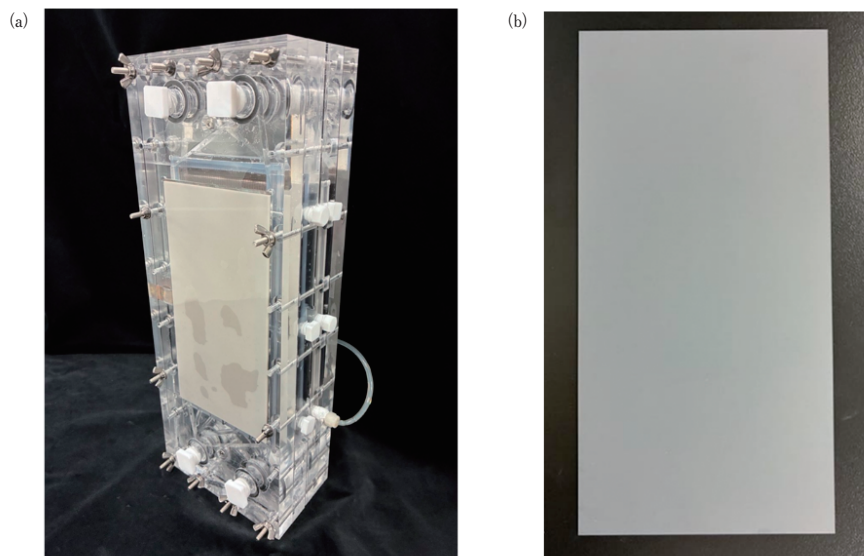


ダイヤモンド電極を用いたCO₂電気化学還元 of 長期安定化技術

Long-Term Stable Formic Acid Production via Electrochemical Reduction of CO₂ Using Boron-Doped Diamond Electrodes

● 荒 木 沙 李* 湯 村 正 典* 永 田 陽 平*
Sari ARAKI Masanori YUMURA Yohei NAGATA



CO₂電解セル外観(a)とダイヤモンド電極(b) ※どちらの写真も本報用に筆者が新規撮影
Photographs of CO₂ electrolysis cell (a) and diamond electrode (b) ※Both photographs were newly taken by author specifically for this report.

脱炭素社会の実現に向けて、排出された二酸化炭素(CO₂)を資源として再利用するカーボンリサイクル技術が注目されている。電気化学的CO₂還元(CO₂電解)は、再生可能エネルギー由来の電力を活用して有用化学品を製造できる有望な手法である。得られる化学品のなかでも、特に、液体で取り扱いやすいギ酸(HCOOH)は水素キャリアとしての応用が期待されている。本報では、ボロンドープダイヤモンド(BDD)電極を用いたCO₂電解において、長期運転時の性能変動要因をイオン輸送の観点から解析し、イオン輸送制御により反応環境を安定化する手法を提案した。この手法に運転管理を組み込むことで1264時間にわたる連続ギ酸生成と高濃度化を実証し、CO₂電解プロセスの実用化に向けた設計指針を示した。

本報の内容は、アメリカ化学会の許可を得て、文献(1)の論文を改変した日本語版である。著作権は2025 American Chemical Societyに帰属する。

Toward the realization of a decarbonized society, carbon recycling technologies that convert emitted carbon dioxide (CO₂) into valuable resources are attracting increasing attention. Electrochemical CO₂ reduction is a promising approach because it enables the production of useful chemicals using electricity, which can be supplied from renewable energy sources. Among the possible products, formic acid is particularly attractive due to its liquid state, ease of handling, and potential application as a hydrogen carrier. This report describes long-term CO₂ reduction using boron-doped diamond electrodes and clarifies the mechanism of performance fluctuation from the viewpoint of ion transport in the electrolyte. By controlling cation concentration to stabilize the reaction environment, continuous formic acid production for 1264 hours and concentration enhancement were achieved. The results provide practical design guidelines for stable and durable CO₂ electrolysis systems.

This report is a Japanese version of the article cited in Reference (1), adapted with permission from the American Chemical Society. Copyright 2025 American Chemical Society.

