

## 二酸化炭素と水を原料とした高効率メタン製造システムの開発

新潟大学 工学部 教授 八木 政行

### 1. 研究背景

現代の我々の社会活動は、エネルギー供給から材料生産に至るまで、広範かつ深く化石燃料に依存しているため、二酸化炭素の排出は必然である。持続可能な未来社会を実現するためには、現在の社会活動を根底から変革し、化石燃料に依存しない脱炭素社会を構築する必要がある。脱炭素社会を実現するためには、再生可能エネルギーを利用したエネルギー供給システムを開発するだけでなく、材料生産のための炭素資源を獲得する必要がある。このような背景の中、再生可能エネルギーを用いた二酸化炭素の燃料化ならびに炭素資源化に関する基盤技術の開発に大きな関心が寄せられている。

メタンは天然ガスの主成分であり、メタン利用の社会インフラも既に整っているため、最も利用しやすい気体燃料の一つである。既に、水電解により生成した水素と二酸化炭素からメタンを製造する技術は確立されているが、この基本的な反応は、サバティエ反応と呼ばれ、 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ かつ30気圧の高温・高圧条件が必要とされるため、メタン製造に多量のエネルギーを消費するのが課題である。これに対して、二酸化炭素の電気化学的還元によりメタンを生成する反応 ( $\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) の標準酸化還元電位 ( $E^{\circ}$ ) は  $0.17\text{ V vs RHE}$  で、この反応は水からの水素生成反応 ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ,  $E^{\circ} = 0.0\text{ V vs RHE}$ ) に比べて熱力学的に有利な反応である。

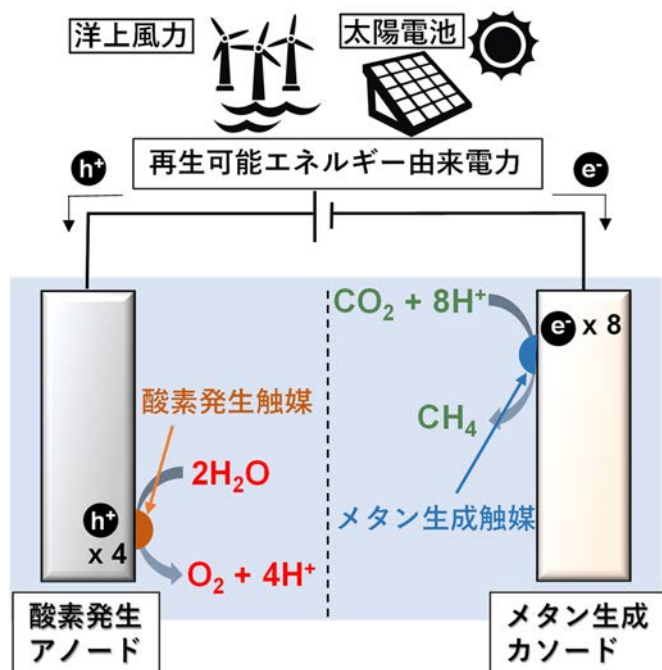


図1 再生可能エネルギーを利用した二酸化炭素からのメタン製造システムの模式図

上記の研究背景から、研究者が開発を目指す再生可能エネルギー由来の電力による二酸化炭素からのメタン製造システムを図 1 に示す。将来の社会実装を念頭におけば、地球環境や社会持続性の観点から、メタン製造のための電子源として水を使用することが必要不可欠である。<sup>1</sup>従って、本システムでは、(水から電子を獲得するための) 酸素発生アノードと (獲得した電子により二酸化炭素を還元するための) メタン生成カソードを組み合わせた水系エレクトロライザーの開発が重要である。

高活性酸素発生アノード触媒の開発では、酸素発生反応の過電圧 ( $\eta_{O_2}^{10}$ : 上付きの数字 10 は、到達する触媒電流密度を表す。) を最小限にする必要がある。従来の酸素発生触媒の  $\eta_{O_2}^{10}$  は 200~300 mV 程度であり、さらに低い  $\eta_{O_2}^{10}$  値を有する酸素発生アノードの開発が本研究分野のボトルネックとなっている。研究者は最近、 $\eta_{O_2}^{10} = 32$  mV の超低過電圧を有する  $NiS_x/C_3N_4$  複合ナノワイヤー酸素発生アノードの開発に成功した。<sup>2</sup>この  $\eta_{O_2}^{10}$  は、最新の酸素発生アノードと比べて格段に低い値である (図 2 の赤色バー)。これは、メタン製造に必要な電子を水から極めて低いエネルギーで獲得できることを意味する。

