

論文の内容の要旨

論文題目 メタン生成反応の高速・高効率化に向けた
 電気化学 CO₂還元反応における反応パラメータ効果の研究

氏 名 羽柴 寛

(本文)

産業革命以降の、人類による化石燃料の大量消費により、地球温暖化及び化石燃料の枯渇への懸念が叫ばれている。この問題を解決するため、筆者らは化石燃料消費によって発生するCO₂を電気化学的に変換する技術に着目した。この技術を活用すれば、大規模なプラントを用いることなく、太陽光発電や風力発電などの再生エネルギーをスケラブルな形でCO₂をメタン(CH₄)などの有機物に変換し、CO₂削減及び再利用に貢献することができる。特に筆者らは、余剰エネルギーを用いてCO₂をCH₄に変換するPower to Gas技術において、通常2段階プロセスが必要なCO₂⇒CH₄への変換を1プロセスで行うことのできるCO₂還元リアクターの構築を目論んだ。しかし、既に実用化されている水電反応と比較して、CO₂は電気化学的に安定で反応過電圧が高く、また水への溶解度の関係で反応速度にも制限が存在する。更には反応に用いる触媒や、反応に関するパラメータによって多種多様な生成物が生成し、その制御が困難であるという課題があった。

本研究において、筆者たちは電気化学CO₂還元反応に影響を与える、CO₂圧力、攪拌速度、反応温度、電解液という4種類のパラメータの効果に着目し、これらのパラメータがCH₄反応の高速・高効率化へどう寄与するかについて実験・シミュレーションの両面から研究を行った。研究にあたり、反応パラメータの精密な制御と複数条件の一括・自動評価を実現するため、スクリーニング評価ができる装置（コンビ装置）を導入して

実験評価を行った。この装置を用いることで、最大8リアクターによる一括・自動評価が実現し、これまで困難であった、拡散律速時のCO₂反応速度の定量的評価を容易に行うことができるようになった。一方で、装置の制約上過電圧の正確な評価は出来ず、CO₂還元の課題のうち反応速度と選択性の観点にフォーカスを当てて研究を行った。

まず、CO₂の反応速度増大に寄与するパラメータであるCO₂圧力・攪拌速度についての研究を行った。これらのパラメータの効果については先行研究があるが、反応速度の関連からの定量的評価解析は行われていなかった。今回、より定量的な解析を行うため、コンビ装置を用いて合計9条件(圧力：1.3, 4, 9 atm、攪拌：0, 250, 500 rpm)で反応生成物の電流密度依存性を取得した。CO₂還元触媒としてはCH₄生成に適性を持つ銅(Cu)を、電解液は0.5M 塩化カリウム(KCl)水溶液を用いた。反応温度は25°Cに設定し、実験を行っている。定量評価のため、実験結果から各圧力・攪拌条件下におけるCO₂反応速度の最大値、つまりCO₂供給能力を示すパラメータを導出し、 J_{lim} と定義した。また、使用された電荷の割合を示すファラデー効率も導出し、各条件下での最大値を取得、CH₄選択性を示す指標とした。まず、各攪拌速度において J_{lim} の圧力依存性を評価したところ、圧力と J_{lim} は比例関係にあること、また攪拌速度と圧力は独立なパラメータであることが明らかになった。また、各圧力・攪拌条件下における、CH₄の生成速度の最大値は J_{lim} に比例して増大する一方、ファラデー効率の最大値は J_{lim} にはほぼ依存せず一定であった。実際、CH₄だけでなくエチレン(C₂H₄)などC-C結合をもつ炭化水素との比率(≧C₂/C₁比)の変化も小さく、触媒表面での反応メカニズムは圧力・攪拌にほぼ影響を受けないことが示唆された。今回の実験条件では、CO₂圧力・攪拌速度は J_{lim} を通してCH₄生成速度の設計に重要な役割を持つ一方、CH₄選択性への寄与は比較的小さいことが明らかになった。

続いて、CO₂還元反応時の反応温度の効果について、実験解析を行った。先行研究においては、反応速度の低下に伴いCH₄の選択性が向上することが報告されているが、本研究においては、反応温度とCO₂圧力など他パラメータとの相関や、反応温度と J_{lim} の関係性に焦点を絞って検討を行った。圧力を2条件(1.3, 4 atm)、温度を3条件(10, 25, 40°C)制御し、合計6条件下で実験を行った。まず、各圧力条件下でのCH₄選択性の温度依存性を評価したところ、圧力値に関わらず、低温になるほど上昇し、10°CにおいてCH₄のファラデー効率の最大値は約70%となった。また、反応温度の低下に応じて J_{lim} は微増した。低温化につれCO₂溶解度が向上する一方、CO₂の拡散係数は小さくなるため、それぞれの効果が相殺したと考えられる。また反応温度がCH₄選択性に与える影響について熱力学的な観点から考察を行い、反応確率の温度変化が寄与している可能性が示唆された。このように、反応温度は圧力下でもCH₄の選択性を向上させ、 J_{lim} に与える影響も比較的少ないため、低温化がCH₄選択性向上に向けた有効な指針になると考えられる。

