

戦略的創造研究推進事業
研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」
(ACT-C)

研究課題「固体高分子形燃料電池カソード反応を用いる
CO₂からのアルコール合成」

研究終了報告書

研究期間 平成24年10月～平成30年3月

研究代表者:梅田 実
(長岡技術科学大学 大学院工学研究科、
教授)

目次

§ 1. 研究実施の概要	(2)
(1) 実施概要	
(2) 顕著な成果	
§ 3. 研究実施体制	(3)
(1) 研究体制について	
(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について	
§ 4. 研究実施内容	(4)
§ 6. 成果発表等	(14)
(1) 原著論文発表	
(2) その他の著作物	
(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表	
(4) 知財出願	
(5) 受賞・報道等	
(6) 成果展開事例	
§ 7. 研究期間中の活動	(19)
(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動	

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究の目的は、大気中の CO₂ を膜電極接合体(MEA)を用いて電気化学的に還元し、アルコール合成に資することにある。実験は、MEA のカソード触媒に貴金属電極触媒を使用し、それを参照極を有する固体高分子形セルに装着した。電気化学測定、生成物分析、計算化学、吸着物解析を通して反応機構を明らかにしながら、セル運転技術の開発により投入エネルギーに対して高効率な CO₂ 固定化の研究を行った。

まず、電気化学質量分析を用いて、電流-電位曲線と CO₂ 還元生成物の相関を調べた結果、0 - 0.3 V vs DHE でメタン、ギ酸および酢酸を検出した。これは、理論電極電位近傍ないしそれより貴電位で CO₂ 還元が起こることを示す結果である。現状のクーロン効率は数%である。

一方、CO₂ 還元反応中間体は電極上に強吸着し、その生成効率は条件により異なるが 40-90%に達する。電気化学測定と分光測定から、中間体として CO が Pt 電極に吸着することが見出された。また、計算結果から反応の起点となる Pt への CO₂ 吸着には、H₂O の関与が少なくないことが分かり、さらに H₂ が組み合わさると CO₂ 吸着が促進されることが分かり、水溶液に対する MEA の優位性が支持される。

セル運転条件と排出生成物の関係について調べた結果、電極に特殊条件を追加した場合に、CO₂ 還元吸着体がセル外に取り出せる可能性が見出された。なお、H₂-CO₂ 燃料電池の発電性能は、カソード触媒の Pt:Ru 比が Ru を多くした場合に、出力密度が増すことが分かった。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 理論電極電位近傍での CO₂ 還元 (論文)

従来の Cu 等による CO₂ 電解還元は、1.5-2.0V 程度の大きな過電圧を必要とするため、エネルギーロスが大きく実用化は難しいと考えられてきた。本研究で、過電圧が 0 に近い理論電極電位近傍で CO₂ 還元が起こることが生成物検出 (in-situ 質量分析) から初めて見出された。これらの結果は、電極触媒に関する Volcano 理論で説明可能なことが示唆されており、実験データの積み上げで新しい電極触媒反応の研究分野が開拓されるものと期待される。

2. 電極反応生成物の電位依存 (論文)

CO₂ 電解還元と生成物の再酸化が、電極材料と電極電位に依存して変動することが分かった。これは、電極反応の律速段階が電極材料と電位の影響を受けるとともに、活性化過程も変動することを示唆している。このように多段階反応における律速過程の変化は、新しい基礎学術分野を形成すると予想される。この領域は、燃料電池の酸素還元(4 電子反応)においても未だ明らかになっていないことが多く、新しい多電子移動反応の研究データが蓄積されることは、当該分野の進展に貢献すると考えられる。

<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果>

1. 低消費エネルギーによる CO₂ 固定化 (特許出願)

過電圧が 0 に近い理論電極電位近傍で CO₂ 還元が起こることから、低消費エネルギーで CO₂ 固定化を行うことができると考えられる。この技術は、地球温暖化ガスを単に削減するだけでなく、有用資源を大気中から回収するという利点をあわせ持つ。これは特許出願しており、将来的に実施を視野に入れた開発に展開する予定である。

2. 発電しながら CO₂ 固定化する燃料電池 (特許出願)

当研究で開発している MEA を内蔵した燃料電池の負極に H₂、正極に CO₂ を通気すると、燃料電池発電することが初めて見出された (H₂-CO₂ 燃料電池)。発電量は大きくないが、エネルギーの有効利用ないしは代替エネルギーの無いところでは、有用な発電手段となりうる。発電しながら CO₂ 固定化する燃料電池は、省エネ社会において先導的なシンボルとなる要素を持っている。これは特許出願しており、将来的に実施を視野に入れた開発に展開する(宇宙用途)。

§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① 「代表者」グループ

研究代表者: 梅田 実 (長岡技術科学大学大学院工学研究科、教授)

研究項目

- ・電極触媒の作製と評価
- ・反応解析と生成物分析
- ・セル運転条件の検討

参加した研究者の数 (教授1名、准教授3名、助教1名、研究員2名、研究協力者2名、客員教授1名、アドバイザー3名、研究補助1名、学生19名)

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

東北大学、北海道大学 in-situ 電気化学測定の実施

JAXA . . . 共同研究の実施

ハンバット国立大学 (韓国) 情報交換を随時実施

§ 4. 研究実施内容

研究項目 1 (長岡技術科学大学 代表者グループ) (単独グループ)

①研究のねらい

本研究のねらいは、大気中の CO₂ を、膜電極接合体 (MEA) の使用によって電気化学的に還元し、アルコール合成の資源として利用するところにある。本研究実施のため、膜電極接合体 (MEA) 作製ならびに MEA を装着した単セルの運転技術、触媒の調製を技術基盤として、生成物分析、in-situ 反応解析、ex-situ 吸着物解析さらにセル運転方法の研究を通して、高効率な物質変換技術の創出を目標とする。

②研究実施方法

上記の研究項目に従って研究を実施している。主要な項目に関する実験方法は、次の通りである。

・MEA 作製と単セル作製

固体高分子形燃料電池に使用するものと同等品を研究室内で自作している。ただし、単セルには参照電極 (DHE) を設けている。電極触媒は貴金属触媒を中心に、市販品および試作品を用いて研究を行っている。

・単セル運転

単セル運転のため、カソードガス 2 系統、アノードガス 2 系統と参照電極用水素ガスにつき、流量と加湿条件を変えられる運転装置を導入して実験している。

・電気化学測定

ポテンショ/ガルバナスタットによる単セルの電気化学測定を行った。

・DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectroscopy)

単セルのカソード排ガスをマススペクトルに直結して、ほぼ実時間で電気化学測定と質量分析を同時に行う。本研究では、電極電位に対するセル外での生成物分析を行った。

・分子軌道法による計算化学

密度汎関数法 (B3LYP, 基底関数: Pt Lan12dz C,H,O 6-31+g**, プログラムパッケージ: Gaussian09) を使用して九州大学のメインフレームコンピュータ (賃貸し) にて貴金属電極触媒と二酸化炭素の相互作用を計算した。

・in-situ 分光学測定

反応中間体の解析については、表面増強赤外分光法 (SEIRAS) により CO₂ 還元の際の吸着物反応を研究する。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

③-1. CO₂ 還元電流-電位曲線測定: MEA と水溶液の違い

A. クーロン効率の比較

Pt/C 電極触媒を用いて Ar と CO₂ 雰囲気下でサイクリックボルタモグラム(CV)測定を行った。水溶液中と膜電極接合体(MEA)ではほぼ同様な結果を示すため、図 3(A)には MEA を用いて得た CV を示す。図中の Red-1 領域では、Ar と CO₂ 雰囲気下でほぼ同じ還元電流値が観測されるが、Ox-1 と Ox-2 電位域では、Ar と CO₂ 下で酸化電流の挙動が異なる。これは、CO₂ 雰囲気下において Red-1 電位で CO₂ 還元が起こり、電極上に吸着した CO₂ 還元体が Ox-2 電位域で酸化することを表している。

そこで、Pt/C 電極触媒を用いて MEA と水溶液の違いを検討する。図 3(B)に、水溶液を用い卑側折り返し電位を変えて測定した CV を示す。まず MEA の Red-1 電位域で観測される還元クーロン量に対して、Ox-2 電位域で観測される酸化クーロン量と Ox-1 電位域で観測されるその比を、各々 E_C、E_H として図 3(C) に示す。ここで、E_C は CO₂ 還元由来するクーロン比を E_H は CO₂ 還元由来しないクーロン比を意味する。図より、CV の卑側折り返し電位を 0.06-0.25 V vs DHE の範囲で変えても、E_C、E_H ともに値は変わらない。

