

令和 5 年 5 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20481

研究課題名（和文）アミン吸着液の電解による二酸化炭素資源化システムの開発

研究課題名（英文）Development of Carbon Dioxide Recycling System by Direct Electrolysis of Amine Adsorption Solution

研究代表者

山口 信義（Yamaguchi, Shingi）

東京大学・先端科学技術研究センター・助教

研究者番号：30910070

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：増加した大気中二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の回収材としてアミン吸着液が用いられているが、回収CO<sub>2</sub>の資源化を行うためには加熱によるCO<sub>2</sub>の脱離が必要である。そのため、CO<sub>2</sub>含有吸着液に対して直接資源化処理を行うことができれば、加熱に伴うエネルギーを削減することが可能となる。本研究ではCO<sub>2</sub>含有吸着液中におけるCO<sub>2</sub>電解還元の高効率化を目指し、加熱電極の使用及び水を含まない系での電解を試みた。その結果、効率向上に対し電極の加熱が一定の効果をもつこと、また吸着液中でのCO<sub>2</sub>還元には水が必須であることを初めて明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アミン吸着液中でのCO<sub>2</sub>電解還元はここ数年で注目され始めたアイデアであり、実現されれば吸着液の加熱によるCO<sub>2</sub>脱離を行わないことで5割近くのエネルギーが削減可能となる画期的な技術である。しかし、世界的に見てもこの研究は初期段階であり、重要な知見は未だ得られていない。そのような状況において、本研究では電極の加熱によって還元効率が向上すること、またCO<sub>2</sub>還元には水が必要であることを初めて明らかにしたという点で、学術的に重要な意義を持つと言える。

研究成果の概要（英文）：Amine adsorbent is used as a material to recover increased atmospheric carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), but CO<sub>2</sub> desorption by heating is necessary to convert recovered CO<sub>2</sub> into resources. Therefore, if the CO<sub>2</sub>-containing adsorbent solution can be directly processed for CO<sub>2</sub> conversion, it will be possible to reduce the heating energy. In this study, we attempted to improve the efficiency of CO<sub>2</sub> electrolytic reduction in CO<sub>2</sub>-containing adsorbent solution by using heated electrodes and electrolysis in a water-free system. It was clarified that heating of the electrode has a certain effect on the efficiency improvement and that water is essential for CO<sub>2</sub> reduction in the adsorbent solution.

研究分野：電気化学

キーワード：二酸化炭素電解還元 アミン

### 1. 研究開始当初の背景

大気中の二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )増加に伴い、発電所など発生源における  $\text{CO}_2$  回収と、その還元による資源化が注目を集めている。現在、 $\text{CO}_2$  の回収は、アミンを主成分とする吸着液に  $\text{CO}_2$  を吸着させることで行われており、続く  $\text{CO}_2$  資源化のためには一度吸着液から脱離させる必要がある。還元手法には様々な候補があるが、このような吸着・脱離サイクルはどの手法を用いた場合でも必須のプロセスであり、 $\text{CO}_2$  の吸着・脱離に伴う加熱・冷却によって大量の熱エネルギーが消費されてしまう。そのため、吸着液からの脱離を経ずに直接  $\text{CO}_2$  還元を行い、熱エネルギーロスを回避することのできる技術の開発が求められている。

### 2. 研究の目的

脱炭素に資する  $\text{CO}_2$  の回収・変換技術の確立を目指し、 $\text{CO}_2$  吸着アミンの電解還元による  $\text{CO}_2$  回収とその還元的変換を同時に進行させるシステムの開発を目的とした。

### 3. 研究の方法

$\text{CO}_2$  吸着液の主成分であるアミンとしては様々な候補化合物が報告されているが、本研究では最も代表的な第1級アミンであるモノエタノールアミン (Monoethanolamine, MEA) を使用した。本研究における独創的な実験手法として(1)電極の加熱、および(2)MEA の溶媒化の2点があり、以下ではこれらの詳細を説明する。

