads}比の関係を考えると、電位 が卑になるほど CO_{ads} の生成量は増大する²⁰⁾ ため、0.40 V vs. RHE から CH₄生成が極大になる電位までは H_{ads} 過多 であり、CH₄生成量が最大となる電位で H_{ads}/CO_{ads}の比が 最適となり、さらに卑側の電位範囲では COads 過多になる と推察される。以上を踏まえると、CO2濃度10 vol.%で は4 vol.%に比べ CO_{ads} 生成が起こりやすいため、CH₄生 成量が最大となる電位が貴側にシフトしたと考えられる。 しかし、H_{ads}/CO_{ads}比だけでは、CO₂濃度4vol.%下での 0.16 V vs. RHE における CH₄生成量が、10 vol.%下での 0.20 V vs. RHE におけるそれより大きくなる理由は説明 できない。これには、 $CO_2 \rightarrow CO_{ads} \rightarrow CH_4$ の反応のうち、 CO_{ads}からCH₄が生成する反応が関わっていると考えら

- 図3 (a) 268 ppmのCH₄標準ガスを導入した際のMSスペクト ル、(b)図2の卑方向LSVにおいて、約0.16 V vs. RHEで得 られた作用極排出ガスのMSスペクトル
- Fig. 3 MS spectra of (a) 268 ppm methane standard gas diluted with Ar and (b) the exhaust gas from the working electrode at ca. 0.16 V vs. RHE during LSV of Fig. 2.

- 図 4 各CO₂濃度における*m/z* 15検出強度の電位依存性 (○: 0 vol.%、□: 4 vol.%、◇:10 vol.%、×:100 vol.%)
- Fig. 4 Potential dependence of the integrated intensity of m/z 15 detected under various CO₂ concentrations (\bigcirc : 0 vol.%, \square : 4 vol.%, \diamondsuit : 10 vol.%, ×: 100 vol.%).

れる。つまり、CH₄生成における最適電位は、Pt 表面の CO_{ads} と H_{ads} が最適比で、かつ多量に存在しうる電位とな る必要がある。以上より、CO₂濃度 4 vol.%、保持電位 0.16V vs. RHE が、CO₂還元による CH₄生成に最適な条件であ ると考えられる。また、作用極 CO₂濃度 100 vol.%では、 どの電位においてもほとんど CH₄生成が起こらない。こ れは、大量に生成した CO_{ads} に Pt 表面が覆われてしまい、

没稿論文 Paper

CH₄生成に必要となる H_{ads} が不足したためと考えられる。

3.2 CH₄生成の連続化

上の結果を踏まえ、CO₂濃度 4 vol.%の条件下にて CH₄ 連続生成実験を行った結果を図 5 に示す。m/z 15 の挙動に 注目すると、0.40 V vs. RHE から 0.16 V vs. RHE への電 位ステップに対応して立ち上がり、その後 300 s にわたっ て連続的に検出されることが確認できる。また、0.05 V vs. RHE では、m/z 15 のシグナルは検出されていない。重 要なことに、H₂由来のm/z 2 シグナルは 0.16 V vs. RHE で保持している際は検出されず、0.05 V vs. RHE に電位ス テップしたときのみ検出されている。このことから、0.16 V vs. RHE では H₂発生は起こらず、CH₄が選択的かつ連続 的に生成していることが明らかである。

次に、定量的な議論を行うため、得られた結果から CH₄生成のファラデー効率(E_F)を(3)式に従い算出した。

$$\mathbf{E}_{\mathbf{F}} = \frac{nmF}{It} \qquad \cdots (3)$$

nは反応電子数、mは生成した CH₄の物質量 [mol]、Fはファラデー定数であり、これらの積は CH₄生成に消費 されたファラデー電荷量を表している。また、Iは電流、tは時間であり、これらの積から総ファラデー電荷量を算出 した。なお、CO₂還元による CH₄生成反応は先述の(2)式 を仮定し、電流効率の算出における反応電子数は8とした。

- 図5 作用極電位操作のタイムシーケンス(上)、およびこれに対応した電流密度(中)、*m/z*2、15のMSシグナル(下)
- Fig. 5 Potential program applied to the working electrode (upper), current density (middle), and MS signals at m/z 2 and 15 (lower) under a 4 vol.% CO₂.