1 まえがき

地球温暖化問題の深刻化に伴い、温室効果ガス排出量の削減は世界的な最重要課題となっている。再生可能エネルギーの導入が拡大するものの、産業活動や輸送分野におけるCO₂排出を短期間で完全にゼロにすることは困難である。このため、排出されたCO₂を回収して資源として利用するCCU

(Carbon Capture and Utilization)やカーボンリサイクル技術が、排出削減と並ぶ重要な選択肢として近年位置づけられている。

CO₂を化学品へ変換する方法のうち、CO₂電解は常温常圧付近の比較的温和な条件で反応を進行でき、外部から与える電圧・電流により反応を制御できるという特長がある。電力を反応の駆動力として直接用いるプロセスであること

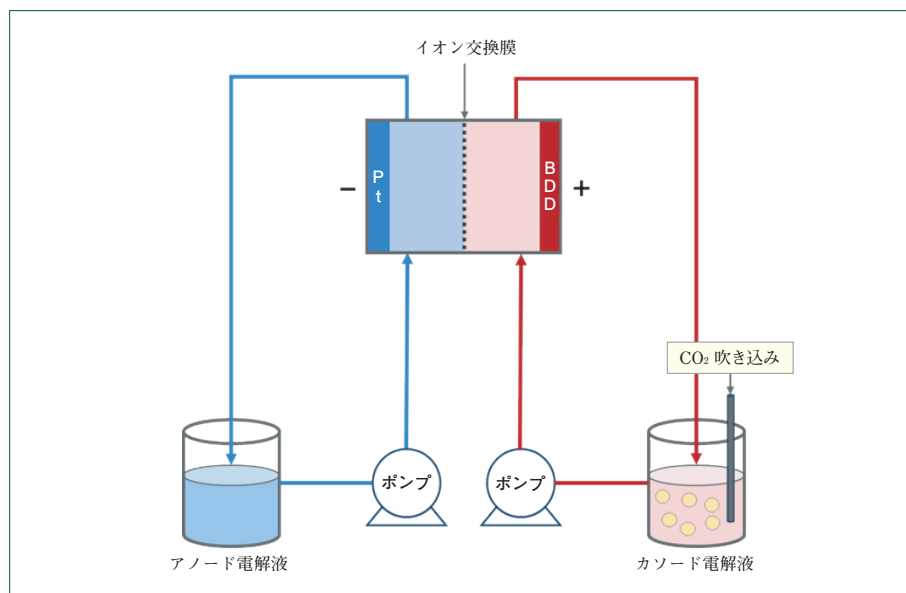
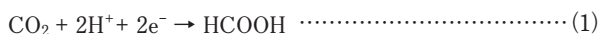


図1 電解実験に用いた2室型フローセルの模式図
Schematic illustration of two-compartment flow cell used for electrolysis

から、再生可能エネルギー由来の電力と組み合わせて、CO₂を循環的に利用するプロセス構築が可能となる。

CO₂電解における生成物は電極材料、触媒、電位、電解液組成などに依存し、その生成物は一酸化炭素、ギ酸、炭化水素類などが知られている。そのなかでもギ酸は、CO₂電解で得られる代表的生成物であり、常温常圧下で取り扱いやすい特性を有することから既存の工業用途に加え、水素キャリアとしての応用が期待されている。また、直接ギ酸形燃料電池の燃料としても注目されており、エネルギー分野にも展開できる可能性を持つ化学品である。ギ酸生成反応は比較的単純な2電子反応であり、式(1)で表される。



理論上、2電子が1分子のギ酸生成に必要であり、通電量から生成量を定量的に見積もることが可能である。実際の反応では副反応が存在することから、生成物に使われた電荷割合をギ酸生成ファラデー効率として評価する。CO₂電解における重要な副反応として式(2)で示される水素発生反応(HER: Hydrogen Evolution Reaction)がある。