一方、硫酸水溶液中で全く同様な測定を行い、その結果を図 3(D)に示す。この場合、折り返し電位が貴になると、E_C が減少し E_H は増加する。

以上のように、図 3(C)と(D)の比較から、水溶液中に比べて MEA の方が、CO₂ 還元により有利であると考えられる。

B. 各種電極を用いた CO₂ 還元開始電位の評価

図 1 の開発指針に基づき、新規電極触媒の作製と評価を行った。まず、貴金属担持カーボン(M/C)と各種スパッタ電極を用いて硫酸水溶液中、CO₂ 雰囲気下でサイクリックボルタモグラムを測定した。Pt/C 電極粉体マイクロ電極の先端に充填して測定した電流-電位曲線の典型例を図 4 に示す。ボルタモグラムは、電位掃引前の保持電位を変えて測定した結果である。0.5~0.8 V vs SHE に観測される酸化電流ピークは、0.3 V vs SHE より卑電位で観測される還元反応の再酸化であり、これらは CO₂ 還元と還元体の再酸化反応であることが分かっている。図 4 から掃引開始前の保持電位を変えた際の、再酸化電流の変化が見取れる。これから粉体触媒とスパッタ法で作製した電極触媒を用いて CO₂ の還元開始電位を評価し、まとめて図示した結果を図 5 に示す。先行研究の Cu, Sn, Ni, Ag 等では、CO₂ 還元体が電極に吸着する挙動は報告されていない。しかし、ここで選択した本研究の電極においては、いずれも図 4 と同様に CO₂ 還元体が電極に吸着する。このことは、CO₂ 還元に作用する図 1 の指針の触媒が見出される可能性が強いことを示唆する。

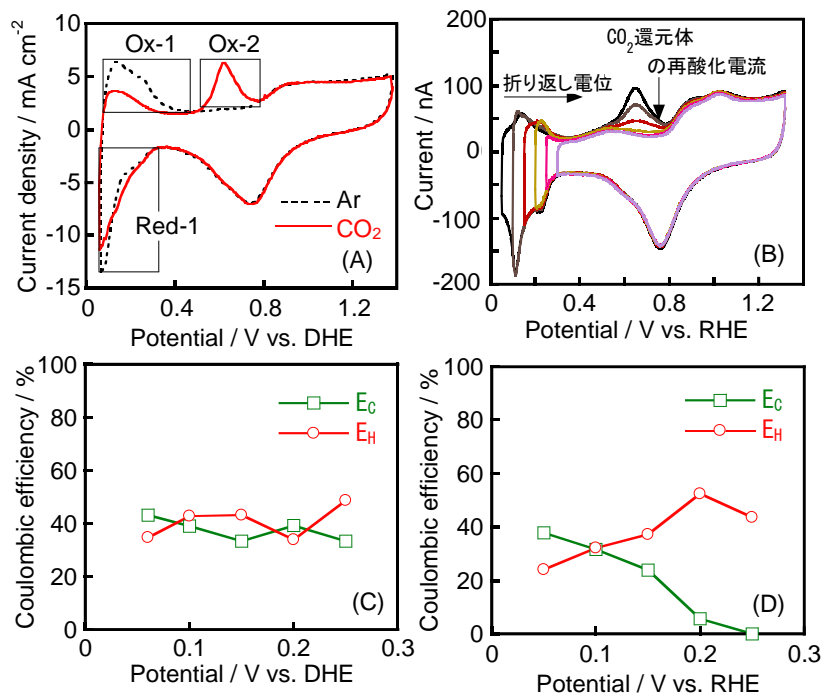


図 3. (A)Pt/C 電極触媒を用いて作製した MEA の Ar (黒点線)および CO₂ (赤線)雰囲気下の CV, (B)Pt/C を硫酸水溶液を用い CO₂ 雰囲気下で卑側折り返し電位を変えさせた CV, (C)MEA におけるクーロン比, (D)硫酸水溶液中におけるクーロン比. 電位走査速度: 10 mV/s. MEA(セル)温度:80°C, 加湿器温度:80°C.

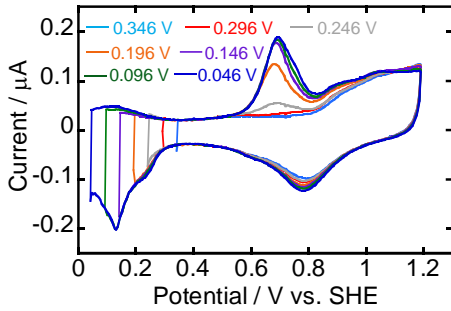


図 4. Pt/C を充填したマイクロ電極の CO₂ 飽和 0.5 M 硫酸中のサイクリックボルタモグラム. 電位掃引開始前の保持電位は図中に記載の通り.

C. Pt-Ru 触媒における CO₂ 還元体の吸着評価

ここでは Pt-Ru の形状(作製方法)と組成に焦点を当てて、理論電極近傍での CO₂ 還元にとどの程度アプローチできるかを研究する。

1) CO₂ 還元開始電位の比較

従来の Cu, Hg を用いる CO₂ 電解還元は、1.5-2.0V 程の大きな過電圧を必要とするため、エネルギーロスが大きく実用化は難しいと考えられてきた。本研究において、Pt に代表される貴金属電極を用いた場合、理論電極電位付近あるいはそれよりも貴電位で CO₂ 還元が開始することが明らかになった。一方、理論電位よりも貴電位で起こる反応は、生成物の強吸着を示唆する。そこでここでは組成の異なる Pt-Ru 電極を用いて、CO₂ 還元開始電位と還元吸着体の再酸化開始電位を測定した。

図 6 に、Au フラグ基板の上に Pt-Ru (Pt:Ru=1:1 atomic 比) をスパッタ成膜した電極を用いて、CO₂ 飽和させた 0.5 M H₂SO₄ 水溶液中で測定したサイクリックボルタモグラムを示す。ボルタモグラムは、電位掃引前の保持電位(5分間)を変えて測定した結果である。0.4~0.75 V vs SHE に観測される酸化電流ピークは、0.3 V vs SHE より卑電位で観測される還元反応の再酸化であり、これらは CO₂ 還元と還元体の再酸化反応であることが分かっている。図 6 から掃引開始前の保持電位を変えた際の、再酸化電流の変化が見て取れる。

図 6 の初期保持電位に対して、再酸化電流を時間積分したクーロン量をプロットした結果を図 7 に示す。図 7 の立ち上がり電位を、当該電極に於ける CO₂ 還元のオンセット電位と見なす。

このような測定を Pt:Ru 比を変えた Pt-Ru/Au スパッタ電極、Pt-Ru/C 粉体触媒(測定時は粉体マイクロ電極に充填する)、Pt-Ru 粉体触媒(同)について行った。その結果を図 8 に示す。図は CO₂ 還元のオンセット電位を Pt 含有量(Ru 含有量)に対して示す。その結果、Pt 含有量が少なくなる(Ru 含有量が多くなる)と、オンセット電位が卑電位にシフトし、理論電極電位(~0 V vs SHE)に近づく傾向が見られる。これは、スパッタ電極、粉体電

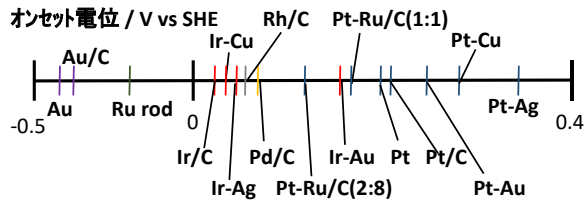


図 5. 各種電極触媒による酸性水溶液中の CO₂ 還元開始電位.

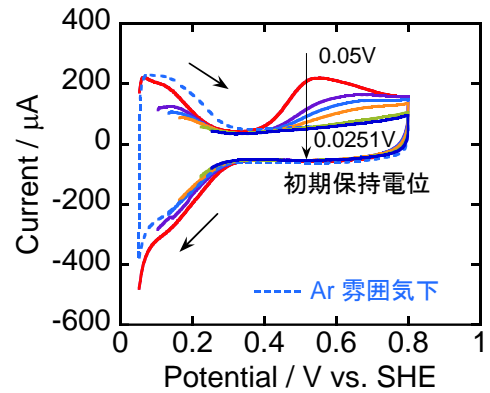


図 6. Pt-Ru/Au スパッタ電極 (Pt:Ru=1:1 at 比) のサイクリックボルタモグラム. CO₂ 飽和 0.5 M H₂SO₄ 水溶液中. 走査速度: 10 mVs⁻¹. 初期保持時間: 5 分.

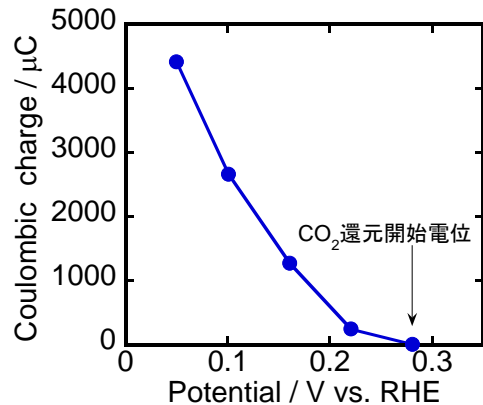


図 7. 初期保持電位に対する CO₂ 還元体再酸化のクーロン量. 図 6 の結果をプロットして示す. CO₂ 還元開始電位: 0.251 V vs. SHE を得る.