その上で、0.16V vs. RHE に電位保持後 11-300sの間 に流れた還元電流のファラデー電荷量、および CH₄生成 に由来するファラデー電荷量をもとに CH₄生成のファラ デー効率を算出した結果、12.3%と高い値を示した。また、 (2) 式より、この CH₄生成反応の標準電極電位は 0.169 V vs. SHE であるため、本反応の過電圧は 0.009 V となり、 非常に小さいことがわかる。

ファラデー効率は多くの論文で計算され、反応の効率を 比較して議論する際に用いられているが、CO₂の電解還元 反応は、用いる電極、実験系によって必要とする過電圧は 大きく異なっている。すなわち、ファラデー効率だけで反 応の効率を議論することはできないため、エネルギーを基 準とし、系に投入したエネルギーが反応にどれだけ寄与し ているかを表すエネルギー変換効率を用いて議論する必要 がある。そこで、以下の(4)式²¹⁾に従い本系のエネルギー 変換効率(E_F)を算出した。

$$\mathbf{E}_{\mathbf{E}} = \frac{\Delta E^{\circ}}{\Delta E^{Applied}} \times \mathbf{E}_{\mathbf{F}} \qquad \cdots (4)$$

なお、CH₄生成のファラデー効率(E_F)は0.16V vs. RHE で電位保持を行った際の12.3%を使用し、このときの 作用極の反応は(2)式に示した CH₄生成(E_{co_2/CH_4}° = 0.169V vs. SHE)¹¹⁾を基準とした。また、本系は対極にH₂を導 入して CO₂還元を行っているが、他の論文との比較を容 易にするため、対極の反応を H₂O 酸化基準($E_{H_2O}^{\circ}$ oridation = 1.23V vs. SHE)とし算出を行った²¹⁾。(4)式の ΔE° は 作用極と対極の標準電極電位差、 $\Delta E^{Applied}$ は実際のセル 電圧を表している。その結果、エネルギー変換効率は 11.9%と算出された。Hori らは 0.1M KHCO₃水溶液中に て Cu 電極を用いて CO₂還元を行い、60%以上のファラ デー効率で炭化水素生成できることを報告している³⁾。こ こで、この論文の値から CH₄および C₂H₄生成のエネル ギー変換効率を算出したところ、それぞれ 13.2%および 11.0%となった。

以上より、Pt/C 電極触媒を用いた CO₂還元について、 CO₂濃度を 4 vol.% とし、電極電位を 0.16 V vs. RHE に 保持することで CH₄が連続的に生成することが確認され、 このときのファラデー効率は 12.3%、エネルギー変換効 率は 11.9%になることが示された。実用化へ向けては多 くの改善の余地があるものの、Pt 電極を用いた CO₂還元 による CH₄生成が、エネルギー変換効率の観点からは Cu 電極と同等の値を示すことが明らかとなった。今後はファ ラデー効率の向上を目指した触媒設計などの検討が重要に なると考えられる。

3.3 H₂-CO₂燃料電池

本節は CO₂還元を利用した H₂-CO₂燃料電池としての 発電特性について議論する。図4と同様の実験を作用極-対極間電圧(セル電圧)で実施し、各電位の平均電流から 算出した電流密度 - 電圧特性および電流密度 - 出力密度特 性を図6に示す。また、電流密度は電位ステップ時に流れ る電気二重層充電電流を除いた定常電流のみで計算した。 なお、カソード CO₂濃度による影響も調査するために4、 10、100 vol.%の3条件で行った。図6から、全ての CO₂ 濃度下で電流密度が増大するに従い、セル電圧が減少して いく様子が見て取れ、一般的な燃料電池と類似した傾向を

- 図 6 各CO₂濃度((a) 4 vol.%、(b) 10 vol.%、(c) 100 vol.%) における電流密度-電圧特性(◇)ならびに電流密度-出 力密度特性(●)
- Fig. 6 Cell voltage (\diamondsuit) and power density (\bullet) of H_2-CO_2 fuel cell as functions of current density under various CO_2 concentrations : (a) 4 vol.%, (b) 10 vol.%, and (c) 100 vol.%.