#### (1) 電極の加熱

アミン吸着液中での  $\text{CO}_2$  電解還元についてはすでに報告があり、MEA 水溶液を電解液として銀電極により電解を行うと、数%~60%程度の電流効率で  $\text{CO}_2$  電解還元による一酸化炭素( $\text{CO}$ )生成が見られるとしている。ただし、この報告では電解液全体を 60 まで昇温しており、吸着された  $\text{CO}_2$  が反応前に脱離してしまうリスクがある。そこで、本研究では電解液ではなく実際に還元反応が進行する電極の加熱を行い、積極的に  $\text{CO}_2$  を脱離させることで  $\text{CO}_2$  還元反応の選択率向上を目指した。

十分な長さを有する銅ロッドを作用極として用いることで、電極の加熱を行いながら電気化学測定を行うことを可能にした。また、電極触媒として銀を用いていた既報に倣い、銅ロッドの先端には銀メッキを施した。反応には H 型セルを使用し、銀/塩化銀電極を参照極、白金線を対極として使用した。イオン交換膜には Nafion を使用した。MEA を 1M、塩化カリウムを 0.5 M

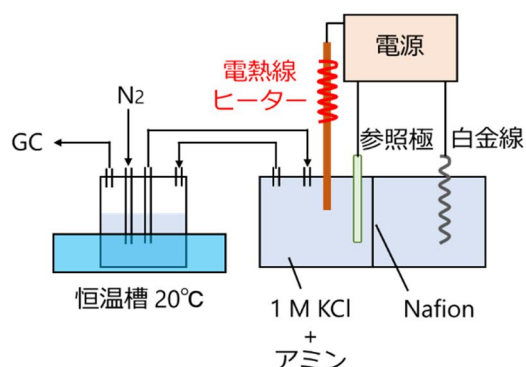


図 1. 本測定で使用したセットアップ

溶かした水溶液を電解液とし、30 分間  $\text{CO}_2$  をバブリングすることで吸着させたのち、窒素ガスをバブリングすることで溶存  $\text{CO}_2$  を取り除いた。また、窒素ガスは電解中も流し続け、捕集バッグによって回収したのちガスクロマトグラフィー (GC) 装置によって成分の分析を行った。電解は 30 分間行った。電極加熱による電解液の過度の昇温を避けるため、電解液は恒温槽に設置したバッファタンクとの間を循環させることで冷却した (図 1)。

#### (2) MEA の溶媒化

先述の既報において、**CO** 以外の副生成物としては水素 (**H<sub>2</sub>**) が得られており、多い時には電流の **90%** 以上が **H<sub>2</sub>** 発生に使用されていた。**H<sub>2</sub>** 発生は主に溶媒である水の還元によるものと考えられるため、水を使用せずに電解を行うことができれば **H<sub>2</sub>** 発生抑制が可能である。そこで、本研究では **MEA** 自体を溶媒として用いることを試みた。本来、このような有機溶媒を用いた電気化学測定時には支持電解質が必要であるが、**MEA** は **CO<sub>2</sub>** の吸着に伴って電荷を有するようになるため、本研究では支持電解質は不要と考え使用しなかった。また、電位基準としてフェロセンを用いるべきであるが、フェロセンの **MEA** への溶解度が低く、また予備的な実験であったことから本測定では使用しなかった。

この測定においても **H** 型セルを使用したが、純 **MEA** 中では **Nafion** が分解してしまうためイオン交換膜を設置することができなかった。イオン交換膜は陽極室と陰極室間の生成物のクロスオーバーを防ぐためのものであるが、粘度の高い **MEA** ではこのようなクロスオーバーは起こりにくいと判断し、イオン交換膜を設置せずに実験を行った。また、電解液の循環も行わず、電解セルを直接恒温槽に浸すことで冷却を行った。電極は**(1)**と同様に銀メッキを施した銅ロッドを使用し、対極には白金線を用いた。参照極には、**MEA** に銀線を浸すことで作製した **Ag/Ag<sup>+</sup>** 電極を用いた。その他の操作については**(1)**と同様である。