研究者はこれまでに平面配位子を有する鉄錯体 (Febpc) の軸位への配位結合を利用して、Febpc を窒素ドーピンググラフェン (N-G) に吸着させ、Febpc/N-G 電極を作製した (図 3)。本錯体修飾電極が水溶液中で低過電圧かつ高選択的に二酸化炭素を一酸化炭素へと還元することを見出した。<sup>3</sup>さらに、Febpc 錯体のピリジン部位に電子供与性の異なる置換基を導入することにより、二酸化炭素還元触媒活性を制御できることを見出した。

本研究では、上記の酸素発生アノードおよび二酸化炭素還元カソードの触媒開発に関する研究成果を基盤として、以下の 1) ~ 3) の研究項目に取り組んだ。

- 1) 高効率酸素発生アノードの創製
- 2) 高効率メタン生成カソードの創製
- 3) 高効率水系メタン生成エレクトロライザーの開発

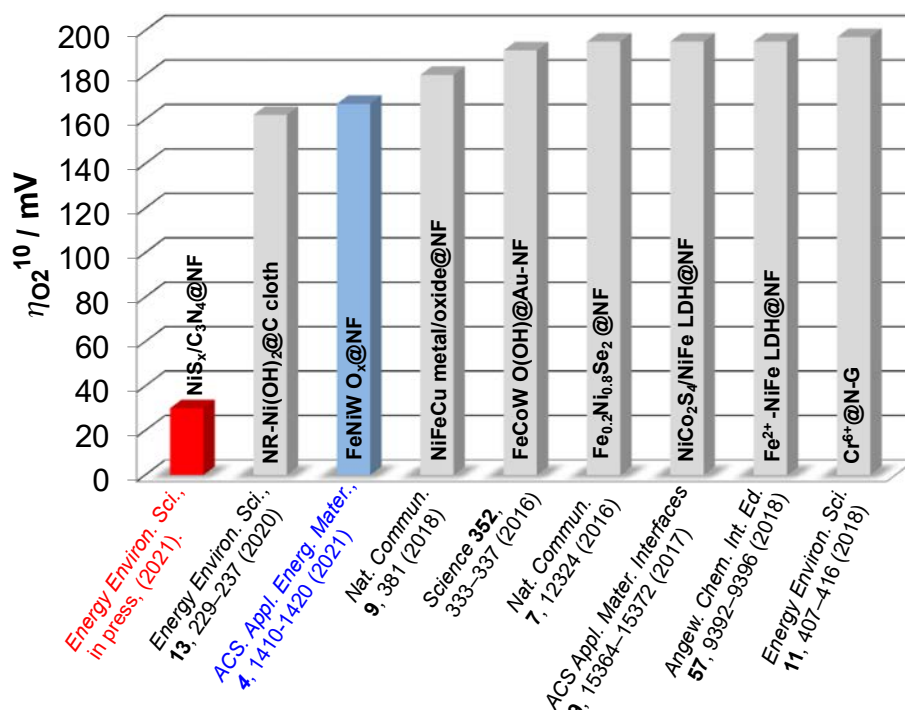


図2 最新の酸素発生アノードの酸素発生過電圧  $\eta_{O_2}^{10}$  値の比較  
(赤色バーは研究者らの NiS<sub>x</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> アノードを示す)

