

令和 6 年 5 月 22 日現在

機関番号：11101

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14713

研究課題名（和文）一酸化炭素を還元してメタンを生成しながら発電する新規燃料電池の開発

研究課題名（英文）Development of a fuel cell that generates electric power while generating methane from carbon monoxide reduction

研究代表者

松田 翔風 (MATSUDA, Shofu)

弘前大学・理工学研究科・助教

研究者番号：90800649

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：我々が先行研究で見出した白金電極触媒を有する膜電極接合体を用いた二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）の還元によるメタン（CH<sub>4</sub>）生成（CO<sub>2</sub> 吸着CO メタンの2段階反応）の後段反応に着目し、本研究では一酸化炭素（CO）の直接還元によるメタン生成を試みた。その結果、供給するCOガス濃度と還元電位を戦略的に制御することで、転化率68.6%のCH<sub>4</sub>連続生成を達成した。また、このCO還元反応と水素（H<sub>2</sub>）酸化反応を組み合わせることでH<sub>2</sub>-CO燃料電池として発電することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンリサイクル技術ロードマップの達成へ向けて、一酸化炭素（CO）から燃料を製造する技術の確立は重要な位置づけにある。本研究ではCO自身を燃料として発電するH<sub>2</sub>-CO燃料電池が理論的に作動可能かつ実験上も発電できることを見出した。このH<sub>2</sub>-CO燃料電池は負極に水素（H<sub>2</sub>）ガス、正極にCOガスを供給するため、COを還元しながら（有用生成物であるメタンを生成しながら）発電できる革新的電池であり、カーボンリサイクル技術の一環として学術的にも社会的にも大きなインパクトを与えることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Based on the remarkable fact that CO<sub>2</sub> is reduced to CH<sub>4</sub> via adsorbed CO intermediate at Pt electrocatalyst in a membrane electrode assembly, we investigated the CH<sub>4</sub> generation by the direct CO electroreduction in this study. When controlling the supplied CO concentration and electrode potential, we achieved the low-overpotential CH<sub>4</sub> generation from CO reduction with a conversion efficiency of 68.6%. In addition, power generation as an H<sub>2</sub>-CO fuel cell was observed by combining H<sub>2</sub> oxidation reaction and the CO reduction reaction (to generate CH<sub>4</sub> continuously) as the anodic and cathodic reactions, respectively.

研究分野：電気化学

キーワード：一酸化炭素還元 メタン生成 固体高分子形燃料電池 白金電極触媒

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

経済産業省で2019年6月に策定された「カーボンリサイクル技術ロードマップ」では、CO<sub>2</sub>を素材や燃料へ利用していく方針が示されている。その一環であるCO<sub>2</sub>の電気化学的変換については、2015年に合意されたパリ協定にて温室効果ガス削減の方針が示されたこともあり、国内外で数多くの研究がなされている。特に、CO<sub>2</sub>電解による一酸化炭素(CO)生成に着目すると、電流効率90%以上の報告が多数存在しておりこれは実用レベルの技術と言ってよい。しかし、この生成したCOを有効利用できていない問題がある。すなわち、COから燃料を製造する技術の確立はカーボンリサイクル技術ロードマップ達成へ向けての重要な課題といえる。

ここで、我々の先行研究において、Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体(MEA)を組み込んだ固体高分子形セルを使用し、供給するCO<sub>2</sub>濃度を制御することで理論電極電位近傍でのCO<sub>2</sub>還元による選択的CH<sub>4</sub>生成を達成し<sup>1)</sup>、その反応プロセスがCO<sub>2</sub>→吸着CO(CO<sub>ads</sub>)→CH<sub>4</sub>の2段階反応で進行することを見出している<sup>2)</sup>。この知見を活かし本研究では、2段階反応の後段反応(CO<sub>ads</sub>→CH<sub>4</sub>)に着目し、CO直接還元によるCH<sub>4</sub>生成を提案し実施した。