HERは、作用電極近傍における水素イオン濃度が高くなるにつれ優勢となり、ギ酸生成の選択性が低下する。したがって、CO₂電解の長期安定運転には触媒・電極材料の選択だけでなく、電解液のpHとイオン環境を時間とともにどう管理するかが重要となる。

CO₂電解によるギ酸製造を実用化するには、高い反応選択性を維持したまま長時間安定して運転できることが不可欠であり、その結果として得られるギ酸の高濃度化が求められ

る。特にギ酸の高濃度化は、下流における電解液の分離・濃縮工程の負荷が製造コストを支配し得るという観点から重要であり、長時間にわたり高効率な電解を継続できるかどうか、コスト低減に直結する。本報では、CO₂電解の基礎を整理したうえで、長期運転時におけるイオン輸送の挙動が反応選択性および運転安定性を左右する要因であることを明らかにし、イオン輸送制御に基づく高効率な長期安定運転の設計指針を技術報告として示す。

2 ダイヤモンド電極を用いたCO₂電解

CO₂電解の生成物種と選択性は電極材料に強く依存する。ギ酸の高選択生成を狙ううえで重要となるのが、水素発生反応を抑えつつCO₂還元を進められる電極材料である。ダイヤモンドは絶縁体であるが、ホウ素(B)を添加(ドーブ)することで金属的導電性を示し、電気化学用途の電極として利用できる。このような導電性ダイヤモンド電極は、一般にBDD電極と呼ばれる。

BDD電極は広い電位窓、小さなバックグラウンド電流、高い化学・機械的耐久性を持つことで知られる優れた機能材料である。BDDをCO₂電解における作用電極として用いた場合、ホウ素のドーブ量によって水素発生過電圧をコントロールできる点が特に有効であり、副反応となるHERを抑制して目標生成物の高い選択性を実現することができる。現段階では、常温常圧下において高い効率でギ酸を生成できることが実証されている。さらに、ダイヤモンド材料としての化学・機械的耐久性は電解反応によって劣化しやすい触媒を要する電極や金属電極に対し高い優位性を持つことから、工業的な利用が期待されている。

しかし、実用化に際しては「電極が化学的に安定している」だけでは不十分である。長時間電解を続けると、電解液中の各種イオン濃度や生成物蓄積によるpH変動などの反応環境

