

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2019

課題番号：15H04206

研究課題名(和文)炭酸ガス電気化学的還元手法の閉鎖環境制御への応用研究

研究課題名(英文)Electrochemical reduction of carbon dioxide for the control of the closed environment.

研究代表者

曽根 理嗣 (Sone, Yoshitsugu)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・准教授

研究者番号：70373438

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,480,000円

研究成果の概要(和文)：有人宇宙活動の長期化や拠点化が進む中では炭酸ガス有効利用は重要である。今日、炭酸ガス還元にはサバチエ反応が用いられる($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)。この反応はメタンと水を生じる。水は活用されるがメタンは廃棄される為、閉鎖系物質収支はマイナスとなる。我々は炭酸ガスの酸化力と水素の還元力に着目し、両者の間で燃料電池を構築し、電力と炭酸ガス還元体の同時創出を試みた。特に白金とルテニウムや非貴金属系触媒を使用した場合に炭酸ガスの還元反応において高い電気化学活性が現れることが見いだされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭酸ガスを水素により還元しメタンと水を生成する反応はサバチエ反応と呼ばれ、ドイツでは「Power to Gas」と呼ばれる環境保全技術として実証試験が進められている。この反応は一般には350℃を越える高温維持を必要とするため、多くの場合にはエネルギーを必要とする反応として機能し、メタンのような有用な燃料資源を再生できるにも関わらず実用化は進んでいない。我々は、電気化学反応を用いることで、炭酸ガスの酸化力により水素を還元する燃料電池を可能とする画期的な手法を見出し、適切な触媒選定を進めてきた。本技術は、地球環境に負荷を与えている二酸化炭素を資源化できる画期的な技術として期待される。

研究成果の概要(英文)：For the future manned exploration missions, utilization of carbon dioxide will be important. Sabatier reaction is one of the candidate to create methane and water from carbon dioxide. However, this reaction request energy, and it means that the energy must be consumed for the revitalization of materials.

We applied polymer electrolyte fuel cell technique for the electrochemical reduction reaction of carbon dioxide, which produces electricity and organic compound, simultaneously. We found Pt-Ru alloy and other non-precious metals can play as catalysts to realize the electrochemical reduction reaction with high efficiency.

研究分野：宇宙エネルギー技術

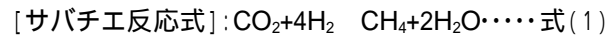
キーワード：航空宇宙環境 閉鎖環境 生命維持 炭酸ガス利用 燃料電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有人宇宙活動の長期化や拠点化が進む中では、ヒトのサステナビリティ - を向上させるために、炭酸ガス有効利用は重要である。

過去には、呼吸に必要な酸素はタンクで輸送し、ヒトの呼気に含まれる炭酸ガスは水酸化リチウムペレットに吸着させ、廃棄されてきた。今日では、呼気中の二酸化炭素はゼオライトにより吸着させ、必要に応じて加熱して取り出せるようになっている。この背景を受け、酸素を水の電気分解で生成させているが、その時に同時に生成される水素により炭酸ガスを還元する試みが始まっている。式(1)には、この時にもっとも重要になるサバチエ反応の反応式を示した。



この反応は一般には 350℃ 以上を維持すると、高い変換効率を実現し、メタンと水を生じる。水は、ヒトの生活や酸素製造に使用可能であり、閉鎖環境での生命維持技術として有効である。

ただし、常に高温を維持しなければならない欠点があり、エネルギー投入を必要とする。また、高効率での反応を維持するには Ru 系の触媒を使用するが、高温を維持することで触媒の失活が進む。