最後に、実験時に用いる電解液による効果について、実験・シミュレーションによる解析評価を行った。本研究のこれまでの実験では0.5 M 塩化カリウム(KCl)水溶液を用

いていたが、近年の電解液効果の研究により、 KHCO_3 は CH_4 など炭化水素の生成に適した電解液であるとの報告がなされている。これらの先行研究例を踏まえ、本研究では炭酸塩である炭酸水素カリウム(KHCO_3)水溶液を用い、圧力・攪拌・温度などの他種反応パラメータや J_{lim} に与える効果を検討した。電解液に0.5 M KCl を用いた場合とは異なり、 KHCO_3 を用いると、圧力増加に伴い CH_4 の選択性の最大値が増大するとともに、 KCl より広い電流密度レンジで CH_4 を生成した。更に、攪拌速度を0 rpmから500 rpmに増大することで、3 atmにおいて0.5 M KHCO_3 では0.5 M KCl の約3倍の CH_4 生成速度を示した。加えて、25 → 0°Cに温度を下げると CH_4 のファラデー効率が最大80%まで向上した。また、 J_{lim} は KCl より KHCO_3 の方が大きく、また KHCO_3 濃度の上昇に応じて増大すること、圧力に対して上に凸の非線形に振舞うことも明らかになった。

KHCO_3 における J_{lim} の振舞いの起源を調べるため、その特徴である炭酸水素イオン($\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$)の化学平衡を導入した1Dシミュレーションモデルを構築した。 CH_4 のみの生成を仮定して、各電解液種にて J_{lim} の圧力依存性を計算したところ、 KCl の直線的な振舞い、 KHCO_3 における非線形な振舞いなど、定性的には実験結果と一致していたが、 KCl の傾きは直線的な CO_2 濃度勾配を仮定したFick則からは大きく乖離していた。更に解析を進めると、 CH_4 生成反応において CO_2 と共にプロトン(H^+)も消費され、触媒表面のpH、及び CO_2 濃度が減少し、反応速度が低下したことが明らかになった。その中でも、 KHCO_3 では、前述した化学平衡による緩衝能が働き、pH及び CO_2 濃度の変化が KCl より緩やかとなるため、比較的高い J_{lim} 及び CH_4 の生成速度を示したと考えられる。

緩衝性の見地から考えると、 KHCO_3 だけでなくリン酸緩衝液も有望な電解液として考えられる。実際、リン酸緩衝液について同様のシミュレーションを実施すると、 KHCO_3 と遜色ない J_{lim} が示された。しかしながら、実験では水素の生成効率が非常に高く、また J_{lim} もシミュレーションとは異なる圧力依存性・及び KHCO_3 よりも低い値をとることが明らかになった。 KHCO_3 と異なり、リン酸緩衝液は攪拌を行っても水素生成が支配的であり、触媒表面でリン酸緩衝液の構成イオンの1つである H_2PO_4^- から H^+ が提供され、こちらが水素生成に寄与している可能性が考察される。緩衝性のみならず、こうした触媒表面におけるアニオンの挙動も、 CO_2 還元能に大きな影響を与える重要なファクターになり得ることが明らかとなった。

このように、本研究では独自のコンビ装置を活用した同時・自動実験手法を駆使し、新たに定義したパラメータ J_{lim} を用いて評価することで、各反応パラメータを変化させたときの CO_2 の反応速度変化を定量的に解析することができた。特に温度や電解液など、これまで反応速度の観点からの研究が不十分であったパラメータの反応速度への定量的な影響が明らかになったことは、本研究独自の特筆すべき成果と言える。これまで反応速度に影響を与えると考えられていた圧力・攪拌に加え、緩衝性、及び触媒表面のアニオン挙動の観点から KHCO_3 系電解液の活用が反応速度向上、特に CH_4 の高速・高選択生成に有効であることが明らかになった。この効果を最大限に活用するため、例えばよ

り濃度の濃い、炭酸塩系の電解液の適用が新たな指針になり得ると考えられる。今後反応速度・選択性の設計に活用することで、電気化学CO₂還元技術の実用化に向けた研究開発をより加速できると考えている。また、本研究で得た知見はCu以外の新たな触媒の探索、性能評価、及び反応メカニズムの解析にも活用可能であり、関連分野の研究への展開が期待される。