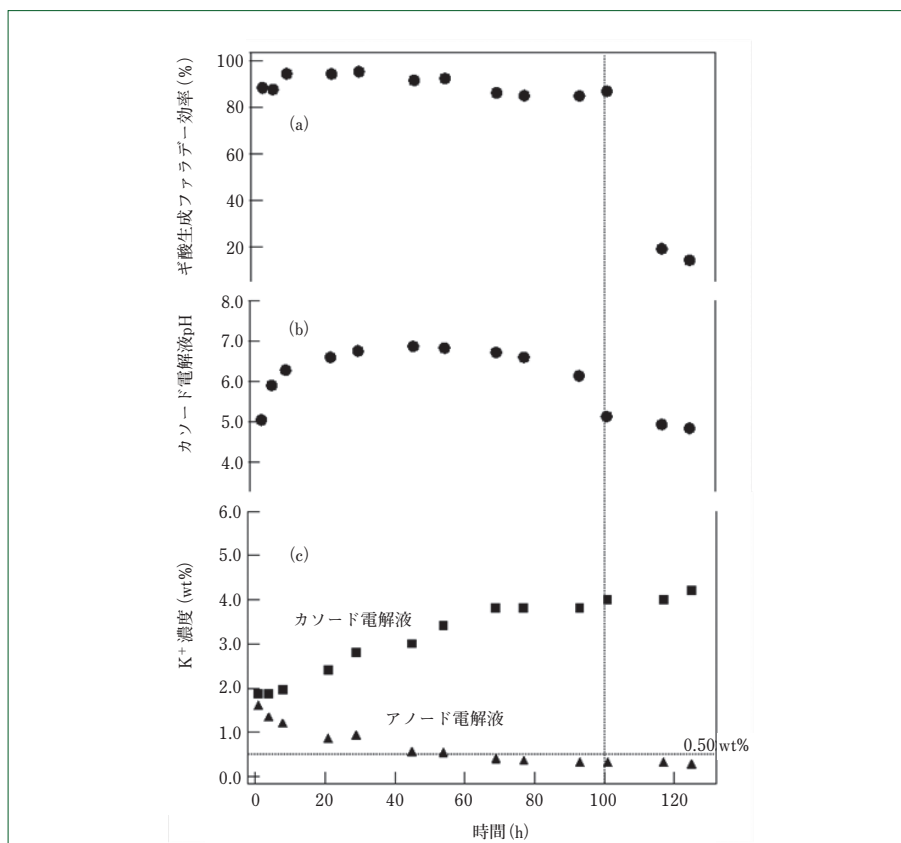


図2 BDD電極を用いた長期CO₂還元における、(a)ギ酸生成ファラデー効率、(b)カソード電解液pH、(c)アノード電解液(▲)およびカソード電解液(■)中のK⁺濃度の時間変化
Changes in (a) faradaic efficiency of formic acid production, (b) pH of catholyte, and (c) K⁺ concentration in anolyte (▲) and catholyte (■) during long-term CO₂ reduction with a boron-doped diamond (BDD) electrode

変化が重なり、電極を取り巻く環境が経時的に変化すると想定される。したがって、電解液組成はどのように変化していくのか、またそれがギ酸生成にどれくらい影響を及ぼすのかを理解することが、プロセス成立性の観点から重要となる。

3 実験系の概要

本報では、2室型フローセルを用いてCO₂電解を実施した(図1)。セルはカソード室とアノード室に分かれ、両者はイオン交換膜で隔てられている。作用電極にBDD、対極にPt板、参照電極にAg/AgClを用いて定電流で電解を行った。カソード電解液には0.5mol/L KCl水溶液、アノード電解液には0.25M K₂SO₄水溶液あるいは0.5mol/L KOH水溶液などを用い、電解液は循環させながらCO₂を一定流量で供給した。生成したギ酸は高速液体クロマトグラフィーで定量し、同時に電解液pHと含有カリウムイオン(K⁺)濃度を測定して、電解中のイオン挙動を追跡した。

なお、隔膜となっているイオン交換膜は、カソードとアノードの溶液を分離するが陽イオン(カチオン)は通すことができる。故に外部回路を流れる電子と対応して、電荷の釣り合いを保つよう溶液間でカチオンの移動(電荷補償)が起こる。

4 BDD電極を用いたCO₂電解における長期電解

長期CO₂電解を行いギ酸生成効率、電解液pH・K⁺濃度を

時間追跡したところ、電解開始からしばらくは高いギ酸選択性が維持されるが、100時間を超える付近でギ酸生成効率が顕著に低下する現象が確認され(図2(a))、このときのギ酸濃度はおよそ2.0wt%に達していた。同時に、カソード電解液のpHは初期には上昇するものの、運転が進むにつれて低下へと転じ、100時間付近で急速に酸性状態へ戻る挙動が観測された。なお、実験開始直後のカソード電解液pHが低いのは、電解液前処理におけるCO₂飽和操作に伴う弱酸性化によるもので、高い遊離プロトン(H⁺)濃度とは性質が異なる点に留意されたい(図2(b))。

電解初期のpH上昇は、ギ酸生成反応(式(1))でH⁺が消費されるので合理的である。一方で、100時間付近でpHが酸性側へ急落するのは、カソード電解液中のH⁺が生成反応による消費を上回って増加していること、すなわち膜を介したH⁺供給移動が顕在化した可能性を示唆する。事実、本系ではpHの急変とギ酸生成効率の急落が同時に観測されており、カソード側の酸性化に伴ってHERが競合し、ギ酸選択性が低下したと解釈できる。問題は「この酸性化がなぜ100時間付近という特定の時間スケールで顕在化したのか」である。この時間スケールは単なる偶然ではなく、アノード電解液中に存在するカチオン量と、運転中に流した通電量との関係によって決まると考えられる。一定電流条件下では、電荷補償のために膜を通過するカチオン量は単位時間当たりほぼ一定となる。

