

# 水-メタノール溶媒における Ni-Cu 系電極による炭酸ガスの電解還元

(三重大工) 坂口裕紀・金子聡・勝又英之・鈴木透・太田清久  
Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Ni-Cu electrode in water+methanol  
(Faculty of Engineering, Mie University)  
Y. Sakaguchi, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki and K. Ohta

1. 緒言 近年、炭酸ガスの還元・固定化法の開発は、地球環境保全の観点からだけでなく、燃料電池のための化石燃料由来の水素生成時に発生する CO<sub>2</sub> の処理法としても重要である。これまでの CO<sub>2</sub> の電解還元は水溶液系で行われてきている。メタノールは水より CO<sub>2</sub> の溶解度が極めて高く、工業的に CO<sub>2</sub> の物理吸収法の溶媒として使用されている。当研究室では、メタノール溶媒を用いて銅電極による CO<sub>2</sub> の電気化学的還元を行い、高効率でメタンが生成することを見出した。本研究では、銅で電極表面を修飾したニッケル電極を用いて、水-メタノール溶媒系で CO<sub>2</sub> の電気化学的還元を行い、その還元特性を評価した。

2. 実験 CO<sub>2</sub> の電解還元には、作用極室と対極室をイオン交換膜(ナフイオン 117)で仕切ったパイレックスガラス製 H 型セルを用いた。作用電極には銅を電着させたニッケル線(φ 1.0 mm×170 mm)を、対極には白金板(30×20 mm, 0.10 mm)を、参照電極には擬似銀参照電極を用いた。電解液には 500 mM KHCO<sub>3</sub> を含む水-メタノール溶液(8:2)を用いた。ニッケル電極への銅の修飾は、塩化銅水溶液中で電着させることにより行った。-10 から 5 の範囲で温度を一定に保ち、-1.95 から -1.60 V の電位範囲で定電位電解を行った。通電量は 50 C とした。還元生成物の分析には、GC 及び HPLC を用いた。

3. 結果と考察 ニッケル電極では、水素発生のみで炭化水素類の生成はほとんど見られなかったが、銅をニッケル表面に修飾することにより、メタン、エチレン、エタンなどの炭化水素類の生成を確認することができた。しかしながら、さらに銅の電着量が増加するにつれて、炭化水素の生成は一旦減少した後、再び増加する傾向が得られた。0 で電解還元を行った時、銅の電着量が 1 mg/cm<sup>2</sup> 以下の範囲では、80 μg/cm<sup>2</sup> の場合にメタンの電流効率が最も高かった(12%)。一方、エチレンの生成は、200 μg/cm<sup>2</sup> で最も大きく、7.5%であった。電着量が 80 μg/cm<sup>2</sup> である電極を用いて電位の影響を調べたところ、電位が卑側になるにつれて、メタンとエチレンの生成が増加したが、ギ酸の電流効率は貴側になるにつれて増加した。CO はほとんど電位の影響を受けず、4%以下であった。水素の発生は、貴側で抑制される傾向にあった。現在、銅のニッケル表面への析出の違いが、炭化水素類の生成にどのような影響を及ぼすかを検討している。