

常圧 220°Cで CO₂ からのアルコール電解合成に初めて成功

～電解セル技術のゼロカーボン社会への貢献に期待～

ポイント

- ・リン酸塩電解質を用いた電解セルで CO₂ の電気化学的な還元成功。
- ・CO₂ からのメタノールやエタノール、エチレンやプロピレンの直接合成に成功。
- ・CO₂ を再資源化する炭素循環サイクルの進展に期待。

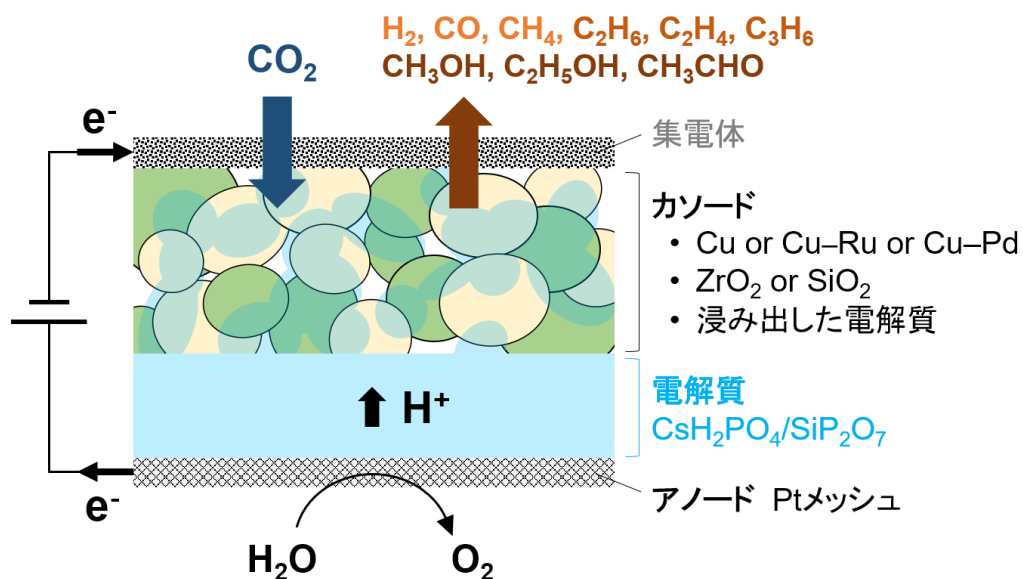
概要

北海道大学大学院工学研究院の菊地隆司教授らの研究グループは、固体リン酸塩を電解質¹とする電解セルを用いて二酸化炭素 (CO₂) を電気分解することにより、メタノールやエタノールを直接合成することに成功しました。常圧 220°C という温和な反応条件において、CO₂ を電極触媒² 上でメタノールやエタノールに直接変換することに成功したのは世界で初めてです。これらのアルコールに加えて、液体燃料や石油化学製品の原料となるエチレンやプロピレンを CO₂ から直接合成することにも成功しています。

これまでも作動温度が 100°C 未満の固体高分子電解質や液体電解質、作動温度が 500°C 以上の固体酸化物電解質を用いた CO₂ の電気化学還元は多数報告されていますが、前者は反応速度が小さい、後者は生成物が一酸化炭素 (CO) やメタン (CH₄) に限られるという課題を抱えており、より炭素数の多い炭化水素やアルコール類の高速な直接合成が望まれていました。

今後は、電極触媒の最適化や電解反応条件の検討により、CO₂ 転化率と生成物の選択性を向上させ、CO₂ を効率よく高速で有用な化学物質に変換する装置開発につなげます。

なお、本研究成果は、2022 年 11 月 9 日 (水)、*iScience* 誌にオンライン掲載されました。



固体リン酸塩を電解質とする電解セルを用いた CO₂ からの有用化学物質の直接合成

【背景】

2050年のカーボンニュートラル社会実現に向けて、炭素資源の循環利用を実現するためにCO₂の再資源化が重要な課題となっています。再生可能エネルギー由来の電力を用いてCO₂再資源化ができれば、炭素を固定化できるだけでなく、再生可能エネルギーを化学エネルギーの形態で利用できるようになります。