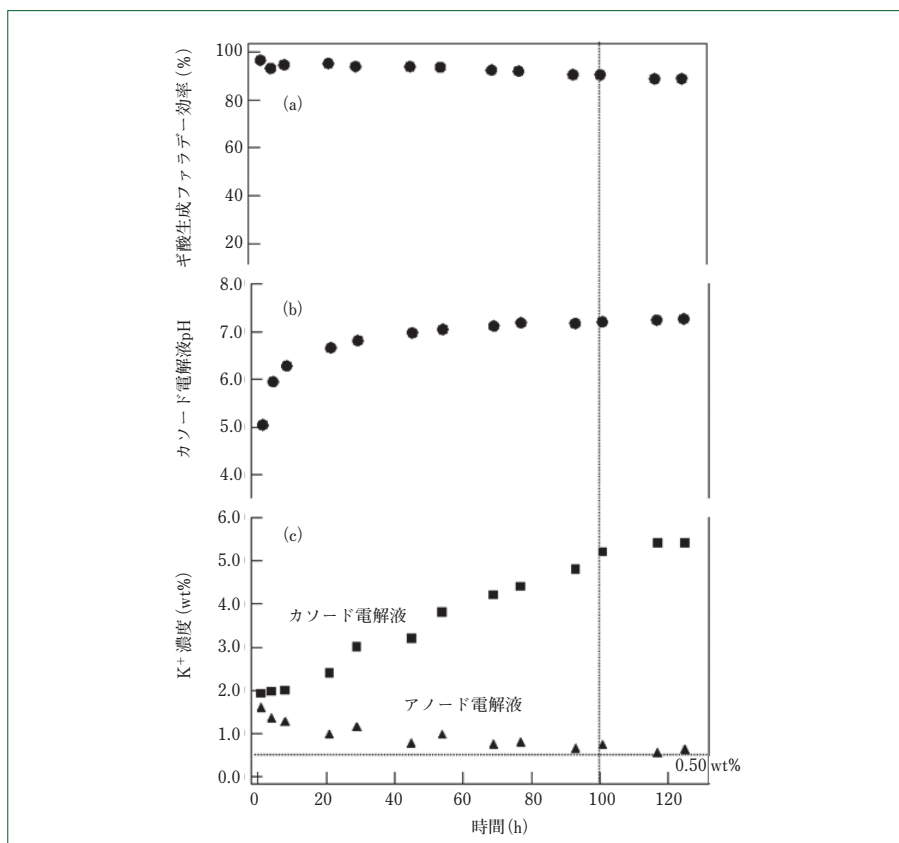


図3 アノード電解液に2.5M KOH水溶液を添加することでカソード電解液のpHを制御した条件下での長期CO₂還元における (a) ギ酸生成ファラデー効率, (b) カソード電解液pH, (c) アノード電解液 (▲) およびカソード電解液 (■) 中のK⁺濃度の変化
Changes in (a) faradaic efficiency of formic acid production, (b) pH of catholyte, and (c) K⁺ concentration in anolyte (▲) and catholyte (■) during long-term CO₂ reduction with addition of 2.5M KOH aqueous solution every few hours to anolyte to control pH of catholyte

故に、運転の進行とともに電解液中のイオン環境が徐々に変化し、ある時点で電荷補償を担う主体が切り替わる転換点に到達し得る。

このように性能急変は時間依存現象であると同時に、電流・電解液濃度・膜特性の組合わせで決まる系固有の挙動であると整理できる。

5 原因説明

本報では長期運転中のイオン輸送に着目し、特にK⁺濃度の変化を追跡した。K⁺濃度の測定結果から、アノード電解液中のK⁺が時間とともに低下し、膜を透過してカソード側へ移動していることが確認できた(図2(c))。また、カソード電解液中のK⁺濃度は一定時間以降ほぼ一定に保たれる挙動も示されており、アノード側からの供給が止まる(枯渇する)時点が存在することが示唆される。ここで重要なのは、電荷中性を保つよう何らかのカチオンが膜を通して移動し続ける点である。