より、穏やかな条件で類似の反応を維持し、炭酸ガスを有効に活用することができれば、更に有人宇宙活動の長期化や拠点化を可能にすることが期待できる。

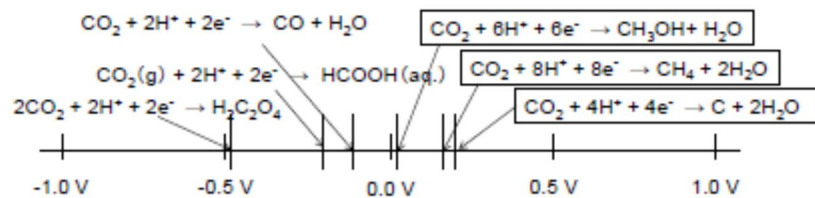


図1 反応生成物と電池反応を想定した反応電位の関係

2. 研究の目的

本提案は、閉鎖環境においてヒトの生活に有害になる炭酸ガスを資源化し、電力と炭化水素化合物の同時創出を可能にするリアクターの創出を目指した。

図1には、炭酸ガスと水素の反応電位を示した。この電位は、ギブスの自由エネルギー変化から算出される電気化学ポテンシャルを意味する。

上述のサバチエ反応は 350℃ 以上の高温維持を必要とする反応であるが、その一方で発熱反応である。発熱反応であれば反応前後のエネルギー変化分は、本来は電気化学的に取り出すことができるはずである。言い換えると、本来はエネルギーを取り出す燃料電池反応が成立することになる。

電気化学的に炭酸ガスを還元する手法は過去に試みられており、多くの場合には銅を触媒とし、液中にバブルされた炭酸ガスの還元が試みられてきた。

我々は、これに対して、固体高分子形燃料電池に着目し、比較的ドライな環境の中で炭酸ガスと水素を反応させ、炭酸ガス/水素の電池反応による電力創出と、加えて反応生成物としての有機合成を同時に行う電気化学リアクターの成立を目指すこととした。固体高分子形燃料電池の反応温度は 100℃ 以下とすることで、従来のような熱エネルギーの投入も低減し、可能であれば熱的に自律した発電の維持が可能な系の成立をめざすこととした。

3. 研究の方法

実験には、図2に示すような固体高分子形燃料電池セルを使用していた。

セパレータは炭素系材料を使用し、炭化水素系あるいは NAFION 系の固体高分子膜に触媒を塗布し、さらに炭素系ガス拡散層と組み合わせ、膜電極接合体を作成した。

このセルを使用し、当該セルに対し炭酸ガスと水素を加湿供給するための供給ラインを整備し、連続的な発電試験が実施出来る体制を整えた。

これらの設備および燃料電池を使用して炭酸ガス / 水素間での発電試験を実施し、生成物の電位依存性を正確に計測することとした。

ガス供給系には、加湿器を配し、燃料電池セルに導入されるガスの湿度を制御できるようにした。

また、セルからのガスの排気ラインはガスクロマトグラフィーやマススペクトロメータ等にインラインで接続し、外部からのガスの混入が起らない状態でガス分析が行えるようにした。

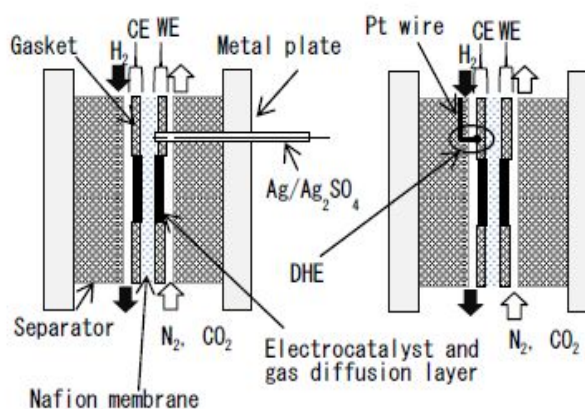


図2 実験に使用した燃料電池の概念図

4. 研究成果

反応時の得られる典型的なI-Vカーブを図3に示した。解放電圧状態で、120 mV ほどの電圧が得られる。通電を開始し、電流密度を上げたところ、電圧は徐々に低下するが、100 mA/cm²程度の通電時に20 mV 以上の電圧は維持された。

当初、特に炭酸ガス供給極(カソード)側触媒としてPt/Ru担持カーボンを用い、また水素供給極(アノード)側触媒として白金担持カーボンを使用したところ、マススペクトルからメタンやアルコール由来とみられる生成物が得られた。

一定電圧での発電を継続した場合に、触媒表面への吸着 / 脱離を繰り返すような電流の脈動が観測される。マススペクトロメータを改修しリアルタイムで電流の脈動と生成物由来のフラグメント強度を比較すると相関があることもわかっており、確かにメタン等の生成には電気化学的な反応が寄与していることは確認されていた。このような背景をうけ、触媒表面での炭酸ガスの吸着過程が、反応生成物としてのメタンや炭化水素化合物生成に重要であると考え、炭酸ガスや、炭酸ガス由来の一酸化炭素等が吸着しやすく、かつ生成物の選択性の高い触媒の探索を進めた。

