ソーラーメタン生成のための Cu 系触媒を担持したガス拡散電極を用いた気相 CO_2 還元反応

Gas-Phase CO_2 Reduction for Solar Methane Generation Using a Cu-Based Catalyst-Loaded Gas Diffusion Electrode

昭和シェル石油㈱中央研究所　°ジア チンシン，田邊　真一，脇　一太郎
Central Research & Development Laboratory, Showa Shell Sekiyu K.K.,
°Qingxin Jia, Shinichi Tanabe, and Ichitaro Waki
E-mail: qingxin. jia@Showa-shell.co.jp

【緒言】近年、無尽蔵の太陽光エネルギーを利用した二酸化炭素（CO_2）還元の研究が盛んに行われている。還元反応には水が電子源として用いられるため、人工光合成とも言える。これまでに、外部電源を用いずに、窒化物半導体を含む光陽極と Cu 電極を組み合わせたシステムで、疑似太陽光照射下における CO_2 還元による CH_4 などの炭化水素の製造が可能であることが報告され、太陽光変換効率が 0.2%にも達している[1]。反応基質は水溶液中に溶け込んだ CO_2 分子であるため、常温常圧において CO_2 の溶解度（0.033 mol L^{-1} at 298 K, 1 atm）に起因した反応基質の供給律速が起こり得るため、変換効率向上は容易ではないと考えられる。そこで我々は、ガス拡散電極（GDE）に着目し、気相からの直接的な供給による CO_2 還元を行った。また、半導体光触媒と太陽電池を組み合わせたタンデム型光電極および開発した GDE を組み合わせて、人工光合成による炭化水素の生成を行った。

【実験・結果】疑似太陽光照射下における CO_2 の還元反応はガス流通型反応装置を用いて行った。反応容器には Nafion 膜で仕切った Pyrex 製 H 型セルを用い、光源にはソーラーシミュレータ（1 sun, AM1.5）を用いた。光陽極（タンデム型光電極）には、CoPi を担持した $BiVO_4$ 半導体光触媒と CIS 太陽電池（ソーラーフロンティア㈱製）を用いた。陰極には、CO_2 の多電子還元を進行させるために銅ベースの触媒を担持した GDE を用いた。光陽極側の電解液には 0.125 mol L^{-1} の $K_2B_4O_7$ 溶液、陰極側の電解液には 0.5 mol L^{-1} の $KHCO_3$ を用いた。陰極の GDE と光陽極のタンデム型光電極との間には電流計のみを装着し、外部電源は使用しなかった。上記の反応装置を用いて、GDE に気相の CO_2 を吹き込みながら、疑似太陽光照射下における CO_2 還元反応を行った。その結果、二電子還元生成物の CO および HCOOH が少量生成されたものの、CH_4 および C_2H_4 の生成が確認できた。CH_4 および C_2H_4 生成のファラデー効率はそれぞれ 35%および 4.1%であり、太陽光－化学エネルギー変換効率はそれぞれ 0.61%および 0.10%であった。以上のことから、GDE は人工光合成による多電子還元生成物の製造に有効であることを確かめた。

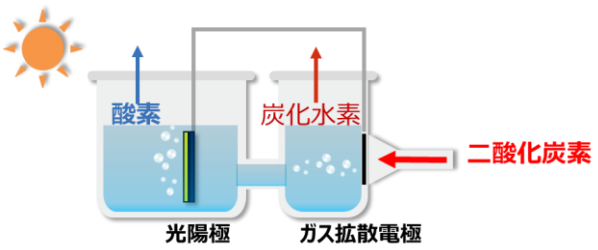

Fig.1 実験装置のイメージ

1. S. Yotsuhashi, *et al*, *AIP Advances*, **4**, 067135 (2014).