

【助成 39-02】

CO₂ 電気化学還元を選択的に駆動する電極触媒開発と作動機構解明

代表研究者 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 教授 寺村 謙太郎

共同研究者 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 教授 田中 庸裕

〔研究の概要〕

ガス拡散電極セル(GDE)を用いた CO₂ 電気化学還元系を構築し、気相からの高濃度 CO₂ の供給により液相中に CO₂ を供給する反応系と比較して還元電流密度の向上を達成した。GDE は Ag 種の担持により還元電流密度が 2 倍以上に向上し、86% の高い選択率で CO を生成した。液相のみに CO₂ を流通させると CO 生成への選択率及び還元電流密度がいずれも低下し、気相からの CO₂ 供給の重要性と GDE の優位性が示された。

〔研究経過および成果〕

【緒言】

CO₂ を再資源化する技術として、再生可能エネルギーの利用、常温・常圧下での運用が可能な電気化学還元を期待が寄せられている。液相中での CO₂ 電気化学還元においては、電解液への CO₂ の溶解度は低く、電極表面への CO₂ 供給が律速となるため、現在のところ実用化レベルの還元電流密度は得られていない。このような背景のもと、高濃度な CO₂ を気相から、プロトン源を液相から触媒に供給可能なガス拡散電極(GDE)を用いた GDE セルが検討され、還元電流密度の向上が報告されている。当研究室では、これまでに AgO を前駆体として電気化学的に還元した Ag 電極が、液相中での CO₂ 電気化学還元において高い選択率で CO を生成することを見出した。本研究では、AgO 前駆体を用いた GDE を作製し、GDE への基質供給が CO₂ 電気化学還元活性に与える影響を検討した。

【実験】

CO₂ 電気化学還元には、カソード気相室、カソード液相室、アノード液相室からなる GDE セルを用いた。

カソード気・液相室の間に挟んだ GDE を作用極とし、対極に Pt ワイヤ、参照極に Ag/AgCl 電極を用いた三電極法により評価した。電解液には 0.1 M KHCO₃ 水溶液を用いた。GDE にはカーボンペーパー (SGL Carbon, SIGRACET® GDL39BB, 1.9 cm²) を用い、AgO, Vulcan XC-72, Nafion™ 分散液、純水及び 2-propanol から調製した触媒インクを滴下、減圧乾燥して Ag 前駆体を担持した。触媒担持面を液相側に向け、0 V vs. Ag/AgCl の定電位を 15 分間印加して AgO の還元前処理を行った。また、対照実験として作用極に Ag を担持していない GDE、及び Ag 板 (ニラコ, 99.98%, 1.9 cm²) を用いた。電極表面の清浄化のため -1.0 から -2.0 V vs. Ag/AgCl の範囲で印加電位を繰り返し掃引後、-1.6 V vs. Ag/AgCl の定電位で CO₂ 電気化学還元を行った。気・液相室の一方のみ、または、気・液相室の両方に合計 20 mL min⁻¹ の CO₂ を流通し、反応開始 30 分後の還元電流密度及び CO 生成への選択率を評価した。

【結果と考察】

図 1 に各種電極を用いた CO₂ 電気化学還元の反応開始後の電流密度および CO へのファラデー効率

を示す。ガスを透過しない Ag 板を作用極に用い、液相室に CO₂ を供給すると、0.86 mA cm⁻² の還元電流密度を示し、気相生成物における CO への選択率は 71% を示した。一方、Ag ナノ粒子を担持した GDE に気・液相室の両側から CO₂ を供給すると、Ag 板の 3 倍以上の還元電流密度 (3.2 mA cm⁻²) を示し、また、Ag 板より高い CO への選択率 (86%) を示した。Ag ナノ粒子を担持していない GDE を用いると、還元電流密度は 0.94 mA cm⁻² であったが、CO はほとんど生成せず、H₂O 分解由来の H₂ が気相生成物の 99% を占めた (CO への選択率: 0.92%)。これらの結果より、担持した Ag ナノ粒子が CO の生成に寄与したと結論した。Ag を担持した GDE に気相室から CO₂ を供給すると、CO 生成への選択率 (85%)、還元電流密度 (3.4 mA cm⁻²) とともに、気・液相室の両側から CO₂ を供給した場合と比べて有意な差は認められなかった。一方、液相室のみから CO₂ を供給した場合、1.5 mA cm⁻² の還元電流密度を示し、CO 生成への選択率は 22% と大きく低下した。以上より、気相からの CO₂ 供給が高

