

# 電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元法を用いた エタノール合成用ガス拡散電極の開発

鄭 サムエル\*

## Development of Polymer-modified Gas Diffusion Electrodes for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Ethanol Synthesis

Samuel JEONG\*

This study develops polymer-modified gas diffusion electrodes for efficient electrochemical CO<sub>2</sub> reduction (eCO<sub>2</sub>RR). Improving CO<sub>2</sub> supply to the catalyst surface using a polymer enhances reaction rates and selectivity, particularly for formic acid production. The polymer modification method is simple and widely applicable. Future work aims to optimize catalysts for ethanol and methanol synthesis, further advancing CO<sub>2</sub> conversion technologies toward carbon neutrality.

### 1. 研究背景と目的

カーボンニュートラルの実現に向け、大気中への二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 排出を抑制し、再資源化する技術開発が求められている。その中でも、再生可能エネルギーを活用した電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応 (eCO<sub>2</sub>RR) は、有用な化成品を合成できる有望な手法として注目されている。eCO<sub>2</sub>RRにより、ギ酸、メタノール、エタノールなど多様な化合物を合成できる。特にエタノールは燃料や化学原料としての利用価値が高い。しかし、従来の eCO<sub>2</sub>RR では電解液中に溶存した CO<sub>2</sub> を原料とするため、CO<sub>2</sub> の溶解度の低さや拡散速度の遅さが反応の律速要因となっていた。その結果、高速反応中は触媒表面への CO<sub>2</sub> 供給が不足し、水素発生反応 (HER) や副生成物の合成が促進されるという課題があった。

この課題を解決するには、触媒表面へ十分な量の CO<sub>2</sub> を持続的に供給する機構の開発が不可欠である。先行研究では、触媒表面近傍に高濃度の CO<sub>2</sub> が存在すると、必要な過電圧 (反応に必要なエネルギー) が低減し、反応効率が向上することが示されている<sup>1)</sup>。また、気相中の CO<sub>2</sub> は液相に比べて溶解度が高く、拡散速度も4桁以上速いため、連続的な供給に適していることが分かっている<sup>2)</sup>。さらに、CO<sub>2</sub> 吸収性ポリマーを触媒表面に修飾することで、高濃度の CO<sub>2</sub> を保持できる貯蔵庫として機能させる技術も提案されている<sup>3)</sup>。加えて、エタノールの合成には反応中間体である \*CO の二量化効率の向上が求められ、そのためには触媒表面での中間体密度を高めることが重要である。

以上の背景を踏まえ、本研究では、気相中の CO<sub>2</sub> を直接高速還元し、高効率でエタノールを合成するポリマー修飾ガス拡散電極の開発を目的とした。CO<sub>2</sub> 吸収性ポリマーを用いることで、触媒表面への CO<sub>2</sub> 供給を最適化し、副反応の抑制と目的生成物の選択性向上を試みた。

### 2. 実験方法

本研究では図1に示すような3電極法を用いた電気化学試験によりガス拡散電極性能を評価した。作用極 (カソード) は触媒インクを塗布したカーボンペーパー (TGP-H-060, Toray) をガス拡散電極として用いた。触媒は、ギ酸合成用に錫粒子およびビスマス錫合金粒子を用い、エタノール合成用には酸化銅 (CuO) をそれぞれカーボンペーパーに対して 2 mg/cm<sup>2</sup> となるように塗布して実験を行った。ポリマー修飾触媒は、触媒重量比で4倍程度となるポリエチレングリコール (PEG) を触媒インクに添加することで作製し、PEG 修飾ビスマス錫粒子とした。イオン交換膜としてNafion117、対極 (アノード) として白金電極、参照電極として銀塩化銀電極 (Ag/AgCl) を用いた。触媒付きカーボンペーパーとNafion117を圧着し、電気化学反応セルに設置した。アノード電解液には1Mの水酸化カリウム溶液を用いた。カソード室には加湿室素もしくは加湿CO<sub>2</sub> を200 sccmの流量で供給した。対照実験としてCO<sub>2</sub> もしくは窒素をバブリングした1M炭酸水素カリウム溶液を50 mL/minで供

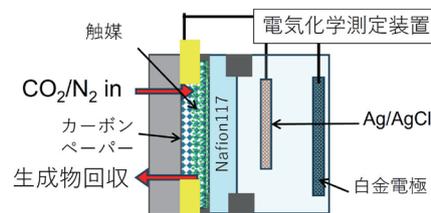


図1 電気化学反応セルの概要。

2025年3月1日 受理

\* 豊田理研スカラー

筑波大学数理工学系電子物理工学域

給した場合の電流密度の測定も行った。カソード室から排出される気体および液体を、コールドトラップを用いて採取した。生成物はガスクロマトグラフィーによって定量し、反応で消費した電流のうちどれだけの電子が目的生成物の合成に消費されたかを表すファラデー効率（目的生成物選択性）を算出した。なお、電極電位はネルンストの式に基づき可逆水素発生電極電位 (V vs RHE) に変換した。

