

電気化学によるCO₂の還元的資源化技術



技術解説

神谷和秀*

Electrochemical valorization of carbon dioxide

Key Words : CO₂ electrolysis, Gas-diffusion electrodes, Membrane electrode assembly electrolyzers

1. はじめに

現代の人類社会は、数億年をかけて蓄積された化石燃料を利用し、社会活動に必要なエネルギーを得ている。このような人類の活動によって大気中に放出されるCO₂の量は、火山活動や地殻変動など自然現象によるCO₂排出量の約100倍にも達する。このため、地球規模の炭素循環は大きく乱れ、緊急の対策が必要な状況にあることは明白である。再生可能エネルギー由来の電力を用いたCO₂の電気化学還元反応(CO₂電解)は、クリーンかつ常温常圧で進行することから大きな注目を集めている¹⁾。CO₂電解は、エネルギー密度の高い電気エネルギーを直接利用できるため、単位面積当たりの炭素固定を高速化できる。さらに、熱プロセスとは異なり、大規模なプラントを必要としないため、オンサイト・オンデマンド型の反応システムとしても非常に適している。

CO₂電解の社会実装のためには、目的生成物の高い選択性、高速な反応(高電流密度)、そして低消費電力(低作動電圧)を同時に満たす反応系の構築が求められる。これらの要件をすべて満たすためには、触媒、電極構造、電解質、電解槽といった各要素技術・要素材料の性能を総合的に向上させる必要がある。本稿では、CO₂電解における触媒、電極、電解槽に関する最新の研究動向について、我々の取

り組みを交えつつ概説する。

2. 電極触媒

電極触媒材料は、CO₂電解における反応速度と反応選択性を左右する重要な構成要素である。図1に種々の金属電極におけるCO₂電解生成物を示す。スズや鉛といったpブロック金属がギ酸生成に高い活性を示すのに対し、金や銀などの貴金属系元素は一酸化炭素の生成に高い活性を示す。これらの金属種に対して、唯一銅のみがエチレン、エタノール、プロパノールなどのC₂以上の化合物(C₂₊)の合成が可能である(図2)¹⁾。1985年に千葉大学の堀らが発見したこの金属銅系触媒は、40年が経過した現在でも、これらの有機化合物を高効率かつ再現性良く生成できる唯一の金属元素として、広く研究され続けている¹⁻³⁾。我々のグループではスズを0.1%程度金属銅触媒に添加することで、競合反応である水素発生が優先的に進行するエッジサイトを修飾・不活性化し、CO₂電解の選択性が向上することを見出している⁴⁾。

しかし、銅触媒を用いたCO₂電解によるC₂₊化合物生成反応は有望である一方で、社会実装に向けて解決すべき課題が依然として多数存在する。例えば、エチレン、エタノール、プロパノールなどの生



* Kazuhide KAMIYA

1984年9月生まれ
 東京大学大学院 工学研究科 応用化学
 専攻博士課程 (2013年)
 現在、大阪大学大学院 基礎工学研究科
 附属太陽エネルギー化学研究センター
 准教授 博士(工学)
 専門/物理化学、電気化学
 TEL : 06-6850-6696
 E-mail : kamiya.kazuhide.es@osaka-u.ac.jp

Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb



図1 各種金属電極を用いたCO₂電解における主生成物

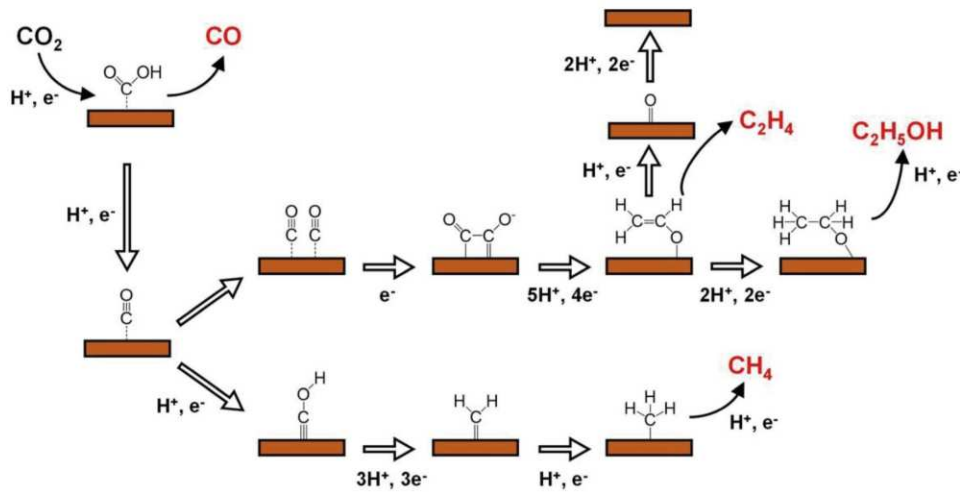


図2 金属銅電極上でのCO₂電解メカニズム

成物が混合物として得られるため、分離に大量のエネルギーを要することや酸素混入条件下において活性が低下することなどが挙げられる⁵⁾。また、電位印加時に触媒が凝集したり、構造変化により活性が低下するなど、触媒の耐久性にも課題が残る。今後、銅触媒の作動原理を詳細に解明することで、より高い活性を実現するための設計指針が確立されることが期待される。

3. ガス拡散電極

従来のCO₂電解では、液体電解質中にCO₂ガスを通気し、その結果得られる溶存CO₂と液に浸漬した電極が使用されていた。この液浸型電極では、反応が触媒（固体）と電解質（液体）の二相界面で進行するため、得られる電流はCO₂の溶解度や溶液内での物質拡散に依存し、電流密度は数10 mAcm⁻²程度にとどまっていた。この課題を克服し、

高電流密度を達成するための一つのアプローチとして、ガス拡散電極（GDE）を利用し、基質CO₂をガスのまま反応界面に供給する方法が提案されている（図3(a)）。ガス状CO₂の電解におけるカソード反応は、水素-酸素燃料電池の電極反応と同様に、触媒（固体）、電解質（液体）、ガス状基質（気体）から成る三相界面で進行する。しかしながら、両者の電解系における三相界面の特性や反応性には顕著な違いが存在する（図3(b-c)）。

燃料電池では一般的に、触媒として白金粒子が担持されたカーボンナノ粒子（Pt/C）が使用される。Pt/Cから成る触媒層は非常に疎水性が高く、電解質の浸透が抑制されるため、マクロスケールにおいて厚みのあるガス/電解質の混合層が形成される。その結果、電流密度を1-2A/cm²程度まで増加させることが可能である。また、電解質中で触媒層が完全に水没した場合でも、基質の供給が途絶えるため

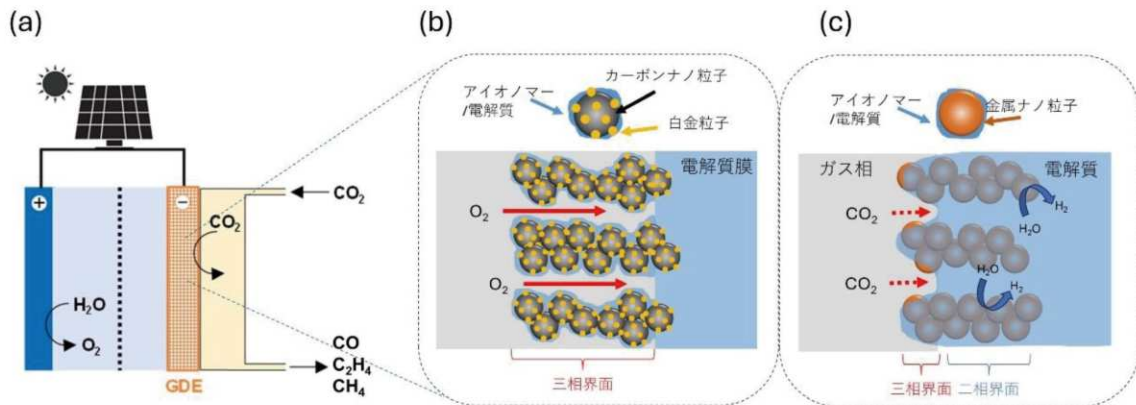


図3 (a) ガス状CO₂電解の概略図、燃料電池(b)とCO₂電解(c)の三相界面構造の比較

電解反応は進行しないが、ファラデー効率への悪影響はない。

一方で、CO₂ 電解の電極触媒には、金属ナノ粒子、金属酸化物、金属-窒素ドーパノ炭素材料など、親水性の高い材料が使用される^{1,6)}。そのため、触媒層が電解質に容易に水没し、ガス/電解質の混合層が極めて薄くなる。さらに、CO₂ 電解反応の作動電位は燃料電池の空気極に比べて約 1.5 V 低いいため、電解質に水没した触媒層では、CO₂ 還元との競合反応である水素発生反応が進行する。その結果、CO₂ 電解の選択性、すなわちファラデー効率が大幅に低下することになる。このように、CO₂ 電解における三相界面は従来の燃料電池における界面とは本質的に異なり、その設計指針も異なるアプローチが必要と考えられる。CO₂ 電解反応を高電流密度でかつ高選択的に進行させるためには、触媒層の水没による固液二相界面の形成を抑制し、三相界面の面積を拡大することが重要である。