電解初期には、電荷補償としてK⁺が優先的に移動しやすい。現に0~50時間程度で、カソードpH上昇とK⁺移動が同時に観測されている。この段階では、K⁺が移動することでH⁺の移動が相対的に抑えられ、カソード電解液の酸性化は起こりにくい。結果としてHERが抑制され、ギ酸の高い選

択性が維持されている。しかし運転が進み、アノード電解液中のK⁺が一定値以下になると、電荷補償を担うカチオンがK⁺からH⁺へと切り替わる。

実験結果から、アノード電解液中のK⁺濃度が約0.50wt%を下回る時点以降にカソード電解液pHの低下が始まる傾向が確認されたことで、K⁺がほぼ枯渇した後にH⁺が膜を通してカソード側へ移動して、酸性化とギ酸生成効率の低下が顕在化したと解釈できる。

つまり、性能低下の要因は、長期運転によりイオン輸送の担い手が変わり、カソード環境が酸性化して反応選択性が変わったことにありと推測される。これは工学的には重要な示唆であり、その対策は運転管理によるイオン輸送制御で可能であることを意味している。

6 対策

5章の理解に基づけば、長期安定運転の鍵となる点はアノード電解液中のK⁺枯渇を防ぎ、膜を通る主なカチオンをK⁺のまま維持することである。本報では、アノード電解液に高濃度KOH水溶液を適宜添加し、K⁺濃度が0.50wt%を下回らないよう制御した。この条件下では、100時間を超えてもカソード電解液pHの急激な低下は起こらず、ギ酸生成効率の急落が抑制された(図3)。この制御により、膜を介した電

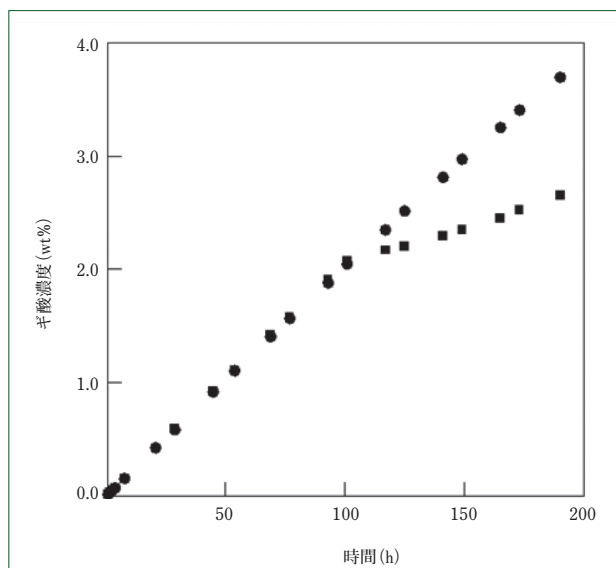


図4 BDD電極を用いたCO₂還元におけるギ酸濃度の推移
(●): K⁺添加あり (■): 添加なし
Concentration of formic acid in catholyte during CO₂ reduction with (●) and without (■) adding K⁺

荷補償がK⁺移動で優先的に成立することでH⁺の過剰な移動が抑制される。その結果として、カソード電解液の酸性化が抑えられ、HERとの競合が低減し、ギ酸の高い選択性が維持された。

さらに、K⁺制御の有無によってギ酸濃度の時間変化が大きく異なることが認められた(図4)。K⁺制御を行うと高効率ギ酸生成が継続し、150時間程度で3.0wt%を超える濃度に到達するが、制御がない場合には100時間以降に生成が鈍化した。これは、分離・濃縮コスト低減に資する濃度域へ到達するにはイオン輸送制御が有効であることを示す結果である。また、カソード電解液のpHを意図的に変化させた試験により、pH上昇に伴ってギ酸生成ファラデー効率が回復する相関も確認されており、pH≥5が望ましいという結論が得られている(図5)。すなわち、K⁺制御によるカソード電解液のpH安定化が、選択性維持の本質条件であることを裏づけている。