特に、カソード触媒については、この活性が得られた触媒組成を基本とし、金属比率、合金化度、合成方法、粒径等の異なる様々な白金 / ルテニウム担持カーボンを組み込んだ燃料電池を用意し、生成物を求めた。また、他の研究成果の中で、炭酸ガスの電解還元効果に期待される触媒として非貴金属系触媒が挙げられたことを受けて、本燃料電池反応への適用も試みた。更には、特に非貴金属系触媒の導入時には炭化水素系電解質膜を使用し、発電性能と触媒活性の向上を試みた。

このような経緯の中で、カソード触媒としてガス吸着性と電流利用効率には相関があることが示唆されるデータが得られており、当該燃料電池による有機物合成過程において考慮されるべき設計要素であることが認識された。

< 引用文献 >

1. Yoshitsugu Sone, et al. "Electrochemical reactor based on a polymer electrolyte fuel cell for the reduction reaction of CO₂", Journal of Renewable and Sustainable Energy, 10, 2018, 014701.

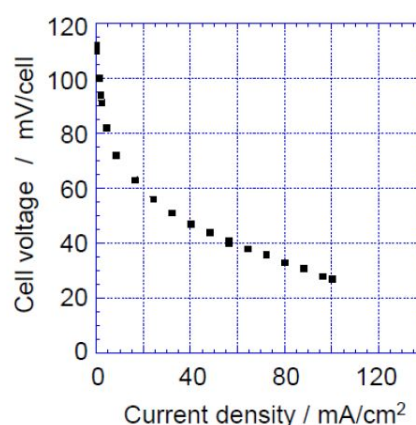


図3 CO₂ / H₂ 燃料電池の I-V カーブ

ガスは 100%加湿状態にて 50ml/min を供給した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sone Yoshitsugu, Sato Kazutaka, Mendoza-Hernandez Omar Samuel, Shironita Sayoko, Shima Asuka, Umeda Minoru	4. 巻 10
2. 論文標題 Electrochemical reactor based on a polymer electrolyte fuel cell for the reduction reaction of CO ₂	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Renewable and Sustainable Energy	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.4996792	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsuda Shofu, Tamura Shigehisa, Yamanaka Shota, Niitsuma Yuuki, Sone Yoshitsugu, Umeda Minoru	4. 巻 5
2. 論文標題 Minimization of Pt-electrocatalyst deactivation in CO ₂ reduction using a polymer electrolyte cell	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Reaction Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 1064 ~ 1070
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） DOI: 10.1039/D0RE00083C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yoshitsugu Sone, Kazutaka Sato, Yoshinori Yamashita, Omar Samuel Mendoza-Hernandez, Sayoko Shironita, and Minoru Umeda
2. 発表標題 H ₂ -CO ₂ Fuel Cell as a Promising Alternative to Produce Electricity and Useful Organic Materials on Mars
3. 学会等名 International Aerospace Congress 2016（国際学会）
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 曾根理嗣、Omar Mendoza、梅田実、白仁田沙代子
2. 発表標題 炭酸ガス水素還元による有機物と水の高効率合成 - 地球から火星へ -
3. 学会等名 宇宙科学シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 曾根理嗣
2. 発表標題 宇宙用エネルギー技術から宇宙探査、地球環境を考える
3. 学会等名 大学共同利用シンポジウム
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 曾根理嗣
2. 発表標題 炭酸ガス還元技術に係る新たな研究展開
3. 学会等名 第16回宇宙科学シンポジウム
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 曾根理嗣
2. 発表標題 宇宙探査技術からの水素社会への貢献
3. 学会等名 第22回燃料電池シンポジウム
4. 発表年 2015年

1. 発表者名 曾根理嗣
2. 発表標題 電気化学から宇宙探査への貢献
3. 学会等名 表面技術協会表協エレクトロニクス部会 電気化学会ナノ・マイクロファブリケーション研究会 合同研究会
4. 発表年 2015年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 固体高分子形発電または電解方法およびシステム	発明者 曽根理嗣、梅田実、 他	権利者 宇宙航空研究開 発機構
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2014/073950	出願年 2015年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔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
研究 分 担 者	梅田 実 (Umeda Minoru) (20323066)	長岡技術科学大学・工学研究科・教授 (13102)	