極を問わず認められ、CO₂還元によって生ずる生成物の強吸着が弱められることを示している。

2) CO₂還元体の再酸化開始電位の比較

図6のボルタモグラムにおける0.4~0.75 V vs SHEの酸化電流に着目する。上述したように、これはCO₂還元体の再酸化反応を示している。これより、酸化電流が流れ始めるオンセット電位を決定する。図6の電流軸を拡大すると、立ち上がり電位は初期保持電位に依存することなく一点に収束している。この電位をCO₂還元体の再酸化オンセット電位とする。図9に、各種Pt-Ru電極の再酸化オンセット電位をPt含有量(Ru含有量)に対して表す。図より、Pt-Ru/C粉体触媒およびPt-Ru粉体触媒については、Pt含有量が少なくなる(Ru含有量が多くなる)と、オンセット電位が卑電位にシフトすることが分かる。これは、CO₂還元反応と同じ傾向である。ところが、図9からPt-Ru/Auスパッタ電極の場合、Pt:Ru比が変わってもCO₂還元体の再酸化オンセット電位はほぼ一定である。これは、Pt-Ru/C粉体触媒およびPt-Ru粉体触媒とは異なる傾向である。

3) Pt:Ru組成とオンセット電位の関係

以上の結果を、まとめて比較するために、図10にCO₂還元のオンセット電位に対してCO₂還元体の再酸化オンセット電位をプロットした。図中のプロットの傾きが1の場合は、CO₂還元反応とCO₂還元体の再酸化反応が(PtRu組成により)等しく電位シフトすることを表す。図10を見ると、Pt-Ru/C粉体触媒に関しては、傾きが1に近いことが分かる。すなわち、Pt含有量が少なくなる(Ru含有量が多くなる)ことで、CO₂還元体の吸着エネルギーが弱められていると考えられる。Pt-Ru粉体触媒については、傾きが1より大きく、吸着した還元体が反応に富んでいると推測される。一方、Pt-Ru/Auスパッタ電極の場合、傾きは変わらず、CO₂還元反応はPt:Ru組成の影響を受けるものの、CO₂還元体の吸着エネルギーは強いままであることが分かる。この現象については、今後電極触媒の電子状態から検討する必要があると思われる。

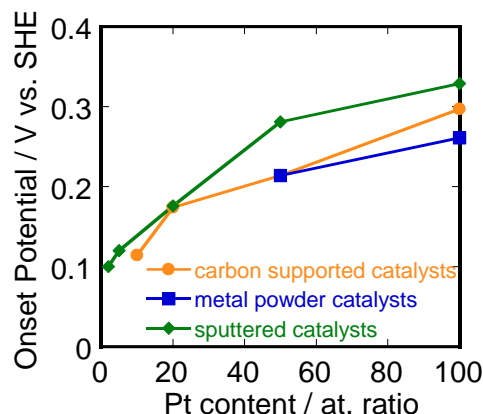


図8. CO₂還元開始電位のPt-Ru電極のPt含有比依存.

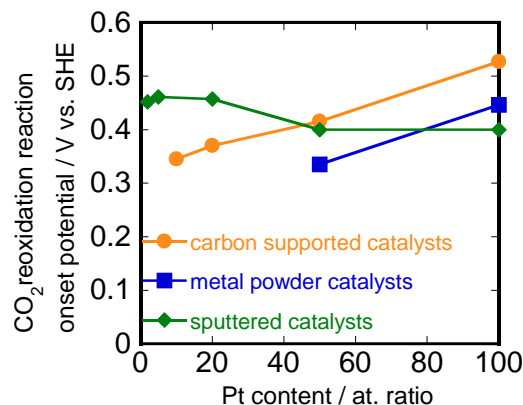


図9. CO₂還元体再酸化開始電位のPt-Ru電極のPt含有比依存.

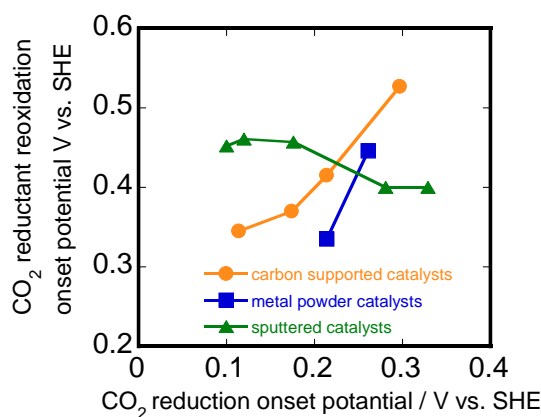


図10. CO₂還元のオンセット電位に対してCO₂還元体の再酸化オンセット電位. 図8と図9の結果よりプロット.

③-2. Pt/C と Pt-Ru/C における CO₂ 還元

A. DEMS 測定

MEA を装着した固体高分子形セルからの排出ガスを、ほぼ実時間で分析できる DEMS 装置 (Differential Electrochemical Mass Spectroscopy) を立ち上げた。参照極 (DHE) を有する MEA のカソード触媒に Pt-Ru/C を使用し、単セルを DEMS に直結した。単セルで CO₂ 還元の電気化学測定を行うと同時に、カソード排出ガスの定性と定量分析を DEMS で行った。結果の一例を図 11 に示す (温度 80°C)。図 (上) には、単セルのカソードに Pt-Ru/C (Pt:Ru=1:1 at. 比) を用いてフル加湿 CO₂ を供給した場合の CV を示す。

上述した結果と同様に、CO₂ の供給時にだけ 0.3→0.7 V vs DHE に酸化電流が観測され、これは 0.3→0.1 V vs DHE で見られる還元電流すなわち CO₂ 還元体の再酸化反応であると考えられる。このように、0.3→0.1 V vs DHE で CO₂ 還元が起こっていると考察してきた。図 11 (中下) に、CV とほぼ同時に測定した質量強度の電極電位依存性を示す。m/z=16 の場合、0.3→0.1 V vs DHE で還元電流が増加すると、その強度が増加している。m/z=16 はメタンに帰属されており、セル内で CO₂ 還元を生ずると同時にセル外にメタンが排出されることがはじめて直接的に観測された。また、m/z=29 はギ酸の生成を表している。(イオン源の出力を絞っているためギ酸の主ピークは m/z=29 に現れる。) 図より、メタンとともにギ酸も生成することが分かる。

図 11 で検出されたメタン量を還元電流に対するクーロン効率として、その電極電位依存性を図 12 に示す。これより、メタン生成は電極電位に依存することが分かり、電極電位 0.2 V vs DHE で、メタン生成効率の最大値が観測される。

次に、カソード触媒の Pt:Ru 比を変えて、同様な実験を行った。DEMS 測定結果から、0.06-0.25 V vs DHE における平均のクーロン効率を、生成物としてのメタンとギ酸に関して図 13 に示す。図より、Pt:Ru=1:1 でメタンの生成効率が最大値をとることが明らかになった。

B. DEMS と SEIRAS

1) Pt-Ru black 粉体触媒を用いた固体高分子形セルによる CO₂ 還元

担体としてカーボン粉体を使用しない Pt-Ru black 触媒 (Pt:Ru=1:1 atomic 比) を用いて膜電極接合体 (MEA) を作製した。MEA の対極には Pt/C を使用して、固体高分子形セルに組み込んで CO₂ 還元試験を行なった。ポテンシostat と質量分析装置を直結して測定した DEMS 結果を図 14 に示す。セル温度 60°C でフル加湿した水素ガスを対極に、作用極には同 Ar ガスないし CO₂ ガスを流通しながら、0.05~0.7 V vs. DHE の範囲で 10 mV/s で電位掃引した。

図 14 左は、Ar 雰囲気下のサイクリックボルタモグラムと質量分析の結果を示す。0.1 V vs. DHE より卑電位で還元電流が観測されるに伴って、m/z=2 の水素 (H₂) が検出され、加湿供給された水分が固体高分子電解質 (Nafion 117) 環境下で還元されたと考えられる。その一方で、m/z=16 の生成は認められない。図 14 右は、作用極に CO₂ を通気し

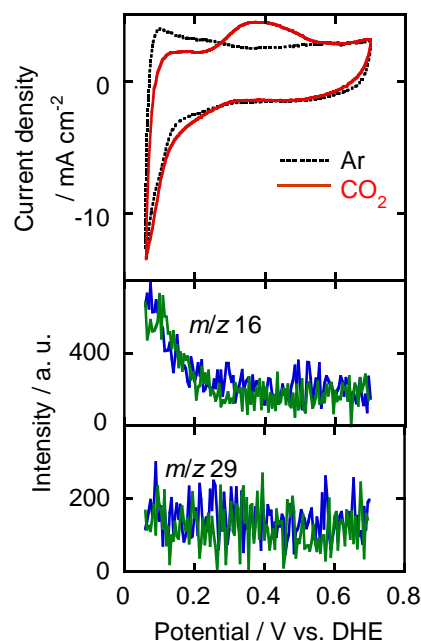


図 11. PEFC 中 Pt-Ru/C (Pt:Ru=1:1) で測定された CV とマススペクトル。電位走査速度: 10 mV/s. MEA 温度: 80°C, 加湿器温度: 80°C.