#### 4. 研究成果

##### (1) 電極の加熱

図 2 は銀メッキ銅ロッド電極を用いて **CO<sub>2</sub>** 吸着 **MEA** 水溶液中で電解還元を行った時の、生成物に対する電流効率 (ファラデー効率、**FE**) および平均電流値 (絶対値) を表している。図 2(a) は電極を加熱しなかった場合、図 2(b) は電極を **120** に加熱しながら電解を行ったときの結果を表している。いずれの場合も **H<sub>2</sub>** と **CO** 以外の生成物は見られず、また **95%** 以上を **H<sub>2</sub>** が占めていたが、**-1.4 V<sub>RHE</sub>** および **-1.6 V<sub>RHE</sub>** の結果を比較すると加熱した時のみ **CO** の生成が確認できる。これは、電極の加熱によって電極近傍の **CO<sub>2</sub>** 吸着 **MEA** から **CO<sub>2</sub>** が脱離して一時的に溶存 **CO<sub>2</sub>** となり、これが銀触媒によって還元されたためと考えられる。このことから、効率の大幅な改善は見られなかったものの、電極の加熱が一定の効果をもつことが明らかとなった。

一方、生成 **CO** の **FE** はわずか数%と既報と比較しても低い水準に留まっており、さらに向上させる必要がある。そこで、副生成物の多くを占める **H<sub>2</sub>** が水の還元由来のものであると考え、水を含まない系での電解を続けて行った。

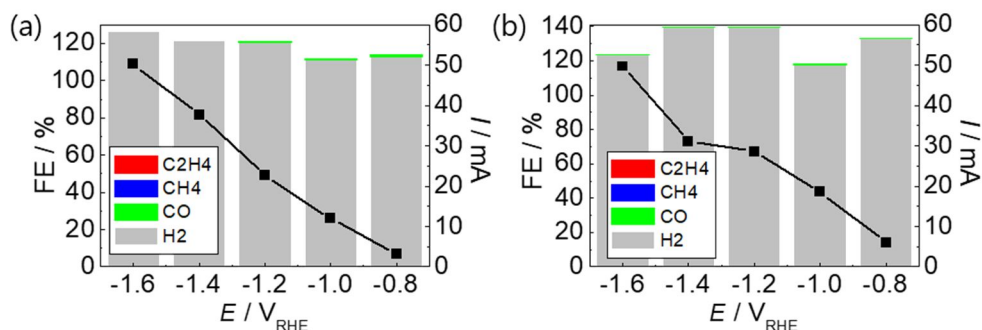


図 2. 水を含むアミン吸着液中で **CO<sub>2</sub>** 電解還元を行った時の、生成物のファラデー効率 (**FE**, 棒グラフ) と平均電流値 (プロット)。(a) は銀メッキ銅電極の加熱を行わなかった時、(b) は **120** で加熱した時の結果を示している。

##### (2) MEA の溶媒化

図 3 は **120** に加熱した銀メッキ銅ロッド電極を用いて **CO<sub>2</sub>** 吸着 **MEA** 中で電解還元を行っ

た時の、生成物に対する電流効率（ファラデー効率、FE）および平均電流値（絶対値）を表している。予想とは逆に、いずれの電位においても **CO** の生成は一切見られなくなってしまい、水を含まない **MEA** 中では **CO<sub>2</sub>** 還元が進行しないことが明らかとなった。この結果から、以下の2つの重要な知見が得られる。

・アミン吸着液中で **CO<sub>2</sub>** 電解還元を行うためには水が必要である。

・水だけでなくアミン自体の還元によっても **H<sub>2</sub>** が発生する。

これより、今後引き続き開発を行うにあたっては、アミン吸着液中での **CO<sub>2</sub>** 電解還元における水の役割の解明とそれに基づく水の有効利用、また還元を受けにくいアミン材料の開発などが課題となる。

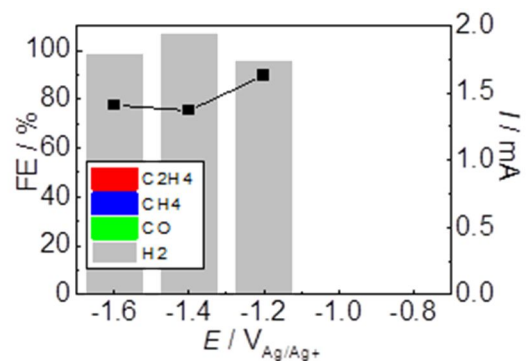


図 3. 水を含まないアミン吸着液中で **CO<sub>2</sub>** 電解還元を行った時の、生成物のファラデー効率と平均電流値。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------