示していることが分かる。図6(a)と図6(b)において0.2 mA cm⁻²以上の高い電流密度を示している点は H₂発生反応によるものと考えられるが、0.2 mA cm⁻²未満の範囲(図4よりカソードで CH₄生成が起こる範囲)では、アノードでの H₂酸化反応とカソードでの CO₂還元反応の組み合わせによる燃料電池として発電することが明らかとなった。また、図6(c)に着目すると、0.40-0.20Vのセル電圧領域では電流密度の増大とともにセル電圧が減少し、0.20-0.15V のセル電圧領域では電流密度の減少とともにセル電圧が減少している。この傾向は全ての CO₂濃度で観測され、CO₂濃度の上昇に伴い顕著になっていく。このことから、この傾向は CO_{ads} 被毒に由来していると考えられる。

前節から、カソード CO_2 濃度 4 vol.%下において 0.16 V vs. RHE で CH_4 が連続的に生成することがわかっている。 また、本系では作用極 – 対極間電圧と作用極 – 参照極間電 圧が実質的に同じである。以上より、セル電圧 0.16 V の とき、 CO_2 を還元して CH_4 を連続的に生成すると同時に 発電できることが示された。

4.結言

Pt/Cを有する膜電極接合体を用いた CO₂ 還元を行い、 CH₄ 連続生成における最適条件を調査した。その結果、 CO₂ 濃度 4 vol.%下にて 0.16 V vs. RHE に電位保持する ことで低過電圧 (0.009 V) かつ高ファラデー効率 (12.3%) で連続的な CH₄ 生成を達成した。また、このファラデー 効率と過電圧の値から CH₄ 生成に関わるエネルギー変換 効率は 11.9% と算出され、本研究で設計したセルは H₂-CO₂ 燃料電池としての発電特性を有していることが明ら かとなった。総じて、CO₂を CH₄ に連続して還元しつつ 発電を行う革新的な燃料電池技術が本研究により見出され た。

謝辞

本研究の一部は、JST 戦略的創造研究推進事業「低エネ ルギー、低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導 的な物質変換技術の創出」(ACT-C)により実施した。ま た、本研究の一部は JSPS 科研費 JP20H00282 の助成を受 けたものである。

参考文献

- 1) 佐藤光三:「温室効果ガス貯留・固定と社会システム」, p. 27-30. コロナ社, 東京都(2009)
- 2)近藤裕昭,北林興二,厨川道雄:「地球温暖化の対策

技術」, p. 301-321, オーム社, 東京都(1990)