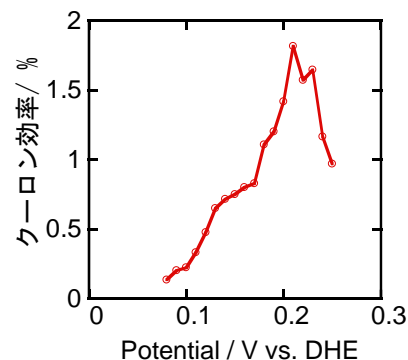


図 12. メタン生成クーロン効率の電位依存性。データは、図 4-3 の電流値とセル外で検出されるメタン量を使用した。

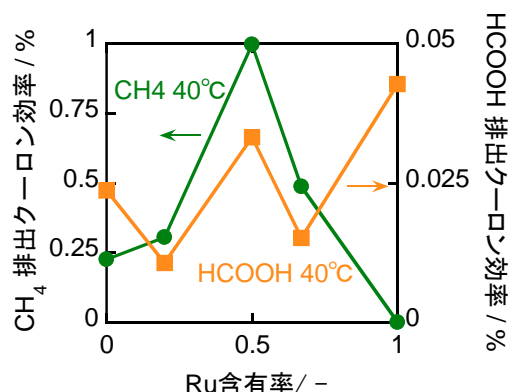


図 13. メタンとギ酸生成クーロン効率の電極触媒 Pt:Ru 比依存性、0.06-0.25 V vs DHE における平均のクーロン効率を使用。

て同じ操作を行った場合の結果である。ボルタモグラムの 0.3~0.5 V vs. DHE に観測される酸化電流は、CO₂還元体の再酸化電流と考えられ、CO₂還元が起こっていることの証拠である。図 14 右の質量検出強度を図 14 左のそれと比較すると、水素(m/z=2)発生が抑えられた上で、m/z=16 の生成を生じていることが分かる。m/z=16 はメタンと考えられることから、CO₂が還元されてメタンがセルから排出されている様子が伺い知れる。

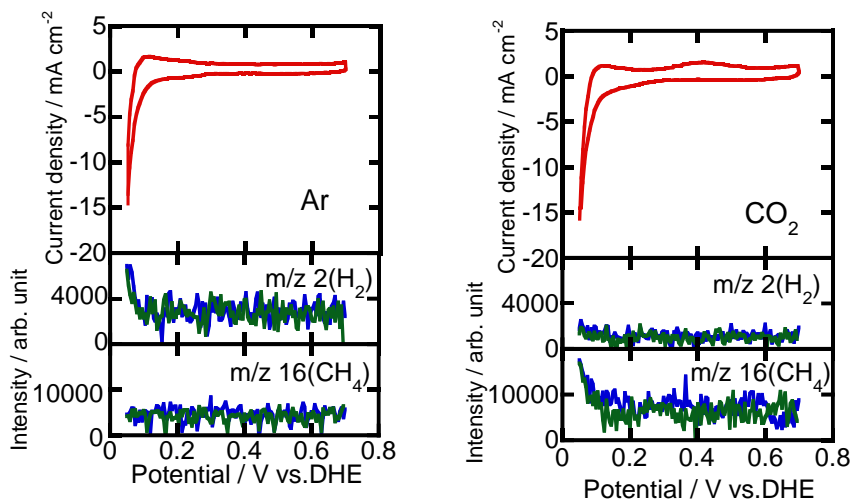


図 14. 左 : Pt-Ru black 触媒(Pt:Ru=1:1 at 比)を作用極に用いた固体高分子形セルでの Ar 雰囲気下の DEMS 結果. 右 : CO₂雰囲気下の DEMS 結果.

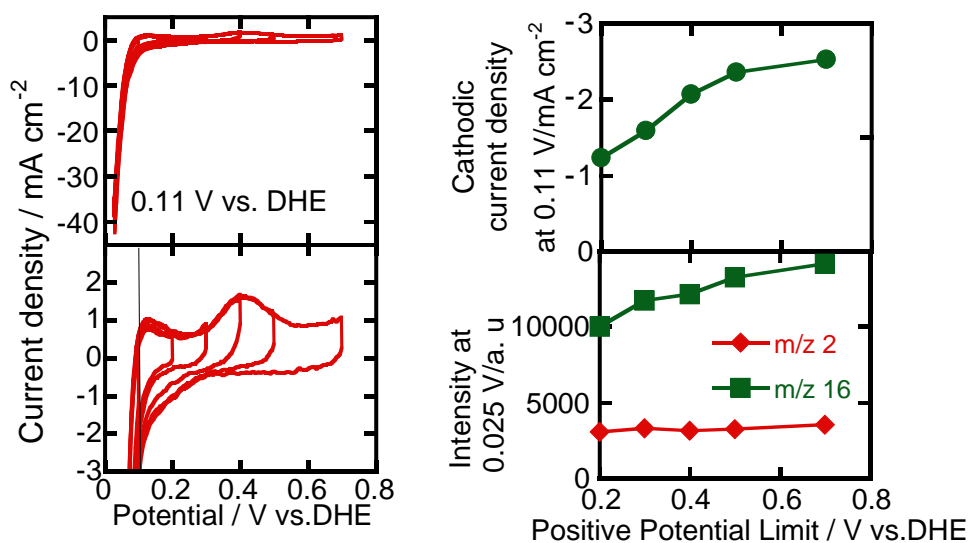


図 15. 左 : Pt-Ru black 触媒(Pt:Ru=1:1 at 比)を作用極に用いた固体高分子形セルの CO₂ 雰囲気下のサイクリックボルタモグラムの貴側折り返し電位依存. 右上 : 貴側折り返し電位に対する 0.11 V vs. DHE の還元電流. データは左図より得た. 右下 : 貴側折り返し電位に対する 0.25 V vs. DHE の m/z=2 および m/z=16 の強度.

図 15 左上に、0.025~0.7 V vs. DHE で測定した CO₂ 雰囲気下のサイクリックボルタモグラムを示す。この測定においては貴側折り返し電位を順に変えているが、その様子を分かりやすくするため、図 15 左下には図 15 左上の電流軸を拡大して示している。このボルタモグラムにおける 0.11 V vs. DHE の電流密度を、貴側折り返し電位に対しプロットして図 15 左上に示す。折り返し電位が貴電位にシフトするに伴って、還元電流密度が大きくなる。これは、ボルタモグラムの 0.3~0.5 V vs. DHE に観測される酸化反応の有無と連動している。すなわち、CO₂還元体が再酸化されて電極表面から脱離すると、次の電位掃引時に CO₂還元が起こりやすくなると考えられる。そこで同時に測定した DEMS データより、0.025 V vs. DHE で測定された m/z=2, 16 の強度を、同じく貴側折り返し電位に対して示したものが図 15 右下である。m/z=16 で表されるメタンは還元電流密度とともに増加しており、上の考察を支持する。他方、m/z=2 の水素に関しては、折り返し電位と無関係に一定値を示している。これより、CO₂ 雰囲気下では CO₂還元反応と H₂発生反応は異なるサイトで生じていると考えられる。

次いで、0.13 V vs. DHE(自然電位)から所定の還元電位に電位ステップした際の生成物である水素(m/z=2)とメタン(m/z=16)について、DEMS 測定を行った。図 16 に、同じ電極触媒を用いてステップさせた還元反応が起こる電位に対する水素とメタンのクーロン効率を示す。図より、0.06 V vs. DHE で定常的にセル外に排出される生成物の効率は最も大きくなる。

次に、その他の生成物について分析を行った。これまでの生成物分析に関する検討結果から、カルボン酸類の定性定量分析は、ガスクロないし質量分析よりもむしろ液体クロマトグラフィーが良好であることを見出している。そこで、上と同じ Pt-Ru black 触媒を有する固体高分子形セルを用いて、CO₂ を通気しながら所定の還元電位で 2 時間連続還元を行い、セルから排出されるガスを氷温で液体として捕集して、液クロ分析を行った。0.05 V vs. DHE で連続電解を行った際の捕集液を分析したクロマトグラフを図 17 に示す。図中には、ギ酸と酢酸を分析した際のデータを合わせて示す。図 17 から、Pt-Ru black を用いて CO₂還元を行うと、ギ酸と酢酸も生成することが分かり、メタン以外にもカルボン化合物が生成する。図 18 は、定電位電解を行った際の電解電位に対する酢酸生成の効率を表す。