### 3. 実験結果と考察

液相系反応と気相系反応についてギ酸生成用 eCO<sub>2</sub>RR 用触媒として代表的な市販錫粒子触媒を用いて比較した結果を図 2a に示す。図 2a 中の点線は CO<sub>2</sub> の供給がない条件で取得したものあり、水の還元による HER 電流を定性的に表している。実線は CO<sub>2</sub> が供給されている条件で取得した還元電流であり、HER に由来する電流と CO<sub>2</sub> 還元反応に由来する電流の和を表している。そのため、図中の実線と点線との差が大きい気相系が液相系と比べて定性的に CO<sub>2</sub> 還元電流が高いことが明らかとなった。さらに飽和 CO<sub>2</sub> 電解液供給時と加湿 CO<sub>2</sub> をそれぞれ供給しながら定電位測定を行って得たファラデー効率と平均電流密度を図 2b に示す。気相系 CO<sub>2</sub> 供給時にファラデー効率と平均電流密度がどちらも向上していた。これは気相 CO<sub>2</sub> を直接電極表面に供給することで原料不足による副反応（主に HER）を抑制するとともに、連続的に十分な量の CO<sub>2</sub> 分子が供給されたことに起因すると考えられる。

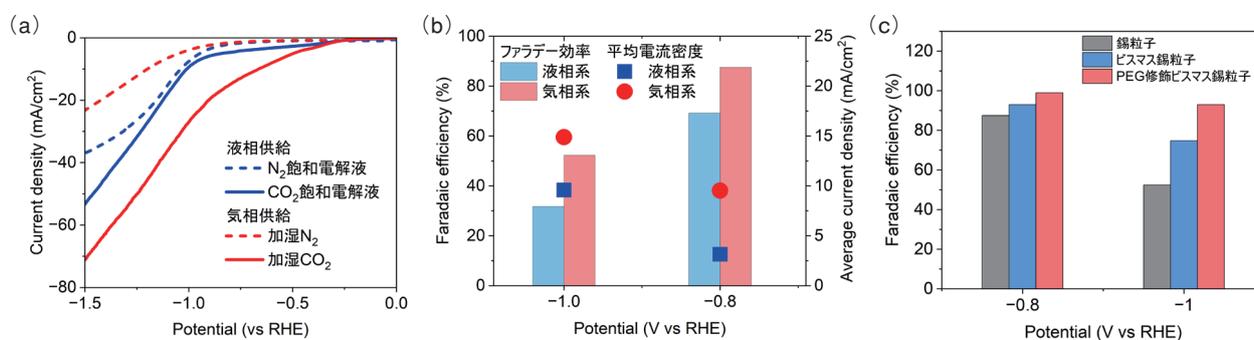


図 2 電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応試験結果。錫触媒に対する CO<sub>2</sub> 供給方法の違いによる (a) 電流-電圧特性と (b) ファラデー効率および平均電流密度の比較。(c) 錫、ビスマス錫、PEG 修飾ビスマス錫粒子のファラデー効率の比較。

次に錫、ビスマス錫、ポリマーとして PEG を修飾したビスマス錫 (PEG 修飾ビスマス錫) を電極触媒とし気相 CO<sub>2</sub> 還元性能を調べた。錫粒子触媒よりも、ビスマスと合金化したビスマス錫粒子が -0.8 V と、-1.0 V の両電位でより高いファラデー効率を示した。これは、ビスマスと錫の合金化により CO<sub>2</sub> 還元反応中間体反応エネルギーが低減したことによるものと考えられる<sup>4)</sup>。さらにビスマス錫粒子に PEG 修飾を施すことでさらに -0.8 V と -1.0 V の電位についてそれぞれ 99%、93% にまでファラデー効率が向上した。これは、PEG 修飾によって触媒表面近傍に連続的かつ高濃度な CO<sub>2</sub> 貯蔵空間が形成されることで、反応によって触媒表面の CO<sub>2</sub> が消費されても即座に新たな CO<sub>2</sub> が活性点に供給されるようになったためと考えられる。以上より、PEG 修飾により、eCO<sub>2</sub>RR によるギ酸生成効率が向上することが明らかとなった。しかし、Cu<sub>0</sub> を用いたエタノール合成はファラデー効率が現在 5% 程度と低く、さらなる触媒種の検討が必要である。

### 4. まとめと今後の展望

本研究では、ポリマー修飾したガス拡散電極を用いて気体 CO<sub>2</sub> を直接電気化学的に還元することで反応速度と生成物選択性が向上することを明らかにした。ポリマーを添加するだけという非常に容易な手法で電極性能を向上させるものであり、広範な触媒種に適用することのできる汎用的な成果である。今後、触媒種の検討を進めることでエタノール、メタノールなどの化成品合成にも適用していく予定である。

### REFERENCES

- 1) T. Tsujiguchi, *et al.*, *ACS Catal.*, **11** (2021) 3310.
- 2) C. P. O'Brien, *et al.*, *Chem. Rev.*, **124** (2024) 3648.
- 3) S. Jeong, *et al.*, *ACS Catal.*, **11** (2021) 9962.
- 4) B. Ren, *et al.*, *Nat Commun.*, **13** (2022) 2486.