我々は、親水性材料と疎水性材料を数十 μm のスケールでハイブリッド化し、厚みのある三相界面の構築を試みた⁷⁾。具体的には、ギ酸を選択的に生成

することが知られている酸化スズをコーティングした細孔径 100 μm 程度の金属フォームを、GDE に熱圧着することで作用極を作製した (図 4(a))。この結果、GDE に担持された疎水性カーボンナノ粒子と親水性金属フォームが複雑に絡み合った電極構造が形成され、約 60 μm の厚い親水/疎水ハイブリッド層が構築された。本電極においては、ギ酸生成のファラデー効率が最大 99% となり、その部分電流密度は 1.1 A/cm² に達した (図 4(b))。これは厚い親水/疎水ハイブリッド層に由来して三相界面の面積が大幅に増加したためと考えられる。

さらに、我々はこの知見を基に、前述の金属銅触媒を用いた C₂₊ 生成反応の高電流密度化を目指して検討を進めた。具体的には、触媒層の厚さが三相界面の厚さと関連しているとの仮説に基づき、金属銅ナノ粒子触媒の担持量が C₂₊ 生成活性に及ぼす影響を評価した。担持量を変化させて高電流密度電解を実施した結果、適切な触媒担持量 (触媒層厚み) が存在し、それが少なすぎても多すぎても最適な効果を得られないことが明らかになった。触媒担持量を最適化することで、(図 4(c-d)) に示すように、世界

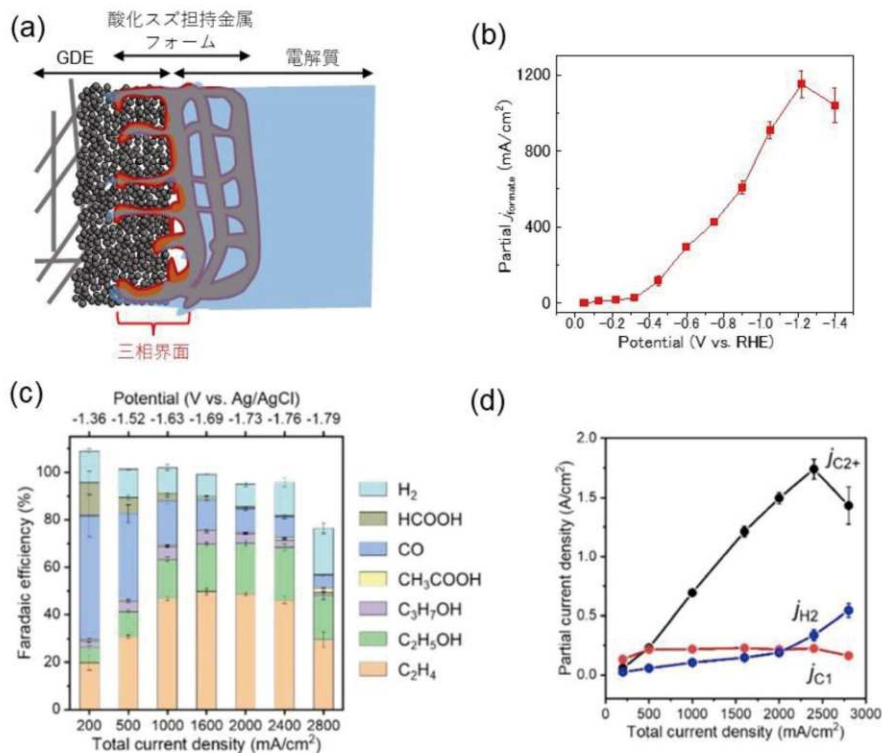


図 4 (a) 酸化スズ担持金属フォームとカーボンナノ粒子のハイブリッド電極、(b) 当電極における HCOOH 生成の部分電流密度 (電解液: 1 M KOH)、最適な銅ナノ粒子担持量 (1.7 mg/cm²) を有する電極における電流密度に依存した (c) ファラデー効率と (d) 各生成物の部分電流密度 (電解液: 1 M KCl)、Reproduced from Ref. 7 and 8 under the CC BY license.