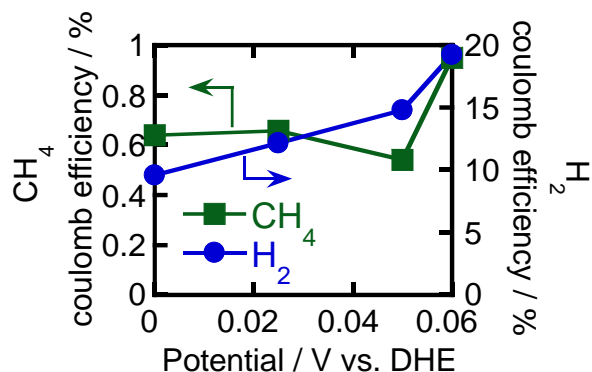


図 16. Pt-Ru black 触媒(Pt:Ru=1:1 at 比)を作用極とする単セルで CO₂ 雰囲気下、0.13 V vs. DHE から各電位にステップした際の H₂ および CH₄ 生成の効率。

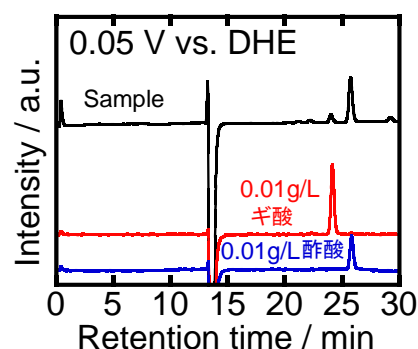


図 17. Pt-Ru black 触媒(Pt:Ru=1:1 at 比)を作用極とする単セルで 0.05 V vs. DHE で CO₂還元したセル排出物の液体クロマトグラフィー。

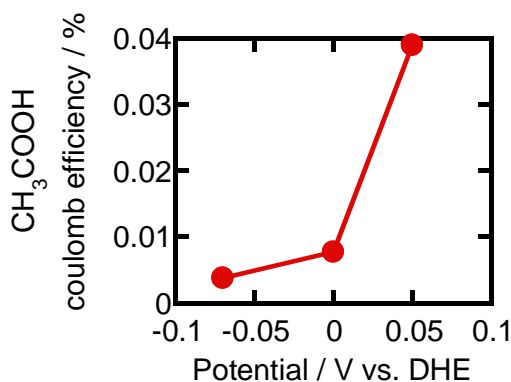


図 18. 定電位電解における電位と酢酸排出量の関係。0.05 V vs. DHE のプロットは図 17 の結果を用いた。

C. 計算化学：CO₂吸着に対するH₂OおよびH₂の影響

上の実験結果から、本研究に用いた電極は、Cu, Hgなどと異なり電極触媒作用を示すものである。このことは、反応種であるCO₂が一旦電極に吸着することを意味する。ここでは、Ptを例にとりCO₂がPtに吸着する条件を計算科学に基づいて調べる。前回までの研究から、CO₂はPt(110)に吸着しやすいが、Pt(111), Pt(100)には吸着しにくいことが分かった。そこで今回は、Pt(110)に焦点を絞り、CO₂とともに反応に関与すると想定されるH₂OおよびH₂の影響を調べる。

まず、密度汎関数法(B3LYP, 基底関数: Pt Lan12dz C,H,O 6-31+g**, プログラムパッケージ: Gaussian09)を用いて、Pt表面へのCO₂吸着に及ぼす水分の影響を調べた。図20に、CO₂一分子に対してH₂O分子数を0-4個として、Pt(110)への吸着エネルギーを計算した。その結果、H₂O分子が1個の場合だけ吸着の自由エネルギー(ΔG)が負の値となり、CO₂吸着が自発的に起こることが分かる。他の場合は、ΔG > 0となり吸着は生じ難いと考えられる。

次に、図21にCO₂の吸着においてH₂OとH₂の相互作用について調べた結果を示す。CO₂とH₂Oの場合、吸着の自由エネルギーは-10.02 kJ/molであり(図20のPtと構造が異なるため結果は同じでない)、またCO₂とH₂の場合もほぼ同じ値を取ることが分かる。しかし、CO₂とH₂OとH₂が共存する場合、吸着の自由エネルギーは-66.32kJ/molと、極めて安定な状態をとる。

このように、CO₂還元初期過程におけるCO₂吸着は、H₂Oが多量に存在する水溶液中では起こりづらく、適切なH₂Oが存在するMEAでは生じやすいものと思われる。また微量のH₂の存在も無視できないことが分かる。

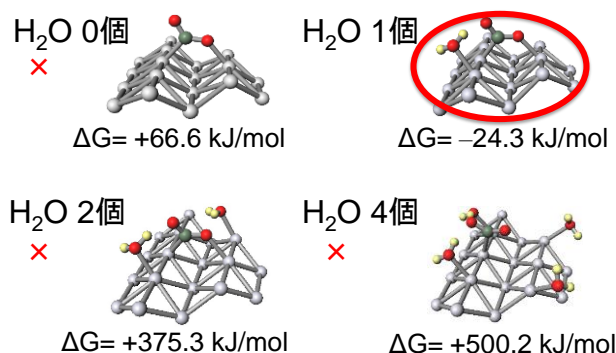


図20. 密度汎関数法にて計算したPt(110)上へのCO₂吸着における水分子数の影響。

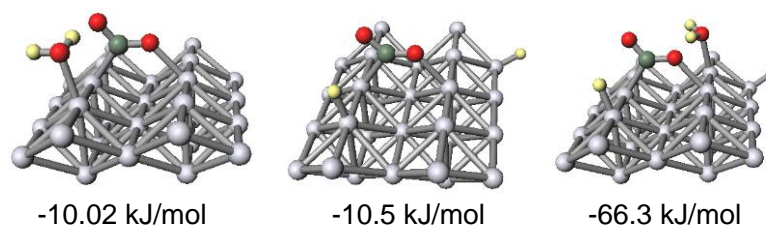


図21. 密度汎関数法にて計算したPt(110)上へのCO₂吸着に対するH₂OとH₂の相互作用。

③-3. MEA 運用条件による生成物の相違

A. セル運転条件の検討

図 22 にて、Pt-Ru/C (Pt:Ru=1:1 at. 比)を用いた単セル実験で、セル温度 80°Cのフル加湿条件下で測定した DEMS データを示す。これより 0.30 - 0.06 V vs DHE にて還元電流増加に伴うメタン生成物が検出されている。次に、同じセルを用いてセル温度 80°Cのまま加湿器温度を 50°Cに下げて低加湿環境にしたところ、図 23 に示される DEMS 結果を得た。CV において電流値が減少しており、かつ CV の形状からセル抵抗がやや大きくなっている様子が伺われる。また、図 23 の DEMS 結果から、メタンの排出が低減してギ酸の排出が優勢になることが分かる。

さらに、図 24 に示すように、セル温度と加湿器温度を 40°Cにしたところ、メタンとギ酸のセル外排出が認められた。CV 電流値は、図 22 と同程度に復帰しており、同様にセル抵抗も低減している様子が見て取れる。

このように、湿度と温度を変化させると生成物が変化する結果は、これまでになく新しい知見である。引き続き、定量分析も含めた形で詳細な分析（特にギ酸の定量）を行う予定である。

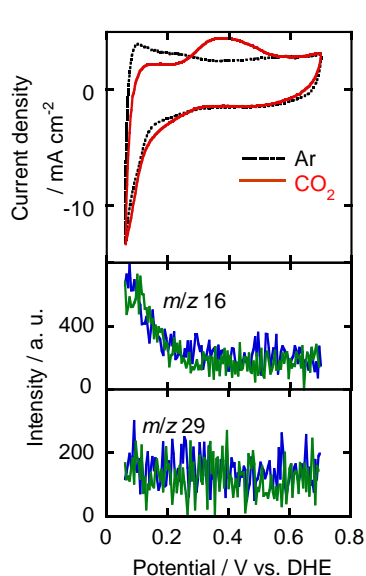


図 22. PEFC 中 Pt-Ru/C (Pt:Ru=1:1)で測定された CV とマスペクトル。電位走査速度: 10 mV/s. MEA 温度:80°C, 加湿器温度:80°C.

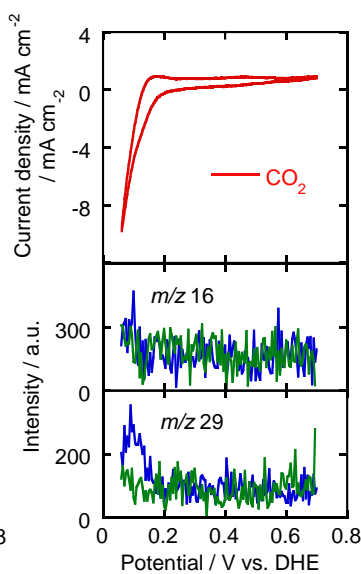


図 23. PEFC 中 Pt-Ru/C (Pt:Ru=1:1)で測定されたサイクリックボルタモグラムとマスペクトル。電位走査速度: 10 mV/s. セル温度:80°C,加湿器温度:50°C.