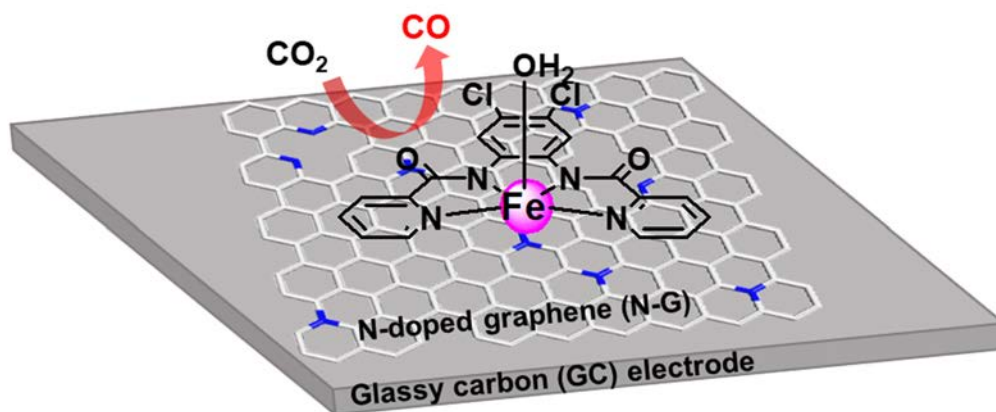


図3 Febpc 修飾電極による二酸化炭素還元反応の模式図

## 2. 高効率酸素発生アノードの創製

ナノ構造を有する酸素発生アノードの触媒性能の最適化を図るために、ナノワイヤーの成長機構を検討した。合成原料であるチオ尿素粉末の量、焼成時の窒素流量と温度を変化させてアノードを作製し、アノード表面の化学組成とナノ構造、並びに触媒性能を調査し

た。その結果、焼成温度のみならず、チオ尿素粉末の量および焼成時の窒素流量に非常に繊細な最適条件が存在することを明らかにした。合成原料のチオ尿素は、チオシアン酸アンモニウムへの異性化を経て、二硫化炭素、シアナミドおよびアンモニアに熱分解され、<sup>4</sup>またシアナミドの熱重合により窒化炭素が生成することが知られている。<sup>5</sup>優れた触媒性能を示すナノワイヤー触媒の形成において、チオ尿素の熱分解反応速度と後続のシアナミドの熱重合による窒化炭素生成反応速度の繊細なバランスが重要であることを明らかにした。本研究成果は学術論文として発表する予定である。

上記の結果を基に、酸素発生アノードの作製条件を検証した。様々なアノード作製条件を検討した結果、これまでは、管状炉内の窒素気流中で多孔性ニッケル (NF) 基板の風上にチオ尿素粉末を配置して電極を作製していたのに対し、マッフル炉内でチオ尿素粉末に埋め込まれた NF 基板を大気下で焼成することにより、従来法とは異なるナノ構造を有する触媒が NF 基板上に形成されることを見出した。従来法および尿素粉末に埋め込まれた NF 基板を焼成する新規法で作製された電極表面の SEM 画像を図 4 に示す。従来法で作製された電極では、NF 表面にナノワイヤー構造が確認されたが (図 4a,b)、新規法で作製された電極では、NF 表面に  $0.5\ \mu\text{m}$  程度のナノシートの形成が確認された (図 4c,d)。