7 実証性検証

実用プロセスを考えると、電解液中にギ酸が蓄積し続けるため、一定のギ酸濃度で溶液を交換しながら連続運転する運用が現実的である。本報では、ギ酸濃度が3.0wt%に達した時点でカソード電解液を新しいものに交換し、同一装置で運転を継続するセミバッチ方式の検証を行った。

この検証の目的は、電解液更新がギ酸選択性に与える影響と、BDD電極を含むシステム全体の長期耐久性を同時に確認する点にある。

検証の結果、電解液を複数回交換しながら運転を継続してもギ酸生成ファラデー効率は70%以上を維持し、合計1264時間にわたる連続生成が達成された(図6)。さらに、最終サイクルでは電解液を交換せずに運転を延長し、最大8.8wt%

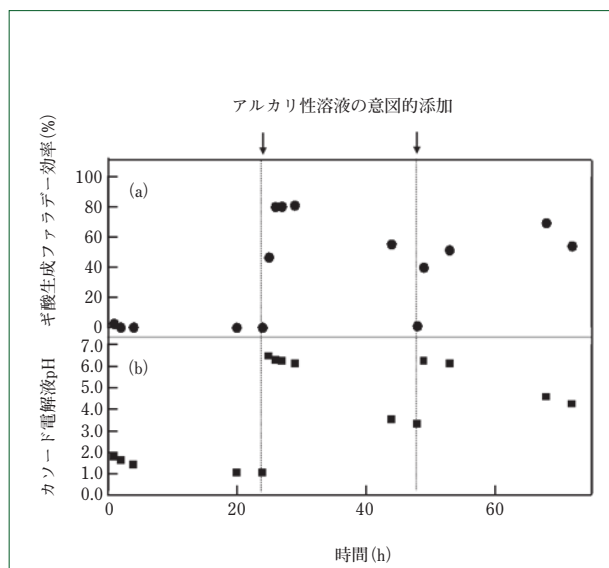


図5 BDD電極を用いたCO₂還元における (a) ギ酸生成ファラデー効率と (b) カソード電解液pHの相関
Correlation between (a) Faradaic efficiency of formic acid production and (b) pH of catholyte during CO₂ reduction using BDD electrode.

のギ酸濃度が確認されている。本成果は短時間の高選択性にとどまらず、イオン輸送制御を組み込んだ系として長期運転が成立し得ることを明示している。

特に注目すべきは、電解液交換後も電極性能が再現性よく維持された点である。これは、性能低下の主因が電極表面の不可逆的変質ではなく、溶液側の条件変化であることを裏づけるとともに、適切な運転管理を行えば同一装置で繰り返し安定した生成が可能であることを表している。工業プロセスの観点からは、性能変動要因を材料と運転条件に切り分けて捉えられることを意味し、運転管理を含めたプロセス設計の自由度向上につながる。具体的には、要求されるギ酸濃度や電解質イオン濃度といったアウトプット仕様に応じて、電解条件や運転条件をあらかじめ設定し、目的に合わせて柔軟に運用できる。つまり、本手法は目的とする生成液仕様に応じた運転設計を可能にし、実プロセスへの適用性を高めるものである。

8 今後の展望

今後の展開としては、実用化に向けた高速ギ酸生成を目指し、より高い電流密度での運転成立性を高めることが重要である。したがって、電解性能向上に向けた電解条件の最適化を進めるとともに、電解セルの大型化やセルのスタッキングなど、装置側のスケールアップ技術を検討する必要がある。また、生成液の分離・濃縮工程を含む下流プロセスとの統合最適化を行い、系全体のエネルギー効率とコストを評価したうえで、社会実装シナリオを具体化していくことが求められる。