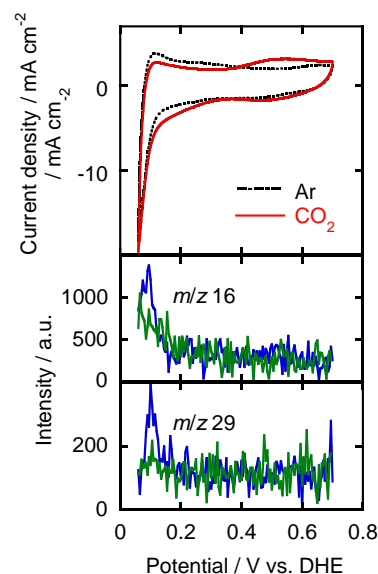


図 24. PEFC 中 Pt-Ru/C (Pt:Ru=1:1)で測定されたサイクリックボルタモグラムとマスペクトル。電位走査速度: 10 mV/s. セル温度:40°C, 加湿器温度:40°C.

C. H₂CO₂ 燃料電池発電特性

我々は初期の研究において、正極、負極共に白金担持カーボン(Pt/C)触媒を組み込んだ固体高分子形燃料電池(PEFC)による H₂-CO₂ 燃料電池としての発電特性を報告している。また本研究の成果として、CO₂還元極に単味触媒である Pt/C よりも合金触媒である白金ルテニウム担持カーボン(Pt_{0.5}Ru_{0.5}/C)の方が CO₂還元にも有利であることも見出している。これらのことから、H₂-CO₂燃料電池においても CO₂還元極に Pt/C を用いるよりも Pt-Ru/C を用いた方が発電特性に優れると考えられる。そこで、参照電極付きの PEFC 単セルを用いて、CO₂還元極である Pt-Ru/C の合金組成が、H₂-CO₂燃料電池としての発電特性に与える影響の調査を目的とした。

アノードに 45.7 wt% Pt/C, カソードに 45.7 wt% Pt/C, 42.5 wt% Pt_{0.8}Ru_{0.2}/C, 49.5 wt% Pt_{0.5}Ru_{0.5}/C, 55.8 wt% Pt_{0.33}Ru_{0.67}/C, 28.0 wt% Ru/C をそれぞれ用いた膜電極接合体(MEA)を PEFC にそれぞれ組み込み単セルとした。次にカソード触媒の CO₂還元能を調査するため、単セルの対極に H₂, 作用極に Ar と CO₂ をそれぞれ供給し、サイクリックボルタモグラム(CV)をそれぞれ測定した。単セルの発電試験はセル温度を 80°C に設定し、アノード、カソードにそれぞれフル加湿した H₂, CO₂ を供給し、OCV

から 0.01 V 付近に達するまで 1 min ごとに 2.2 mA cm⁻² ずつ負荷電流を増加させて実施した。

図 28 にアノード、カソードにフル加湿 H₂、CO₂ をそれぞれ供給した単セルの電流密度-電圧特性および電流密度-出力密度特性曲線を示す。この曲線から、発電特性には明らかに合金中の Ru 比依存性が存在することが明らかである。Pt-Ru/C 触媒は、単体触媒である Pt/C よりも高い出力密度を有する。

図 29 に、合金中の Ru 比依存性の知見をより深めるため、CV から算出した CO₂ 還元の上セット電位と図 28 から算出した出力密度の最大値 P_{max} をプロットしたグラフを示す。合金中の Ru 量が増加すると、オンセット電位は卑電位にシフトし、P_{max} は高くなる。Ru/C のオンセット電位は、CV の電気二重層領域が大きく、正確に算出できなかったためプロットしていない。オンセット電位の卑側へのシフトは反応中間体 CO の吸着エネルギーの低減を示唆しており、CO₂ 還元により有利な触媒であることを示す。P_{max} の増加は CO₂ 還元量に依存している。

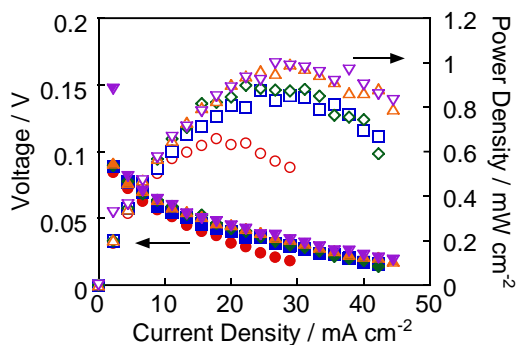


図 28. カソードに Pt:Ru 組成を変えた Pt-Ru/C を用いた H₂-CO₂ 燃料電池の I-V および I-P 特性. Pt:Ru 組成(原子比) : 1:0(○), 0.8:0.2(□), 0.5:0.5(◇), 0.33:0.67(△), 0:1(▽).

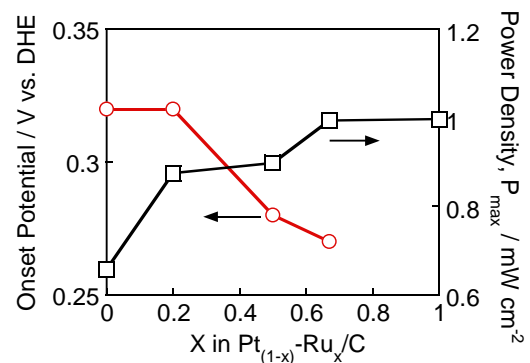


図 29. カソードに Pt:Ru 組成を変えた Pt-Ru/C を用いた H₂-CO₂ 燃料電池のオンセット電位と出力密度. オンセット電位(○), 最大出力密度(□).

④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

このセル運転からの新しいアプローチは、低過電圧で CO₂ 還元を生ずる際のデメリットである電極に強吸着した反応中間体を容易に取り出せる可能性を示している。このセル運転方式の開発により、低過電圧で高効率な CO₂ 還元生成物の取り出しに結実する技術ができるものとする。

§ 6. 成果発表等

(1)原著論文発表 【国内(和文)誌 3件、国際(欧文)誌 8件】

1. 佐藤和生, 鴉田昂, 佐藤雅利, 白仁田沙代子, 梅田実, 「H₂-CO₂ 固体高分子形燃料電池における発電特性: Pt/C カソード性能」*燃料電池*, **12**,(2), 99-105 (2012).
2. Sayoko Shironita, Ko Karasuda, Masatoshi Sato, Minoru Umeda, “Feasibility investigation of methanol generation by CO₂ reduction using Pt/C-based membrane electrode assembly for a reversible fuel cell”, *Journal of Power Sources*, **228**, 68-74, (2013).
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.097
3. Sayoko Shironita, Ko Karasuda, Kazutaka Sato, Minoru Umeda, “Methanol generation by CO₂ reduction at a Pt-Ru/C electrocatalyst using a membrane electrode assembly”, *Journal of Power Sources*, **240**, 404-410(2013)
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.034
4. 山下 慶倫, 板屋 隼人, 白仁田沙代子, 梅田 実「Pt 電極を用いた酸性水溶液中における CO₂ 還元挙動の電気化学測定」*燃料電池*, **13** (2), 92-100 (2013).
5. Minoru Umeda, Masatoshi Sato, Takahiro Maruta, Sayoko Shironita, “Is power generation possible by feeding carbon dioxide as reducing agent to polymer electrolyte fuel cell?”, *Journal of Applied Physics*, **114**, 174908 (2013).
DOI: 10.1063/1.4829030
6. Sayoko Shironita, Kazutaka Sato, Kazuma Yoshitake, and Minoru Umeda, “Pt-Ru/C anode performance of polymer electrolyte fuel cell under carbon dioxide atmosphere”, *Electrochimica Acta*, **206**, 254-258 (2016).
DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.122
7. Sayoko Shironita, Kazutaka Sato, Minoru Umeda, “Mass Spectrometry Study of CO₂ Electroreduction at Membrane Electrode Assembly Incorporating Pt-Ru/C”, *Electrocatalysis* (2017).
DOI: 10.1007/s12678-017-0413-7
8. Hiroto Furukawa, Shofu Matsuda, Shoji Tanaka, Sayoko Shironita, Minoru Umeda “CO₂ electroreduction characteristics of Pt-Ru/C powder and Pt-Ru sputtered electrodes under acidic condition”, *Applied Surface Science*, 434, 681-686 (2018).
DOI:10.1016/j.apsusc.2017.10.219
9. Siyuan Jia, Shofu Matsuda, Shigehisa Tamura, Sayoko Shironita, Minoru Umeda, “Study of CO₂ reduction at Pt-Ru electrocatalyst in polymer electrolyte cell by differential electrochemical mass spectrometry and liquid chromatography”, *Electrochimica Acta*, **261**, 340-345 (2018).
DOI: 10.1016/j.electacta.2017.12.153
10. 古川滉人, 松田翔風, 梅田 実「酸性水溶液中での種々の Pt-Ru 電極触媒における CO₂ 還元特性評価」, *燃料電池* vol.17, No.3, 77-82 (2018)
11. Yoshitsugu Sone, Kazutaka Sato, Omar Samuel Mendoza-Hernandez, Sayoko Shironita, Asuka Shima, Minoru Umeda, “Electrochemical reactor based on a polymer electrolyte fuel cell for the reduction reaction of CO₂”, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **10**, 014701 (2018).
DOI: 10.1063/1.4996792

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 白仁田沙代子, 梅田 実「膜電極接合体を用いた白金基電極触媒上での CO₂ ガス還元」*スマートプロセス学会誌*, Vol.2, No.6, p.304-309 (2013).
2. 梅田 実「燃料電池を使って CO₂ を除去する」*ISAS ニュース*, 402 号 p.1-3 (2014).
3. 梅田 実, 内田 希, 白仁田沙代子, 第1章, 第3節 膜電極接合体を用いる二酸化炭素の電気化学的固定 in 「二酸化炭素を用いた化学品製造技術」 S & T出版 p.23-37 (2016).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 6件、国際会議 2件)

1. 梅田 実(長岡技術科学大学), 「宇宙用電気化学エネルギー変換デバイス - 二次電池運用と燃料電池」, JAXA「宇宙機応用工学研究系セミナー(国際会議)」, JAXA 宇宙科学研究所(神奈川県・相模原市) 6.26 (2014).
2. 梅田 実(長岡技術科学大学)「燃料電池を用いる二酸化炭素の電気化学的還元」, 堺化学工業 中央研究所セミナー, 堺化学工業 中央研究所(大阪府・堺市) 11.26 (2014).