最高の C_{2+} 生成電流密度 1.8 A/cm^2 を達成することに成功した⁸⁾。この結果は、三相界面スケールの設計が反応性能において極めて重要であることを強調するものである。

しかしながら、三相界面は、 CO_2 の分子レベルでの変換を担う反応場から、物質移動を支配する拡散場まで、複数のスケールにまたがる界面である。この界面では、多様な物理化学的現象が複雑に絡み合いながら進行している。これらの現象についての理解はまだ十分とは言えず、さらなる高活性化を実現するためには、より詳細な三相界面の設計指針を確立することが今後の課題である。

4. 電解槽

作動電圧は、エネルギー効率と直結しておりカーボンニュートラルの達成可能性を左右する最も重要

なパラメータの一つである。前項で紹介したガス状 CO_2 の高速電解は、図 3(a) に示される液体電解質を用いた電解槽により評価されていた。しかし、この液体電解質型セルにおいては、液体層を薄くすることに限界があり、高電流領域では電解質層での IR ドロップが大きくなることから、作動電圧を低減することが困難である。したがって、電解質層の厚みを極限まで薄くした固体高分子型電解セル (MEA: Membrane Electrode Assembly) の CO_2 電解系への適用が期待される。酸性固体電解質 (カチオン交換膜) を使用すると、カソード表面が強酸性環境に置かれ、水素発生反応が優先されることで、 CO_2 電解反応の選択性が著しく低下する⁹⁻¹⁰⁾。そのため、 CO_2 電解において固体電解質を使用する場合、一般的にはアニオン交換膜が選択される。