### 2. 研究の目的

酸化還元反応系全体のギブスエネルギー変化(ΔG)をネルンストの式で表すと次式(1)のようになる。

$$\Delta G = -nF\Delta E = -nF(E_c^e - E_a^e) \quad (1)$$

ただし、 $n$ は反応電子数、 $F$ はファラデー定数、 $E_c^e$ はカソード反応の平衡電極電位、 $E_a^e$ はアノード反応の平衡電極電位である。式(1)より、カソード反応がアノード反応よりも貴電位で起これば、反応系全体のΔGは負の値となり自発的に進行する。ここで、H<sub>2</sub>酸化反応(H<sub>2</sub>→2H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>)およびCO還元によるCH<sub>4</sub>生成反応(CO+6H<sup>+</sup>+6e<sup>-</sup>→CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O)の標準電極電位がそれぞれ0.00 V vs. SHE および0.26 V vs. SHE であることを考慮すると、この系の標準状態におけるΔGは負の値になるため自発的にH<sub>2</sub>酸化とCO還元が進行し、H<sub>2</sub>-CO燃料電池として理論上発電することがわかる。したがって、本研究の目的は低過電圧(H<sub>2</sub>酸化より貴電位)で進行するCO還元による高効率CH<sub>4</sub>生成技術を確立しH<sub>2</sub>-CO燃料電池発電を実験的に実現することにある。

### 3. 研究の方法

カソード(作用極)とアノード(対極)にPt/C(46.2 wt.% Pt)、電解質膜としてNafion117膜を用いMEAを作製後、可逆水素電極(RHE)とともに固体高分子形セルに組み込んだ。見かけの電極面積は9 cm<sup>2</sup>、Pt量は1 mg cm<sup>-2</sup>である。セル温度を40°Cに設定し、アノードに加湿H<sub>2</sub>、カソードに加湿Ar/CO混合ガス(2 vol.%, 100, 50, 25, 10, 4, 2 ppm CO)を流量50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>でそれぞれ供給した。電気化学測定と同時に質量分析(in-line MS)測定を行い生成物を評価した。図1に本実験系の模式図を示す。

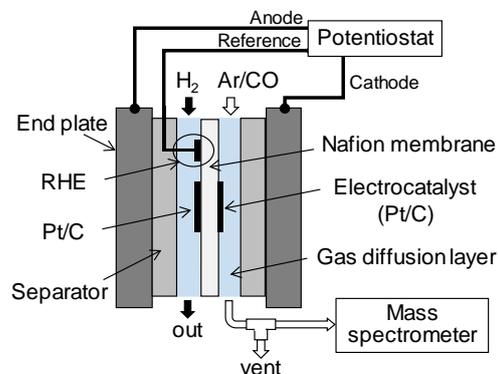


図1 本実験系の模式図

供給するCO濃度がCO還元(CH<sub>4</sub>生成)に与える影響の調査ならびにCH<sub>4</sub>生成反応を高効率連続化する電位条件の探索を行うとともに、H<sub>2</sub>-CO燃料電池としての発電特性を調査した。

#### 4. 研究成果

図2に2 ppm CO 供給下でのサイクリックボルタモグラム (CV) と  $m/z$  2 (for  $H_2$ ) と 15 (for  $CH_4$ ) のシグナル挙動を示す。卑側掃引時の約 0.2 V vs. RHE から還元電流とともに  $m/z$  15 が検出され、約 0.1 V vs. RHE からは  $m/z$  15 は減衰し代わりに  $m/z$  2 が検出された。そして、 $CH_4$  生成 ( $m/z$  15 シグナル) が最大となる電極電位は 0.12 V vs. RHE であることが確認された。以上より、低過電圧で CO 還元による  $CH_4$  生成が起こることが示されたとともに、 $CH_4$  生成反応と  $H_2$  発生反応は競合しないことがわかった。また、この CO 還元による  $CH_4$  生成は供給する CO 濃度を ppm オーダーにすることで初めて観察され、これは先行研究<sup>1,2)</sup>の  $CO_2$  濃度 (vol.%オーダー) と比べると非常に低い。なお、2 vol.% CO 供給下では  $CH_4$  の生成は確認されなかった。これは 2 vol.% CO 供給下では  $CO_{ads}$  が過剰形成してしまい  $CH_4$  生成反応に必要な吸着 H が不足したためと考えられる。

続いて、2 ppm CO 供給下で電極電位を 0.12 V vs. RHE に固定し定電位電解を行ったところ、 $m/z$  15 ( $CH_4$  生成) が連続的に検出された。また、投入した CO が  $CH_4$  に変換された割合を表す指標として CO 転化率を両者の物質質量から算出したところ 68.6%と非常に高効率な値を示した。