再生可能エネルギーは間欠的であるため、圧力や温度が低い条件でCO₂を変換できる、起動停止特性に優れる物質変換デバイスの開発が重要となります。このようなデバイスとして、電解セルがあります。電解セルは、2つの電極（アノードとカソード）及びそれらに挟まれた電解質からなり、それぞれの電極上で酸化反応と還元反応を分けて進めることができます。プロトン（H⁺）伝導型^{*3}の電解質を用いる場合、アノードで水蒸気（H₂O）からH⁺を取り出し（酸化反応）、電解質を透過したH⁺をカソードでCO₂と反応させる（還元反応）ことで再資源化を実現します。

これまでも作動温度が100°C未満の固体高分子電解質や液体電解質、作動温度が500°C以上の固体酸化物電解質を用いたCO₂の電気化学還元は多数報告されていますが、前者は反応速度が小さい、後者は生成物が一酸化炭素（CO）やメタン（CH₄）に限られるという課題を抱えており、より炭素数の多い炭化水素やアルコール類の高速な直接合成が望まれていました。

【研究手法】

研究グループは、固体リン酸塩電解質（CsH₂PO₄/SiP₂O₇）を用いて、220°Cで発電する燃料電池や、窒素を電極上で直接還元し常圧220°Cでアンモニアを合成する電解セルの研究を行ってきています。固体酸（Solid acid）であるリン酸塩電解質が良好なH⁺伝導度を示す220°CはCO₂の反応に適した温度であるため、適切な電極触媒を用いることで多様な有用物質の直接合成が可能になると着想しました。本研究で開発した電解セルの模式図（図1）では、アノード側に水蒸気を供給し、そこから取り出されたH⁺が電解質を透過してカソードでCO₂及び電子（e⁻）と反応することで、炭化水素やアルコール類が生成される様子を表しています。

研究グループの藤原直也博士（研究実施時は東京大学大学院工学系研究科博士課程学生）は、熱触媒としてCO₂からのメタノール合成活性の高い触媒（研究グループ多田昌平博士開発）をベースに電極触媒を開発することで、COやCH₄に加えて、メタノール（CH₃OH）、エタン（C₂H₆）、エチレン（C₂H₄）、エタノール（C₂H₅OH）、アセトアルデヒド（CH₃CHO）、プロピレン（C₃H₆）の直接合成に成功しました。本タイプの電解セルでこれらの物質を直接合成したのは世界で初めてです。

【研究成果】

銅（Cu）、銅とルテニウム（Cu-Ru）、銅とパラジウム（Cu-Pd）の粉末とジルコニア（ZrO₂）または二酸化ケイ素（SiO₂）粉末を混合して電極触媒とし、常圧220°C、電流密度50 mA cm⁻²でCO₂の電解試験を行ったところ、いずれの触媒でもCO、CH₄、CH₃OH、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₅OH、C₃H₆の生成が確認できました（図2）。Cu-RuとZrO₂を用いた電極触媒（(Cu-Ru)-ZrO₂）ではCH₃CHOも生成しました。

図3では、(Cu-Ru)-ZrO₂を用いた際のCH₃OHの生成速度を、電極触媒層に供給したH原子数に対してグラフにまとめています（黒実線：電解反応）。H原子数は供給した電流のすべてがH⁺生成に使われたと仮定して計算しています。比較として、セルに電気をかけず、H原子数が等しくなる量の水素ガス（H₂）をCO₂と混合して電極触媒層に供給する実験も行いました（赤実線：熱化学反応）。H₂とCO₂の混合ガスを電極触媒層に供給しても、熱化学反応ではCH₃OHがほとんど生成しませんでした。この

