

生物電気化学技術を用いたCO₂変換によるギ酸生成の基礎的検討

浅井 靖史*

Yasufumi Asai

1. はじめに

温室効果ガスであるCO₂の削減は脱炭素社会構築のためには必要不可欠である。一方、CO₂は炭素原子を含むことから、有力な炭素資源と捉えることも可能であり、近年ではCO₂を回収(Capture)し有用化学物質に変換し有効利用(Utilization)する技術(CCU)の研究開発も積極的に進められている。

微生物電解槽(Microbial Electrolysis Cell: 以下 MEC)は、ポテンシostatなどで電極電位を制御することで、カソードに様々な電気化学的還元反応を生じさせることが可能となる¹⁾。例えば、これまで筆者らはCO₂からメタンへの変換に関して詳細に検討してきた^{2), 3), 4)}。今回、水素キャリアとしての活用又は様々な化学製品製造過程の中間物質であり利用価値が高いギ酸(HCOOH)に注目し、MECを用いたCO₂変換によるギ酸生成セルを試作すると共に、ギ酸生成の基礎的知見の収集を目的として、ギ酸生成に適したカソード触媒の選定とその充填量やカソードの制御電位の違いがギ酸生成に与える影響を検討したので報告する。

2. ギ酸生成に向けたカソード触媒の選定

(1) 実験方法

MECを用いたCO₂変換によるギ酸生成セル(以下ギ酸生成型 MEC 装置)の試作に先立ち、ギ酸生成に適したカソード触媒の選定に関する基礎的検討を行った。図-1に触媒選定用の実験装置の概要を示す。装置は一槽型の電解セル状のものを使用した。アノードにはカーボンロッドを使用した。カソードは今回金属触媒を使用し、これまでにギ酸生成の報告があるPb(鉛)、Ti(チタン)、Sn(スズ)、Cu(銅)についてそれぞれ試験を実施した。カソードは各触媒の直径1mmの金属線をコイル状に巻いたものを使用した。カソードは、それぞれ使用前に1MのH₂SO₄溶液で表面洗浄を行い、蒸留水で洗浄したものを使用した。電解液には0.1MのKHCO₃溶

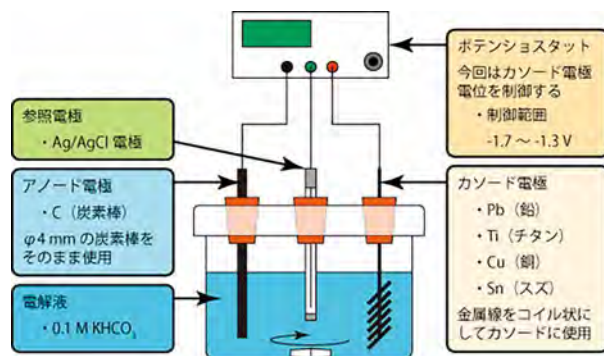


図-1 カソード触媒選定用電気化学装置

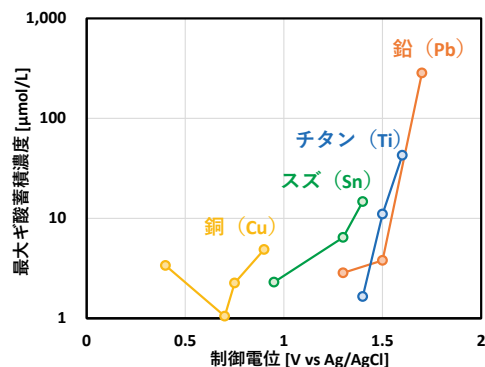


図-2 各金属触媒の電圧印加量と最大ギ酸蓄積濃度

液を用い、実験開始前にCO₂でバブリングを行い、気相部もCO₂に置換して実験を開始した。装置への制御電位は金属触媒によって異なり、それぞれ複数の印加条件でギ酸生成試験を行い、そのギ酸生成能を評価した。

(2) 実験結果および考察

図-2に各触媒の電圧印加量と最大ギ酸蓄積濃度との関係を示す。金属の種類によって印加可能な電圧が異なり、例えば銅では1.0V以上の印加は水の電気分解が発生した。最もギ酸の蓄積濃度が高かったのは鉛を用いたときで、1.7V印加時に最大で284μmolのギ酸蓄積を確認した。これは次いで蓄積濃度が高かったチタンの1.6V印加時の43μmolの6倍以上の値であった。鉛では、1.5V以下の電圧印加ではチタンよりもギ酸の蓄積濃度が低い場合もあり、同様にチタンでは、1.4V付近ではスズよりもギ酸の蓄積濃度が低くなるなど、印加電圧と触媒となる金属の特性は金属毎に大きく異なっていた。

発生した電流のうちギ酸生成に利用された効率(変換効率)は、ギ酸蓄積濃度が高かった鉛で最も高く約8%であったが、今回の試験では1桁台であった。この要因として、本試験ではアノードとカソードの間に隔膜を設けないなどの構造の簡略化を行っているため、損失が大きかったものと考えられた。また、試験期間中において各金属触媒でギ酸以外の副生成物を確認しており、これが変換効率の減少に繋がったものと考えられた。副生成物として、乳酸の蓄積が多くの場合で観察され、特に銅(Cu)では、酢酸や酪酸やプロピオン酸の蓄積なども確