3. 梅田 実(長岡技術科学大学)「固体高分子形燃料電池を用いる二酸化炭素の電気化学的還元」学際科学フロンティア研究所 FRIS, 公益社団法人電気化学会東北支部, 第75回インフォーマル・セミナー, 東北大学学際科学フロンティア研究所 (宮城県・仙台市) 1.19 (2015).
4. 梅田 実, DEMS を用いた CO₂還元電極反応: Differential Electrochemical Mass Spectroscopy, 日本電子第 37 回 MS ユーザーズミーティング (東京), 東京大学浅野キャンパス, 2015 年 11 月 27 日.
5. 白仁田沙代子, DEMS を用いた CO₂還元電極反応: Differential Electrochemical Mass Spectroscopy, 日本電子第 36 回 MS ユーザーズミーティング (大阪), 千里ライフサイエンスセンター, 2015 年 12 月 2 日.
6. Minoru Umeda, “Feasibility electrochemical studies for a manned Mars exploration” (有人火星探査に向けた電気化学の応用), 学会名, JAXA「宇宙機応用工学研究系セミナー(国際会議)」, JAXA 相模原キャンパス 宇宙科学研究所, 2016 年 3 月 16 日.
7. 梅田 実, 燃料電池セルを用いる CO₂固定化研究とその将来展開, 第 7 3 回マテリアルズ・テラリング研究会, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2016 年 4 月 23 日.
8. 梅田 実, 有人火星探査に電池で挑む, 長岡技術科学大学公開講座, さいわいプラザ, 2016 年 9 月 3 日.

② 口頭発表 (国内会議 31 件、国際会議 4 件)

1. 吉竹 一真(長岡技術科学大学), 鴉田 昂, 白仁田 沙代子, 曾根 理嗣, 梅田 実, 「膜電極接合体を用いた二酸化炭素電解還元における単セル運転条件の検討」, 電気化学会第80回大会, 東北大学(宮城県・仙台市), 3.31 (2013).
2. 白仁田 沙代子(長岡技術科学大学), 鴉田 昂, 佐藤 雅利, 梅田 実, 「固体高分子形燃料電池における Pt-Ru/C カソード上の CO₂還元性能」, 電気化学会第80回大会, 東北大学 (宮城県・仙台市), 3.31 (2013).
3. 梅田 実 (長岡技術科学大学), 板屋 隼人, 山下 慶倫 , 白仁田 沙代子, 「PEFC 単セル中および水溶液中の Pt 電極上での CO₂還元の電気化学挙動」, 電気化学会第80回大会, 東北大学 (宮城県・仙台市), 3.31 (2013).
4. Kazutaka Sato (Nagaoka University of Technology), Ko Karasuda, Sayoko Shironita, Minoru Umeda, “Reduction Reaction of Carbon Dioxide at Pt-Ru/C Cathode of Membrane Electrode Assembly”, The 2nd International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN2013) Nagaoka University of Technology (Nagaoka, Japan), 6. 22 (2013).
5. 底 夢怡(長岡技術科学大学), 石塚 眞治, 吉竹 一真, 佐藤 和生, 高橋 勇太, 白仁田 沙代子, 梅田 実「COに暴露したPt/CおよびPtフラグ電極のX線光電子分光法による観察」, 電気化学秋季大会, 東京工業大学 (東京都・目黒区), 9.27 (2013).
6. 高橋 勇太(長岡技術科学大学), 板屋 隼人, 白仁田 沙代子, 梅田 実「多孔質マイクロ電極に充填したPt/C粉末触媒のCO₂還元挙動」, 電気化学秋季大会, 東京工業大学 (東京都・目黒区), 9.28 (2013).
7. 吉竹 一真(長岡技術科学大学), 佐藤 和生, 白仁田 沙代子, 曾根 理嗣, 梅田 実「膜電極接合体を用いた二酸化炭素電解還元条件の検討」, 電気化学秋季大会, 東京工業大学 (東京都・目黒区), 9.28 (2013).
8. 佐藤 和生(長岡技術科学大学), 吉竹 一真, 白仁田 沙代子, 梅田 実, 「PEFC アノードにおける二酸化炭素雰囲気下の電気化学特性」第54回電池討論会, 大阪国際会議場 (大阪府・大阪市), 10.7 (2013).
9. 曾根 理嗣(JAXA), 吉竹 一真, 佐藤 和生, 白仁田 沙代子, 島 明日香, 桜井 誠人, 梅田 実, 「燃料電池応用による炭酸ガスの水素還元手法の検討」第54回電池討論会, 大阪国際会議場 (大阪府・大阪市), 10.7 (2013).
10. 曾根 理嗣(JAXA), 吉竹 一真, 白仁田 沙代子, 島 明日香, 桜井 誠人, 梅田 実, 「炭酸ガスエネルギー変換の可能性」第 57 回宇宙科学技術連合講演会, 米子コンベンション センター (鳥取県・米子市), 10.10 (2013).
11. 北川 貴大(長岡技術科学大学), 内田 希, 白仁田 沙代子, 梅田 実「白金触媒上における二酸化炭素還元の分子軌道法を用いた研究」日本コンピュータ化学会 2013 秋季年会, 九州大学 (福岡県・福岡市), 10.19 (2013).
12. 底 夢怡(長岡技術科学大学), 石塚 眞治, 吉竹 一真, 佐藤 和生, 高橋 勇太, 白仁田 沙代子, 梅田 実「X線光電子分光法を用いたCO暴露Pt/CおよびPtフラグ電極表面の観察」平成25年度日本化学会関東支部新潟地域研究発表会, 長岡技術科学大学 (新潟県・長岡市), 11.16 (2013).