イオン輸送制御は、材料開発と並行して実装可能な運転設計の手段であり、CO₂電解の産業化に向けた有効な設計思想を提供するものである。

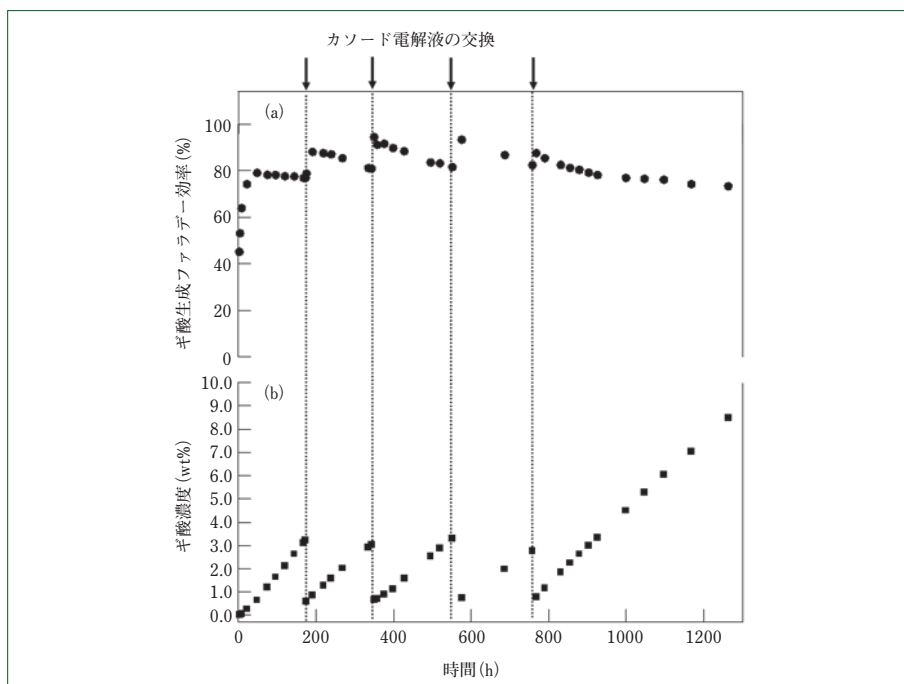


図6 半永久的なギ酸水溶液生成を目的としたBDD電極によるCO₂還元の長期運転結果 (a) ギ酸生成のファラデー効率, (b) ギ酸濃度
Long-term CO₂ reduction at BDD electrode for semi-permanent production of formic acid solution
(a) Faradaic efficiency of formic acid production and (b) concentration of formic acid

9 むすび

- (1) CO₂電解は、再生可能エネルギー由来の電力を活用してCO₂を有用化学品へ転換できる技術である。得られる化学品のなかでも、特に、液体で取り扱いやすいギ酸は水素キャリアや燃料用途への展開が期待されている。本報では、その長期安定運転と高濃度化の成立性について整理した。
- (2) BDD電極を用いた2室型フローセルにおいて、長時間電解時の性能急変は電極劣化ではなく、膜を介したカチオン輸送における支配的なカチオン種の変化に起因する可能性が高いことを立証した。アノード電解液中のK⁺枯渇によりカソード電解液が酸性化し、水素発生反応が競合することがギ酸選択性低下の主因である。
- (3) アノード電解液中のK⁺濃度を一定以上に維持する運転制御によってカソード電解液pHを安定化し、ギ酸の高選択性を維持したまま濃度上昇を継続できることを立証した。さらに、セミバッチ方式により1264時間の連続ギ酸生成を実証し、最大8.8wt%のギ酸濃度を達成した。
- (4) 今後は、高電流密度条件への展開、装置側スケールアップ技術の確立、ならびに分離・濃縮工程との統合最適化を進めることで、CO₂電解によるギ酸製造プロセスの実装可能性をさらに高めていく。

本技術の検討を行うに当たり、ご指導いただいた慶應義塾大学 栄長泰明教授およびご協力いただいた栄長研究室の皆様

様に心より感謝申し上げます。

(文献)

- (1) Araki, S., and Einaga, Y., Semipermanent Continuous Formic Acid Production from CO₂ by Controlling Ion Transport Using Boron-Doped Diamond Electrodes, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, Vol. 13, No. 3, 1227-1232. DOI: 10.1021/acssuschemeng.4c06705.