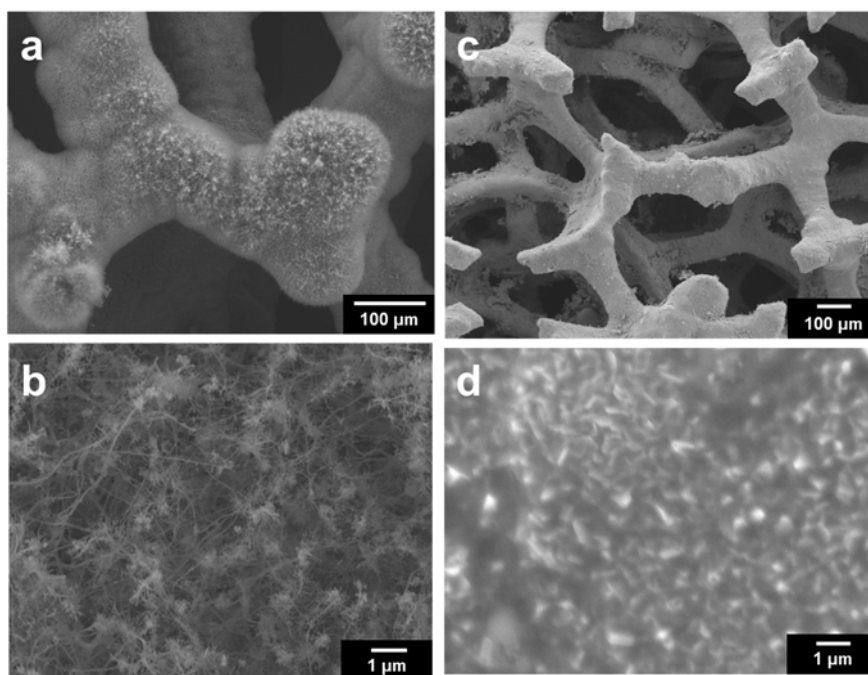


図 4 従来法 (a,b) と新規法 (c,d) で作製した酸素発生アノードの SEM 画像

従来法と新規法により作製した酸素発生アノードの性能をクロノポテンシオメトリー (CP) により比較した (図 5、縦軸の  $\eta_{\text{O}_2^{10}}$  は電流密度が  $10\ \text{mAcm}^{-2}$  の際の酸素発生過電圧を表す)。従来法の酸素発生アノード (赤線) は、非常に低い過電圧 ( $\eta_{\text{O}_2^{10}} = 32\ \text{mV}$ ) を示すが、ナノワイヤー構造の物理的強度が十分でないため、電解 5 時間程度で触媒の剥離

が観察された。しかし、新規法の酸素発生アノード（青線）では、従来法の電極と比べて過電圧 ( $\eta_{\text{O}_2}^{10} = 170 \sim 210 \text{ mV}$ ) は増大するものの、依然として低い過電圧で、100 時間維持されることが実証された。本研究成果は学術論文として発表し、これに関わる特許を出願する予定である。このように、新規作製法を用いてナノシート構造を形成することにより、非常に安定な酸素発生アノードを作製することに成功し、従来法のナノワイヤー構造を有する酸素発生アノードの触媒反応の安定性に関する課題を克服した。