2019 年に Sinton らが初めてアニオン交換膜を用

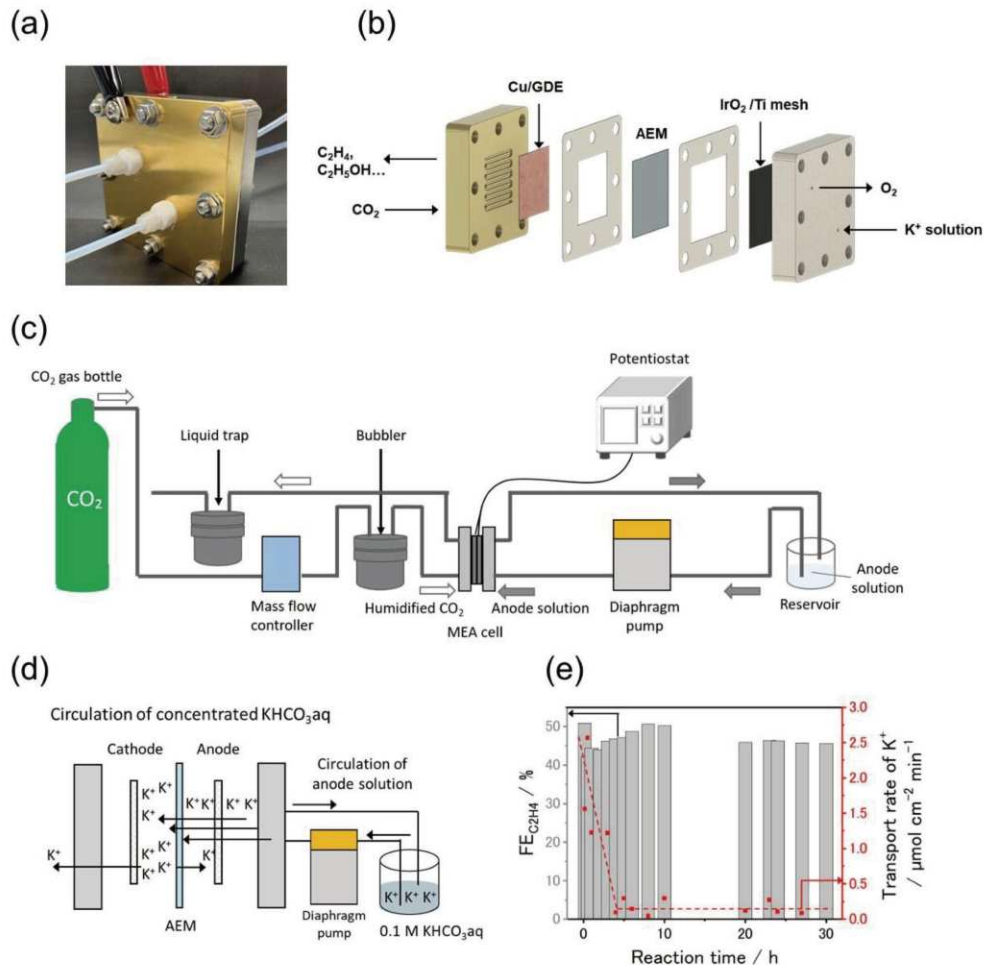


図 5 MEA 型電解槽の (a) 写真と (b) 概略図、(c) MEA 型電解槽を用いた CO_2 電解系の全体図、(d) アノライト由来のアルカリカチオンがアニオン交換膜を透過し、カソード表面に到達する様子、(e) 単位時間当たりのカリウムカチオンの透過量とエチレンのファラデー効率の時間変化 (Reproduced from Ref. 13 under the CC BY license.)

いた MEA セルでの CO₂ 電解を報告した。彼らは、金属銅ナノ粒子が塗布された電極と KHCO₃ 水溶液をアノライトとして使用した電解系を用いて、C₂₊ 生成物のファラデー効率 78% ($j_{C_{2+}}=200 \text{ mA/cm}^2$) を達成した¹¹⁾。その後、電極構造やイオン交換膜の設計・開発が進展し、さらに高い活性を示す MEA 電解系が報告されている¹²⁾。

しかし、アニオン交換膜型 MEA の作動原理、特にアノライトに含まれるアルカリカチオン種が与える影響については、依然として解明されていない部分が多い。そこで我々は、アニオン交換膜型 MEA 電解系の作動メカニズムを詳細に検討した¹³⁾。図 5(a-c) に我々の用いたアニオン交換膜型 MEA 電解系の概略図およびその写真を示す。実際の電解実験では、図 5(d) に示すように、アノライト中のカリウムカチオンがアニオン交換膜を透過し、カソード表面に到達することが確認された。これは、アニオン交換膜のイオン選択性が不十分であることに起因する。一方で、アルカリカチオンを含まない純水や硫酸をアノード溶液に用いた場合、C₂₊ 化合物は生成しなかった。これは、CO₂ 電解反応にはアルカリカチオン種が必要であることを示している。これはカソード表面に輸送されたアルカリカチオン種が電気二重層の形成に重要な役割を担っているためだと考えられる。

一方で、このアルカリカチオンがカソード電極表面で炭酸塩として析出し、これが反応系の劣化を導くため、過剰なアルカリカチオンの輸送は避けることが望ましい。図 5(e) に示すように、アルカリカチオンの輸送速度は、電解初期が高く ($2.5 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$)、その後低い値 ($0.2 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) で一定値となった。この時、C₂₊ の生成速度に変化はなかったため、アルカリカチオンの輸送速度と C₂₊ 選択性には相関がないことが分かった。これらの結果から、反応に必要な十分量のアルカリカチオンが一旦カソード表面へと供給されれば、アノード溶液を電解中に希薄な溶液に切り替えても C₂₊ 選択性は維持され、さらにアルカリカチオンの輸送量が抑制されるため塩の析出を防ぐことができると考えた。実際に耐久性試験を行ったところ、高濃度の電解液を継続的に供給した場合、塩の析出により電解は約 50 時間で停止したが、電解中に希薄溶液へ切り替えて実験を行った結果、90 時間以上にわたりエチ

レンの選択性が維持され、塩の析出も見られなかった。これにより、希薄溶液の使用が反応系の耐久性向上に有効であることが明らかとなった。

電解システムの制御によって耐久性の向上が図られるものの、アルカリカチオンを含む電解液を使用する限り、塩の析出を完全に防ぐことは困難である。この課題を解決するために、近年ではアルカリカチオンを用いない新たな電解システムの開発が進められている。たとえば、カソード表面に有機カチオンを含むポリマー材料をコーティングし、アルカリカチオンに依存しない電気二重層を形成する技術が報告されている。しかし、このような有機カチオンベースのアイオノマーを利用した CO₂ 電解の作動原理や、効果的な作動のために求められるアイオノマーの特性については、まだ十分に理解されておらず、さらなる研究が期待される。