比較から、水素を H^+ の形で電気化学的に反応場に供給することで CH_3OH 生成が促進されたことが分かります。炭素数が 2 以上の様々な化合物 (C2、C3 化合物) が生成したことも、今回の電解反応の特徴の一つです。C2、C3 化合物は同じ触媒材料を熱化学反応に用いた時にはほとんど生成されなかったことから、電解セルを用いて電気化学的に CO_2 を直接還元することで C-C 結合の形成が促進される可能性が示されました。

(Cu-Ru)- ZrO_2 では C2、C3 化合物が多く生成した一方、(Cu-Pd)- ZrO_2 では CO が多く生成するなど、電極触媒材料の違いで生成物の選択性が変化することも明らかになりました。以上のような特徴的な反応結果はどのようにして実現したのか、電極触媒表面での反応機構についても提案を行いました。

【今後への期待】

本研究では常圧 $220^\circ C$ での電解というこれまでほとんど手付かずだった反応系を開拓し、多様な有用物質を CO_2 と水蒸気から直接合成できることを実証しました。また、生成物の選択性を制御できる可能性も見出しました。これらの成果は、有用化学物質の高速な電解合成の実現に向け新たな可能性を拓くものと言えます。

今後は、 CO_2 転化率と特定の生成物への選択性を大きく高める必要があります。電極触媒表面の CO_2 吸着量の増加や電極触媒層の構造の最適化によって、アルコール類や C2、C3 化合物の生成速度及び選択率を大きく向上させ、 CO_2 循環を促進させることでゼロカーボン社会の構築に貢献できると期待されます。

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金 (課題番号 JP20J14232)、公益財団法人小笠原敏晶記念財団、及び東京大学統合物質科学リーダー養成プログラムの支援を受け実施されました。関係各位に感謝申し上げます。

論文情報

論文名 Direct Conversion of Carbon Dioxide and Steam into Hydrocarbons and Oxygenates Using Solid Acid Electrolysis Cells (固体酸塩電解質を用いた電解セルによる二酸化炭素と水蒸気からの炭化水素及び含酸素化合物の直接合成)

著者名 N. Fujiwara¹、S. Tada²、R. Kikuchi² (¹Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo、²Division of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University)

雑誌名 *iScience* (自然科学の総合誌)

DOI 10.1016/j.isci.2022.105381

公表日 2022年11月9日(水)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 教授 菊地隆司(きくちりゅうじ)