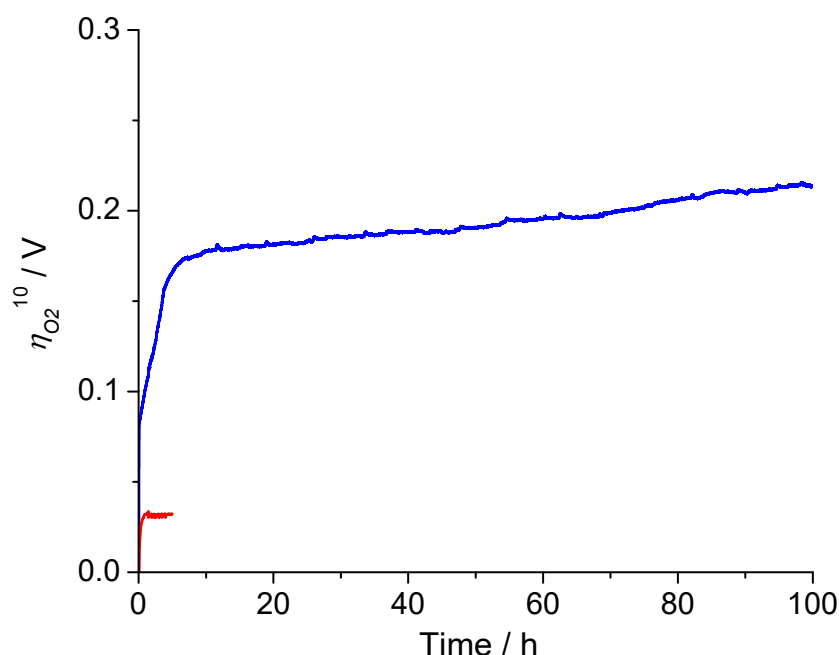


図 5 従来法（赤線）と新規法（青線）で作製した酸素発生アノードの CP

### 3. 高効率メタン生成カソードの創製

化石燃料の使用に伴う大気中の  $\text{CO}_2$  濃度上昇は地球温暖化を引き起こし、昨今では気候変動や異常気象の増加が顕在化している。大気への  $\text{CO}_2$  放出を減らすと同時に、 $\text{CO}_2$  を有用な炭素化合物へ変換する技術が注目されている。しかし、大気中の  $\text{CO}_2$  濃度は約 0.04% と低いため、（火力発電所の燃焼プロセス後の気相中においても 15% 程度である）低濃度  $\text{CO}_2$  を高効率に物質変換できる技術が求められる。本研究提案では、Febpc 錯体による低濃度  $\text{CO}_2$  還元反応を電気化学的手法により解析し、Febpc 錯体が優れた低濃度  $\text{CO}_2$  還元触媒として働くことを明らかにした。

サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定には、ガラス状炭素電極を作用電極、白金線を対電極、非水溶媒用  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  電極を参照電極とした二室三極式セルを用いた。電位の内部標準物質としてフェロセン (Fc) を用いた。電解液には、2 vol%  $\text{H}_2\text{O}$ （プロトン源）および 0.1 M 過塩素酸テトラブチルアンモニウム（支持電解質）を含む Febpc (1 mM) の  $N,N$ -ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液を用いた。ガス混合器を用いて Ar と  $\text{CO}_2$  を

任意の割合で混合して電解液に通気することにより、低濃度 CO<sub>2</sub> 条件での CV 測定を行った。

CO<sub>2</sub> 濃度を 0% から 100% まで変化させた Febpc 錯体の CV を図 6 に示す。僅か 0.5% の

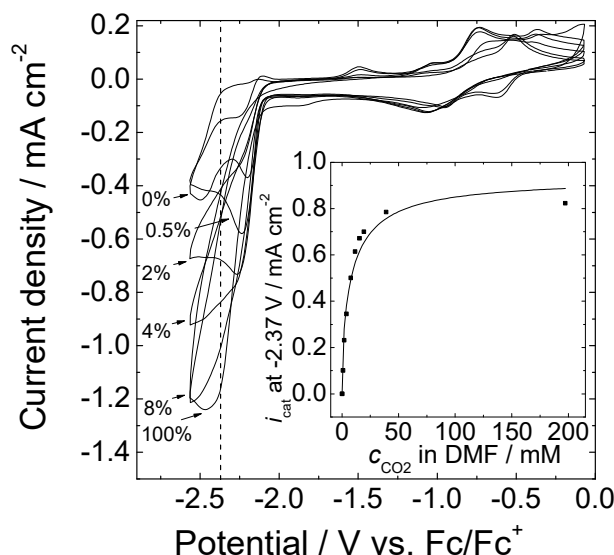


図 6 Febpc 錯体の CV の CO<sub>2</sub> 濃度依存性

(挿入図：-2.37 V における触媒電流密度と電解液中の CO<sub>2</sub> 濃度の関係)

低 CO<sub>2</sub> 濃度条件から、-2.1 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> 付近から CO<sub>2</sub> 濃度還元によるカソード電流の立ち上がりが観測され、CO<sub>2</sub> 濃度の増加に伴いカソード電流は増大した。-2.37 V における触媒電流を CO<sub>2</sub> 濃度に対してプロットした結果 (図 6 挿入図)、Michaelis-Menten 型の反応挙動が得られた。本プロットを電極反応における数値モデルから導出した式(1)を用いて速度論的解析を行った。

$$i_{\text{cat}} = nFC^* \sqrt{\frac{Dk_{\text{cat}}C_{\text{CO}_2}}{K_m + C_{\text{CO}_2}}} \quad (1)$$

( $i_{\text{cat}}$ : 触媒電流密度、 $n$ : 反応電子数、 $F$ : ファラデー定数、 $C^*$ : 触媒初濃度、 $D$ : 拡散定数、 $k_{\text{cat}}$ : 触媒反応速度定数、 $C_{\text{CO}_2}$ : 電解液の CO<sub>2</sub> 濃度、 $K_m$ : Michaelis 定数)