- 3) Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga : Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO ₂ at metal electrodes in aqueous media, *Electrochim. Acta*, **39**, 1833–1839 (1994)
- 4) R. Reske, M. Duca, M. Oezaslan, K. J. P. Schouten, M. T. M. Koper, P. Strasser : Controlling Catalytic Selectivities during CO₂ Electroreduction on Thin Cu Metal Overlayers, *J. Am. Chem. Soc.*, 4, 2410 – 2413 (2013)
- 5) D. Raciti, K. J. Livi, C. Wang : Highly Dense Cu Nanowires for Low-Overpotential CO₂ Reduction, *J. Am. Chem. Soc.*, **15**, 6829-6835 (2015)
- 6) S. Ma, M. Sadakiyo, R. Luo, M. Heima, M. Yamauchi, P. J. Kenis, J. A. Paul : One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO ₂ in an alkaline electrolyzer, *J. Power Sources*, **301**, 219– 228 (2016)
- 7) K. P. Kuhl, T. Hatsukade, E. R. Cave, D. N. Abram, J. Kibsgaard, T. F. Jaramillo : Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane and Methanol on Transition Metal Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14107–14113 (2014)
- 8) C. Rogers, W. S. Perkins, G. Veber, T. E. Williams, R. R. Cloke, F. R. Fischer : Synergistic Enhancement of Electrocatalytic CO₂ Reduction with Gold Nanoparticles Embedded in Functional Graphene Nanoribbon Composite Electrodes, J. Am. Chem. Soc., 139, 4052-4061 (2017)
- 9) C. Kim, H. S. Jeon, T. Eom, M. S. Jee, H. Kim, C. M. Friend, B. K. Min, Y. J. Hwang : Achieving Selective and Efficient Electrocatalytic Activity for CO₂ Reduction Using Immobilized Silver Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 13844–13850 (2015)
- M. T. M. Koper : Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions : Implications for electrocatalysis, *J. Electroanal. Chem.*, 660 254–260 (2011)
- A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan : "Standard potentials in aqueous solution", p.195, Marcel Dekker, Inc., New York (1985)
- 12) J. Giner : Electrochemical reduction of CO₂ on platinum electrodes in acid solutions, *Electrochim.*

Acta, 8, 857-865 (1963)

- 13) T. Iwashita, F. C. Nart, B. Lopez, W. Vielstich : On the study of adsorbed species at platinum from methanol, formic acid and reduced carbon dioxide via in situ FT-ir spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 37, 2361–2367 (1992)
- 14) S. Taguchi, A. Aramata, M. Enyo : Reduced CO₂ on polycrystalline Pd and Pt electrodes in neutral solution : electrochemical and in situ Fourier transform IR studies, *J. Electroanal. Chem.*, 372, 161-169 (1994)
- 15) K. Hara, T. Sakata : Electrocatalytic formation of CH₄ from CO₂ on a Pt gas diffusion electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 539–545 (1997)
- 16) D. N. Abram, K. P. Kuhl, E. R. Cave, T. F. Jaramillo : Platinum and hybrid polyaniline-platinum surfaces for the electrocatalytic reduction of CO₂, *MRS Commun.*, 5, 319–325 (2015)
- 17) Y. Niitsuma, K. Sato, S. Matsuda, S. Shironita, M. Umeda : CO₂ reduction performance of Pt-Ru/C electrocatalyst and its power generation in polymer electrolyte fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 166, F208-F213 (2019)
- 18) M. Umeda, Y. Niitsuma, T. Horikawa, S. Matsuda, M. Osawa : Electrochemical Reduction of CO₂ to Methane on Platinum Catalysts without Overpotentials : Strategies for Improving Conversion Efficiency, ACS Appl. Energy Mater., 3, 1119-1127 (2020)
- 19) M. Umeda, M. Sato, T. Maruta. S. Shironita : Is power generation possible by feeding carbon dioxide as reducing agent to polymer electrolyte fuel cell? *J. Appl. Phys.*, **114**, 174908 (2013)
- 20) S. Matsuda, S. Tamura, S. Yamanaka, Y. Niitsuma,
 Y. Sone, M. Umeda : Minimization of Pt-electrocatalyst deactivation in CO₂ reduction using a polymer electrolyte cell, *React. Chem. Eng.*, 5, 1064-1070 (2020)
- 21) J. Choi, J. Kim, P. Wagner, S. Gambhir, R. Jalili, S. Byun, S. Sayyar, Y. M. Lee, D. R. MacFarlane, G. G. Wallace, D. L. Officer : Energy efficient electro-chemical reduction of CO₂ to CO using a three-dimensional porphyrin/graphene hydrogel, *Energy Environ. Sci.*, 12, 747-755 (2019)