* 技術研究所環境技術グループ

認められた。効率の高かった鉛では副生成物の濃度が低く、鉛以外の条件ではギ酸以外の副生成物が多く観察されていた。以上のことを含め、最もギ酸蓄積濃度が高く、副生成物の影響も少なかった鉛を、今回は MEC のカソード触媒として選定した。

3. ギ酸生成型 MEC 装置の性能評価

(1) 実験方法

上記で選定したカソード電極 (Pb) を使用したギ酸生成型 MEC 装置を試作した (図-3)。装置はアクリル製でアノード槽・カソード槽ともに液有効容積は約 240 mL であり、両槽はプロトン交換膜 (Nafion 117) で隔てた。電極密度によるギ酸生成能の比較を行うため、 ϕ 1 mm の鉛線を長さ 1m あるいは 2m をカソード槽に充填した。アノードにはカーボンフェルト (寸法 30×60 mm, 2 枚) を用い、微生物の植種源として別に運転している微生物燃料電池のアノード微生物を用いた。電極電位の制御のため、飽和 Ag/AgCl 電極を参照電極としてカソード槽に設置した。装置の電極電位は、ポテンシオスタットを用いて制御を行った。ポテンシオスタットの作用電極にはカソードを、対照極にはアノードを、参照極には参照電極をそれぞれ接続し、カソード電極電位を -1.4～-1.7V の範囲で制御した。各槽の排水組成は模擬排水とし、アノードには酢酸ナトリウムを主な有機物源とする模擬排水を、カソードにはアノードの排水組成から有機物源を除いたものを使用した。カソード槽は、CO₂ で気相部の交換を行い、CO₂ を充填したガスバッグを接続した。

試験は回分試験で行い、定期的にあノード・カソード槽内の有機酸濃度の変化を測定すると共に、発生電流値を測定した。カソード触媒量ならびにカソード電極の制御電位の違いによるギ酸生成能を比較した。

(2) 実験結果および考察

図-4 に各カソード電極長の電圧印加量とギ酸生成速度の変化を示す。ギ酸の生成は、-1.6V 以下から観察され、カソードの制御電位が低いほどギ酸生成速度が高くなる傾向にあった。一方でカソードの制御電位が -1.8V 以下では、水の電気分解などが生じてしまったことから、本装置条件においては -1.7V が最適な制御電位であった。ギ酸の生成速度 (カソード面積あたり) は -1.7V 条件で、カソード電極量が 2m では 31mg/m²/day, 1m では 4.6 mg/m²/day と電極量が多いほど単位電極面積あたりの速度も高くなった。装置内に発生した電流のうちギ酸生成に利用された割合は、電極長さ 2m, カソード電極電位 -1.7V の時の 2.24% が最大であった。また、このときカソードにおいてギ酸濃度と同程度の酢酸の存在も確認されており、ギ酸以外の副生成物が多く生成されていた可能性が示唆された。

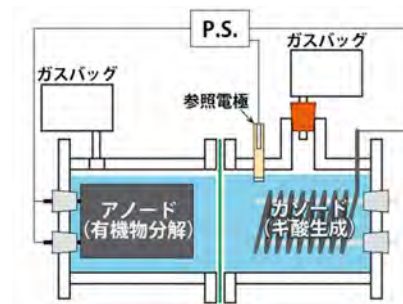


図-3 ギ酸生成型 MEC 装置

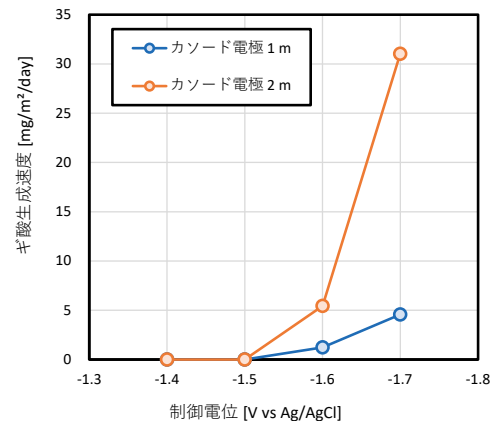


図-4 各カソード電極長の電圧印加量とギ酸生成速度

4. まとめ

今回、生物電気化学技術を用いた CO₂ 変換によるギ酸生成の基礎的検討を行った。カソード電極の選定においては Pb 触媒電極が最もギ酸蓄積濃度が高く、副生成物の影響も少なかった。Pb カソード電極を用いた MEC 装置におけるギ酸生成は、制御電圧が -1.6V 以下から観測された。また、電圧が低いほど、電極長が長いほどギ酸生成の増加傾向が認められ、今回は電極長さ 2m, カソード電極電位 -1.7V において最大であった。

謝辞。 本研究は群馬大学大学院との共同研究成果の一部である。本報告の執筆にあたっては共同研究者である窪田 恵一助教の全面的なご協力を頂きました。心より感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Y. Zhang and I. Angelidaki : Water Research 56, 11-25, 2014.
- 2) 浅井靖史 : 微生物燃料電池を応用した CO₂ 変換技術に関する基礎的研究, 西松建設技報, 44 号, 2021.
- 3) 浅井靖史 : 微生物燃料電池を応用した CO₂ 変換技術に関する研究 (その 2), 西松建設技報, 45 号, 2022.
- 4) 窪田恵一, 浅井靖史, 渡邊智秀 : 堆積物微生物電解槽による二酸化炭素の資源化と底質改善の試み, 土木学会論文集, Vol.81, No.25, 2025.