5. おわりに

本稿では、炭素循環型社会の実現を目指した CO₂ 電解技術における、触媒、電極および電解槽の各要素技術が反応系全体の特性に与える影響とそれらの最新の研究動向を紹介した。高い選択性、高電流密度、低作動電圧を同時に達成するためには、各要素技術の性能向上だけでなく、それらを統合し、調和的に機能させることが極めて重要である。近年、多くの研究者や企業がこの分野に参入し、要素技術の統合といった俯瞰的な視点からのアプローチの重要性が認識されはじめている。今後もさらなる研究と技術の進展が期待される。

参考文献

- 1) K. Kamiya, K. Fujii, M. Sugiyama and S. Nakanishi: CO₂ electrolysis in integrated artificial photosynthesis systems, *Chem. Lett.*, Vol. 50, pp. 166-179 (2021).
- 2) H. Yoshio, K. Katsuhei and S. Shin: Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution., *Chem. Lett.*, Vol. 14, pp. 1695-1698 (1985).
- 3) Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata and S. Suzuki: Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at

- copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution, *Chem. Lett.*, Vol. 15, pp. 897-898 (1986).
- 4) Y. Wu, K. Iwase, T. Harada, S. Nakanishi and K. Kamiya: Sn atoms on Cu nanoparticles for suppressing competitive H₂ evolution in CO₂ electrolysis, *ACS Appl. Nano Mater.*, Vol. 4, pp. 4994-5003 (2021).
 - 5) K. Nagita, K. Kamiya, S. Nakanishi, Y. Hamamoto and Y. Morikawa: CO hydrogenation promoted by oxygen atoms adsorbed onto Cu(100), *J. Phys. Chem. C*, Vol. 128, pp. 4607-4615 (2024).
 - 6) S. Kato, T. Hashimoto, K. Iwase, T. Harada, S. Nakanishi and K. Kamiya: Selective and high-rate CO₂ electroreduction by metal-doped covalent triazine frameworks: a computational and experimental hybrid approach, *Chem. Sci.*, Vol. 14, pp. 613-620 (2023).
 - 7) T. Liu, K. Ohashi, K. Nagita, T. Harada, S. Nakanishi and K. Kamiya: A tin oxide-coated copper foam hybridized with a gas diffusion electrode for efficient CO₂ reduction to formate with a current density exceeding 1 A cm⁻², *Small*, Vol. 18, pp. e2205323 (2022).
 - 8) A. Inoue, T. Harada, S. Nakanishi and K. Kamiya: Ultra-high-rate CO₂ reduction reactions to multicarbon products with a current density of 1.7 A cm⁻² in neutral electrolytes, *EES Catalysis*, Vol. 1, pp. 9-16 (2023).
 - 9) Y. Wu, K. Kamiya, T. Hashimoto, R. Sugimoto, T. Harada, K. Fujii and S. Nakanishi: Electrochemical CO₂ reduction using gas diffusion electrode loading Ni-doped covalent triazine frameworks in acidic electrolytes, *Electrochemistry*, Vol. 88, pp. 359-364 (2020).
 - 10) R. Kurihara, K. Nagita, K. Ohashi, Y. Mukouyama, T. Harada, S. Nakanishi and K. Kamiya: Carbon monoxide reduction reaction to produce multicarbon products in acidic electrolytes using gas diffusion electrode loaded with copper nanoparticles, *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 11, pp. 2300731 (2024).
 - 11) C. M. Gabardo, C. P. O'Brien, J. P. Edwards, C. McCallum, Y. Xu, C.-T. Dinh, J. Li, E. H. Sargent and D. Sinton: Continuous carbon dioxide electroreduction to concentrated multi-carbon products using a membrane electrode assembly, *Joule*, Vol. 3, pp. 2777-2791 (2019).
 - 12) W. Li, Z. Yin, Z. Gao, G. Wang, Z. Li, F. Wei, X. Wei, H. Peng, X. Hu, L. Xiao, J. Lu and L. Zhuang: Bifunctional ionomers for efficient co-electrolysis of CO₂ and pure water towards ethylene production at industrial-scale current densities, *Nature Energy*, Vol. 7, pp. 835-843 (2022).
 - 13) S. Kato, S. Ito, S. Nakahata, R. Kurihara, T. Harada, S. Nakanishi and K. Kamiya: Quantitative analysis and manipulation of alkali metal cations at the cathode surface in membrane electrode assembly electrolyzers for CO₂ reduction reactions, *ChemSusChem*, (2024). *in press*, doi: 10.1002/cssc.202401013