TEL 011-706-6550 FAX 011-706-6553 メール rkikuchi8@eng.hokudai.ac.jp

URL <https://apchem.eng.hokudai.ac.jp/lab/chemical-system-engineering/>

配信元

北海道大学社会共創部広報課(〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

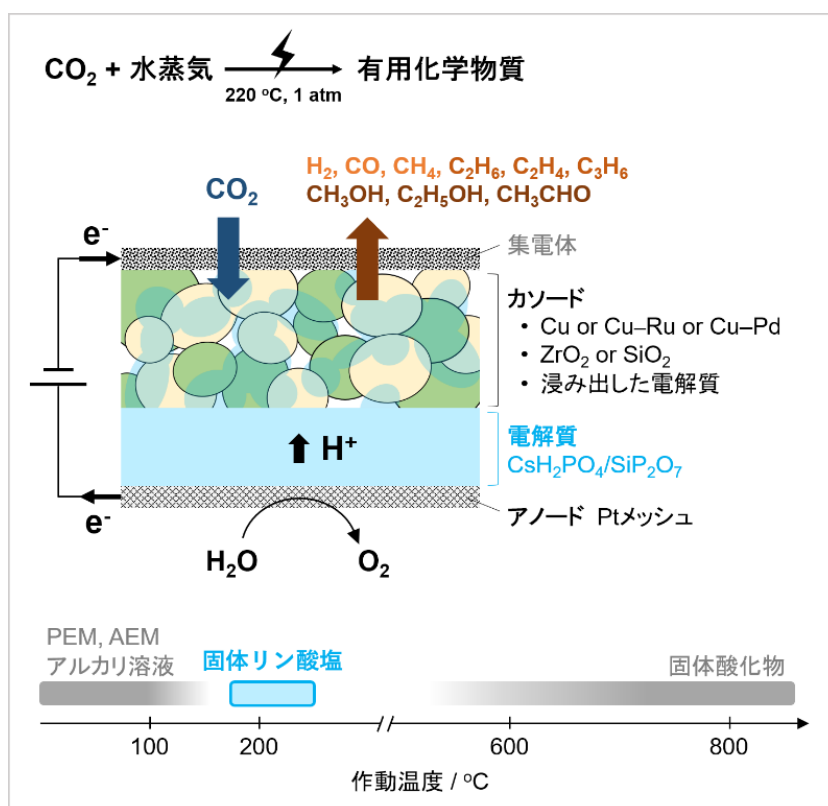


図1 固体リン酸塩 (CsH₂PO₄/SiP₂O₇) を電解質とする電解セルを用いた CO₂ からの有用化学物質の直接合成の模式図

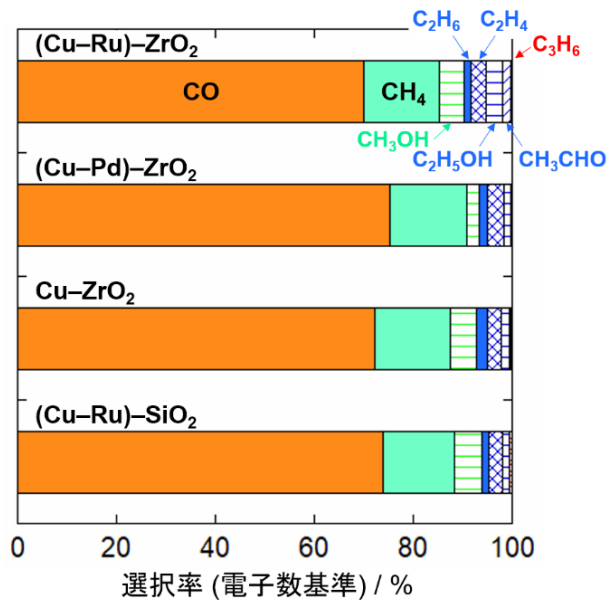


図2 固体リン酸塩 ($\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{SiP}_2\text{O}_7$) を電解質とする電解セルを用いた CO_2 電解における水素以外の生成物の選択率

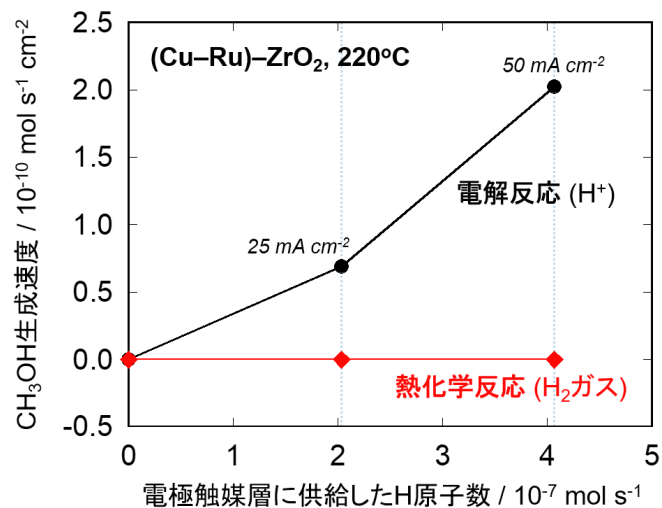


図3 固体リン酸塩 ($\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{SiP}_2\text{O}_7$) を電解質とする電解セルを用いた CO_2 電解におけるプロトン (H^+) と H_2 ガスの反応性比較

【用語解説】

- *1 電解質 … 外部から電場を加えることによって、その内部でイオンを移動させることができる物質のこと。電解セルの構成要素の一つ。
- *2 電極触媒 … 電解セルの電極に使用される材料のこと。電気分解反応は電極触媒上で進行する。
- *3 プロトン (H^+) 伝導型 … 電解質材料のうち、移動するイオンが H^+ であるものをこのように呼ぶ。