その結果、 $k_{\text{cat}} = 11 \text{ s}^{-1}$  および  $K_m = 20 \text{ mM}$  と見積もられた。得られた  $K_m$  値は DMF の飽和 CO<sub>2</sub> 濃度 (196 mM) より一桁ほど小さく、Febpc と CO<sub>2</sub> の高い親和性が明らかになった。

H<sub>2</sub>bpc と Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> をエタノール中で還流することにより、ニッケル単核錯体 Nibpc を収率 98.3% で合成した。Nibpc の均一溶液における Ar 下の CV では、Nibpc の二段階の可逆的な還元波が観測された。一方、CO<sub>2</sub> 下では、-2.0 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> 付近から CO<sub>2</sub> 還元

に由来する電流値の増大が観測され、 $-2.58\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ において触媒電流密度は $-0.20\text{ mA cm}^{-2}$ に到達した。この結果から、Nibpc が優れた分子性の  $\text{CO}_2$ 還元触媒として機能することが明らかになった。Nibpc を担持した NG 粉末 (Nibpc/NG) をナフィオン溶液に分散させて、グラッシーカーボン (GC) 基板上に塗布することにより、錯体修飾電極 (Nibpc/NG@GC) を作製した。水溶液中、 $\text{CO}_2$  下における Nibpc/NG@GC の CV は、 $-1.2\text{ V vs SCE}$  付近から  $\text{CO}_2$ 還元由来する触媒電流の立ち上がりが観測され、 $-1.45\text{ V}$  における触媒電流密度は $-5.50\text{ mA cm}^{-2}$ に到達した。この触媒電流密度は、Ar 下における値 ( $-3.32\text{ mA cm}^{-2}$ ) の 1.7 倍であり、Nibpc/NG@GC の  $\text{CO}_2$ 還元触媒活性が示された。 $-1.25\text{ V}$  における Nibpc/NG@GC の定電位電解実験では  $\text{CO}$  と  $\text{H}_2$ が検出され、ファラデー効率はそれぞれ 61.6%と 24.3%と見積もられた。

#### 4. 高効率水系メタン生成エレクトロライザーの開発

現在、上記の研究で開発した水の酸化アノードと二酸化炭素還元カソードを組み合わせたエレクトロライザーを作製し、二酸化炭素還元生成物の定量に取り組んでいる。

#### 謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成のもと実施した。記して謝意を表す。

#### 参考文献

- (1) Zahran, Z. N.; Tsubonouchi, Y.; Mohamed, E. A.; Yagi, M. Recent Advances in the Development of Molecular Catalyst-Based Anodes for Water Oxidation toward Artificial Photosynthesis. *ChemSusChem* **2019**, *12* (9), 1775–1793. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802795>.
- (2) Zahran, Z. N.; Mohamed, E. A.; Tsubonouchi, Y.; Ishizaki, M.; Togashi, T.; Kurihara, M.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M. Electrocatalytic Water Splitting with Unprecedentedly Low Overpotentials by Nickel Sulfide Nanowires Stuffed into Carbon Nitride Scabbards. *Energy Environ Sci* **2021**, *14* (10), 5358–5365. <https://doi.org/10.1039/d1ee00509j>.
- (3) Mohamed, E. H. E. and S. E. C. 2-to-C. C. by a N. I. C. with an I.-P. N. 4 L. in H. A. MediaA.; Zahran, Z. N.; Tsubonouchi, Y.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M. Highly Efficient and Selective Electrocatalytic  $\text{CO}_2$  -to- $\text{CO}$  Conversion by a Non-Heme Iron Complex with an In-Plane  $\text{N}_4$  Ligand in Heterogeneous Aqueous Media. *ACS Appl Energy Mater* **2020**, *3* (5), 4114–4120. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02548>.
- (4) Wang, S.; Gao, Q.; Wang, J. Thermodynamic Analysis of Decomposition of

- Thiourea and Thiourea Oxides. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (36), 17281–17289. <https://doi.org/10.1021/jp051620v>.
- (5) Zhang, G.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, X. Polycondensation of Thiourea into Carbon Nitride Semiconductors as Visible Light Photocatalysts. *J Mater Chem* **2012**, *22* (16), 8083–8091. <https://doi.org/10.1039/c2jm00097k>.