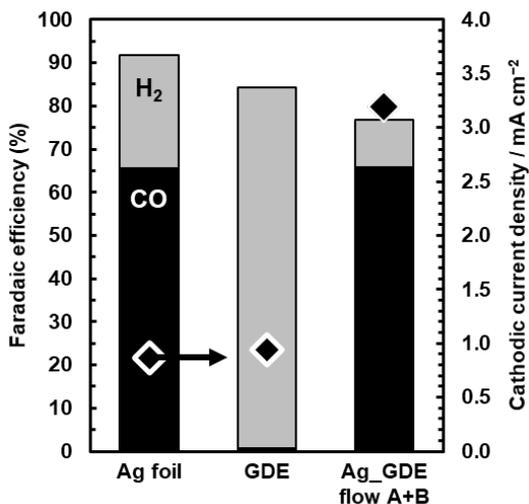


図1 各電極を用いた CO₂ 電気還元反応における反応開始 30 分後における CO へのファラデー効率 (左) および還元電流密度 (右)
 対極: Pt ワイヤ、参照極: Ag/AgCl、電解液: 0.1 M KHCO₃ 水溶液、カソード CO₂ 流量合計: 20 mL min⁻¹、印加電圧: -1.6 V

い CO 生成活性に重要であると考えられ、GDE の優位性が示された。

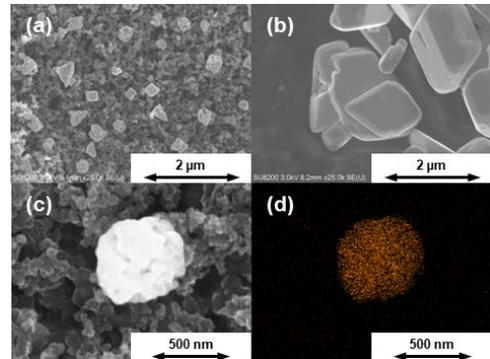


図2 SEM像およびEDX分析像: (a,c,d) Ag ナノ粒子担持 GDE, (b) AgO 試薬粉末

図 2 に Ag ナノ粒子を担持した GDE の SEM-EDX 像およびインク調製前の AgO 試薬粉末の SEM 像を示す。図 2(a)より、数百 nm 単位の Ag ナノ粒子がカーボンペーパー上に担持されていることが観察された。図 2(b)にインク調整前の AgO 粉末の SEM 像を示す。平滑な表面を持つ AgO の粒子径は 1 μm よりも大きく、カーボンペーパー上の Ag ナノ粒子に比べて大きな粒子であった。カーボンペーパー上の粒子は図 2(c)および(d)に示す SEM-EDX 像より Ag ナノ粒子であることを確認した。すなわち、溶媒に分散した AgO を電気化学的に還元する過程において分散、還元、凝集が繰り返された結果、AgO 前駆体よりも比較的小さい粒径・大きな表面積を有する Ag ナノ粒子が形成されたと結論した。金属ナノ粒子の粒径が触媒活性 (電流密度) に影響することはよく知られており、今後の活性向上には電極表面上の金属ナノ粒子の粒径及び分散性が重要であると考えられる。

[発表論文]

1. CO の選択的生成を目指したガス拡散電極による CO₂ 電気化学還元, 稲田孟, 寺村謙太郎, 朝倉博行, 細川三郎, 田中庸裕, 第 129 回触媒討論会