最後に、 $H_2$ -CO 燃料電池としての特性を評価した結果を図3に示す。 $H_2$ -CO 燃料電池としての発電性能が確認され、セル電圧 0.12 V にて約 0.03 mW  $cm^{-2}$  の最大出力密度と最大の  $CH_4$  生成を示した。これより、 $CH_4$  生成しながら  $H_2$ -CO 燃料電池として発電することに成功し、発電性能は  $CH_4$  生成量に比例することが示唆された。

総じて、Pt/C 電極触媒を有する固体高分子形セルを使用し、CO を還元し  $CH_4$  を高効率連続生成しながら発電する  $H_2$ -CO 燃料電池が実証された。

#### 【参考文献】

- 1) S. Matsuda et al., Electrochemical Reduction of  $CO_2$  to Methane on Platinum Catalysts without Overpotentials: Strategies for Improving Conversion Efficiency, *ACS Applied Energy Materials*, **3**(1), 1119–1127, (2020).
- 2) S. Matsuda et al., Minimization of Pt-electrocatalyst deactivation in  $CO_2$  reduction using a polymer electrolyte cell, *Reaction Chemistry & Engineering*, **5**, 1064–1070, (2020).

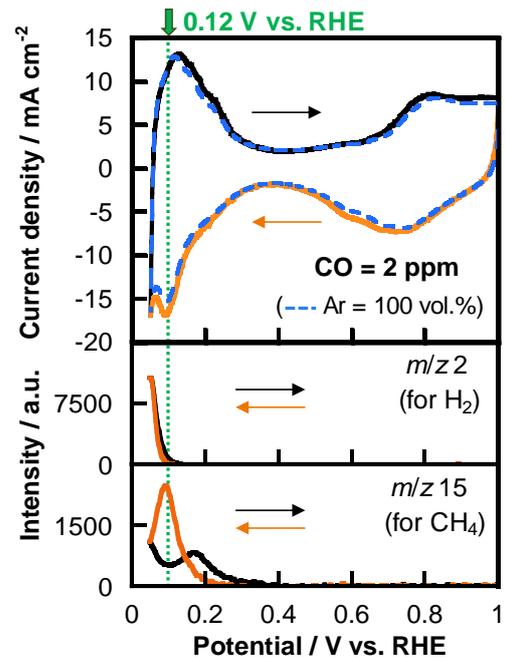


図2 2 ppm CO 供給下での CV と in-line MS シグナル ( $m/z$  2 (for  $H_2$ ) と 15 (for  $CH_4$ ))

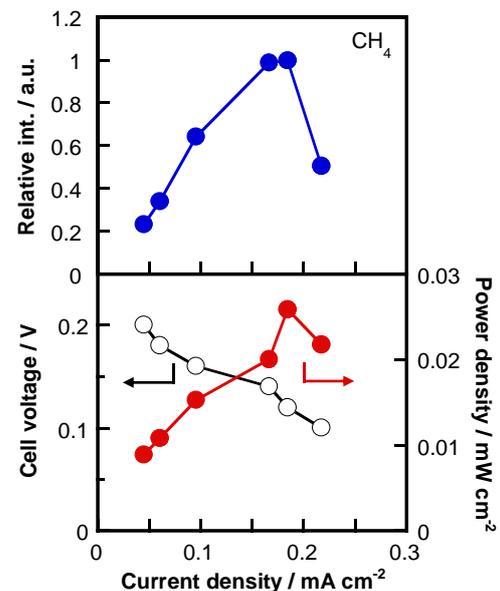


図3  $H_2$ -CO 燃料電池としての特性：  
(上) 電流密度- $CH_4$  生成の相対強度、  
(下) 電流密度-セル電圧および出力密度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松田翔風, 梅田実
2. 発表標題 Electroreduction of CO <sub>2</sub> and CO at Pt-based catalysts in a membrane electrode assembly
3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田翔風, 田中美沙, 梅田実
2. 発表標題 Pt上でCO <sub>2</sub> 還元中間体COからCH <sub>4</sub> が生成する反応のメカニズム解析
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松田翔風, 田中美沙, 梅田実
2. 発表標題 H <sub>2</sub> -CO燃料電池：Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を用いたCO還元反応
3. 学会等名 第64回電池討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

2023年5月8日 陸奥新報 ひろだい探偵団「邪魔者である二酸化炭素の有効利用」  
<https://www.innovation.hirosaki-u.ac.jp/tantei/professor/020/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------