13. 吉竹 一真(長岡技術科学大学), 佐藤 和生, 白仁田 沙代子, 梅田 実「膜電極接合体を用いた二酸化炭素電解還元条件の検討」平成25年度日本化学会関東支部新潟地域研究発表会, 長岡技術科学大学 (新潟県・長岡市), 11.16 (2013).
14. 佐藤 和生(長岡技術科学大学), 吉竹 一真, 白仁田 沙代子, 梅田 実「膜電極接合体を用いた二酸化炭素電解還元条件の検討」長岡技術科学大学第5回メタン高度利用技術シンポジウム, まちなかキャンパス長岡 (新潟県・長岡市), 12.2 (2013).
15. 佐藤 和生(長岡技術科学大学), 石塚 眞治, 白仁田 沙代子, 梅田 実「FT-IR による Pt 表面の吸着物および電解生成物の ex situ 観察」電気化学会第81回大会, 関西大学 (大阪府・大阪市), 3.29 (2014).
16. 曾根 理嗣(JAXA), 吉竹 一真, 佐藤 和生, 白仁田 沙代子, 島 明日香, 桜井 誠人, 梅田 実「固体高分子形燃料電池の応用による二酸化炭素の水素還元」電気化学会第81回大会, 関西大学 (大阪府・大阪市), 3.29 (2014).
17. 佐藤和生(長岡技術科学大学), 吉竹 一真, 白仁田 沙代子, 曾根 理嗣, 梅田 実, 「Pt-Ru/C アノードにおける二酸化炭素雰囲気下の PEFC 特性」2014 年電気化学秋季大会, 北海道大学 (北海道・札幌市), 9.27 (2014).
18. 曾根理嗣(JAXA), 吉竹一真, 佐藤和生, 白仁田沙代子, 島 明日香, 桜井誠人, 梅田 実, 「航空宇宙用燃料電池の新しい展開」第21回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀 (東京都・江戸川区) 5.30 (2014).
19. 曾根 理嗣(JAXA), 佐藤 和生, 山下 慶倫, 白仁田 沙代子, 島 明日香, 桜井 誠人, 梅田 実, 「燃料電池をリアクターとして用いる炭酸ガス固定化手法の研究」第55回電池討論会, 国立京都国際会館 (京都府・京都市), 11.19 (2014).
20. 佐藤 和生(長岡技術科学大学), 山下 慶倫, 賈 思遠, 白仁田 沙代子, 曾根 理嗣, 梅田 実, 「膜電極接合体を用いた H₂-CO₂ 燃料電池におけるカソード反応中間体」第55回電池討論会, 国立京都国際会館 (京都府・京都市), 11.19 (2014).
21. 山下慶倫(長岡技術科学大学), 佐藤和生, 白仁田沙代子, 曾根理嗣, 梅田 実, 「固体高分子形燃料電池を用いた CO₂還元体の DEMS 測定」, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学 (神奈川県・横浜市), 3.15 (2015).
22. 底夢怡(長岡技術科学大学), 白仁田沙代子, 伊藤 隆, 梅田 実, 「ラマン分光測定による Pt 電極上の CO₂還元体の検出」, 電気化学会第 82 回大会, 横浜国立大学 (神奈川県・横浜市), 3.17 (2015).
23. 曾根理嗣(JAXA), 佐藤和生, 山下慶倫, 白仁田沙代子, 島 明日香, 桜井誠人, 梅田 実, 「膜電極接合体を用いた炭酸ガス/水素による燃料電池反応」日本化学会第95春季年会, 日本大学船橋キャンパス (千葉県・船橋市), 3.26 (2015).
24. 田村 茂久, 賈 思遠, 佐藤 和生, 白仁田 沙代子, 梅田 実, 「固体高分子形燃料電池を用いた CO₂還元における Pt-Ru/C 触媒の DEMS 評価」, 2015 年電気化学秋季大会, 埼玉工業大学, 9.11 (2015).
25. Sayoko Shironita, Kazutaka Sato, Minoru Umeda (Nagaoka University of Technology), “Pt-Ru/C Anode Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cell under Carbon Dioxide Atmosphere”, 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Taipei International Convention Center (Taipei, Taiwan) 10.4-9 (2015).
26. 白仁田沙代子, 賈思遠, 佐藤和生, 梅田実, “Differential Electrochemical Mass Spectroscopy 法による Pt 系電極触媒上での CO₂還元反応の検討」, 第 116 回触媒討論会, 三重大学, 9.16 (2015).
27. 賈思遠, 田村茂久, 白仁田沙代子, 梅田実, 「固体高分子形燃料電池を用いた CO₂還元における Pt-Ru/Black 触媒の DEMS 評価」, 第 56 回電池討論会, 愛知県産業労働センターウインクあいち, 11.12 (2015).
28. 高田晴旭, 白仁田沙代子, 梅田実, 「各種貴金属電極を用いた二酸化炭素飽和水溶液中の電気化学測定」, 2016 年電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 3.29 (2016).
29. 白仁田沙代子, 佐藤和生, 賈思遠, 梅田実, 「Pt/C および Pt-Ru/C を用いた MEA における CO₂還元の DEMS 測定」, 2016 年電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 3.31 (2016).
30. Sayoko Shironita, Kazutaka Sato, Minoru Umeda, “Mass Spectroscopy Study of CO₂ Electroreduction at Membrane Electrode Assembly Incorporating Pt/C and Pt-Ru/C”, ECAT 2016, Kanagawa, Japan, 9.14(2016).
31. 高田晴旭, 白仁田沙代子, 田中正治, 梅田実, Pt-Ru を用いた酸性溶媒中での CO₂還元, 2016 電気化学会北陸支部秋季大会, 富山大学, 9.15 (2016).
32. 賈 思遠, 田村 茂久, 白仁田 沙代子, 梅田 実, Pt-Ru black 触媒を用いた固体高分子形セルにおける CO₂還元の生成物評価, 電気化学会第 84 回大会, 首都大学東京, 3.25 (2017).
33. 古川 滉人, 高田 晴旭, 白仁田 沙代子, 田中 正治, 梅田 実, Pt-Ru 粉体およびスパッタ電極を用い

- た CO₂ 還元 of 酸性水溶液中での電気化学測定, 電気化学会第 84 回大会, 首都大学東京, 3.25 (2017).
34. Hiroto Furukawa, Shoji Tanaka, Shofu Matsuda, Sayoko Shironita, Minoru Umeda, “CO₂ electro-reduction characteristics at Pt-Ru powder and sputter electrodes in acidic condition”, 2nd International Conference on Applied Surface Science (ICASS), Furama Hotel, Dalian, China, 6.12-6.15 (2017).
35. 新妻祐希, 佐藤和生, 松田翔風, 白仁田沙代子, 梅田 実, 「Pt-Ru/C 組成比の H₂-CO₂ 固体高分子形燃料電池発電特性に与える影響」電気化学会第 85 回大会, 東京理科大学, 3.9 (2018).

③ ポスター発表 (国内会議 13 件、国際会議 5 件)

1. 山下 慶倫 (長岡技術科学大学), 板屋 隼人, 佐藤 和生, 白仁田 沙代子, 梅田 実 「Pt 電極を用いた水溶液中における CO₂ 還元挙動の電気化学測定」第 20 回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀 (東京都・江戸川区), 5.28 (2013).
2. Kazutaka Sato (Nagaoka University of Technology), Ko Karasuda, Sayoko Shironita, Minoru Umeda, “Reduction Reaction of Carbon Dioxide at Pt-Ru/C Cathode of Membrane Electrode Assembly”, The 2nd International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN2013), Nagaoka University of Technology (Nagaoka, Japan) 6.22 (2013).
3. 曾根 理嗣 (JAXA), 吉竹 一真, 佐藤 和生, 白仁田 沙代子, 島 明日香, 桜井 誠人, 梅田 実 「燃料電池をリアクターとした炭酸ガス還元手法の研究」第 14 回 宇宙科学シンポジウム, JAXA 宇宙科学研究所 (神奈川県・相模原市) 1.9 (2014).
4. 底夢怡 (長岡技術科学大学), 石塚眞治, 白仁田沙代子, 梅田実, 「X 線光電子分光法による電気化学的清浄化した Pt 箔および Pt/C の観察」第 21 回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀 (東京都・江戸川区), 5.29 (2014).
5. 向剛志 (長岡技術科学大学), 北川貴大, 内田希, 白仁田沙代子, 梅田実, 「白金触媒上における二酸化炭素還元の分子軌道法を用いた研究」, 日本コンピュータ化学会 2014 春季年会, 東京工業大学 (東京都・目黒区), 5.30 (2014).
6. Yoshinori Yamashita, Kazutaka Sato, Sayoko Shironita, Minoru Umeda, (Nagaoka University of Technology) “Carbon Dioxide Reactivity at Pt-based Anode Catalyst of Polymer Electrolyte Fuel Cell”, ISE 65th Annual Meeting, EPFL, (Lausanne, Switzerland), 9.1 (2014).
7. 賈思遠, 佐藤和生, 白仁田沙代子, 梅田 実 「PEFC アノードの二酸化炭素環境下での電気化学的挙動」, 第 22 回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀, 5.28 (2015).
8. 向剛志, 北川貴大, 内田希, 白仁田沙代子, 梅田実 「白金触媒上における 二酸化炭素還元の分子軌道法を用いた研究」, 日本コンピュータ化学会 2015 春季年会, 東京工業大学, 5.28 (2015).
9. 古川 滉人, 高田 晴旭, 白仁田 沙代子, 田中 正治, 梅田 実, 各種金属電極を用いた酸性溶液中の CO₂ 還元に関する電気化学測定, 第 23 回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀, 5.16 (2016)
10. 向剛志, 桜田誠志朗, 梅田実, 内田希, 白金触媒による二酸化炭素還元の計算機化学を用いた研究, 日本コンピュータ化学会 2016 春季年会, 東京工業大学, 5.26 (2016).
11. Yoshitsugu Sone, Kazutaka Sato, Omar S. Mendoza-Hernandez, Sayoko Shironita, Asuka Shima, Minoru Umeda, “Electrochemical Reduction of CO₂ at CO₂-H₂ Fuel Cell Cathode”, 67th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, Hague, Netherlands, 8 22 (2016).
12. Hiroto Furukawa, Haruki Takada, Shoji Tanaka, Sayoko Shironita, Minoru Umeda, “Redox Properties of CO₂ at Pt-based Electrodes in H₂SO₄ Solution”, 67th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, Hague, Netherlands, 8 22 (2016).
13. 桜田誠志朗, 内田希, 「白金触媒による二酸化炭素還元の分子軌道法を用いた研究」, 日本コンピュータ化学会 2016 秋季年会, 島根大学, 10.22 (2016).
14. 古川 滉人, 高田 晴旭, 田中 正治, 白仁田 沙代子, 梅田 実, 「Pt-Ru 粉体およびスパッタ電極の酸性水溶液中での CO₂ 還元の電気化学測定」, 第 24 回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀, 5.25 (2017).
15. 佐藤 和生, 新妻 祐希, 白仁田 沙代子, 梅田 実, 「H₂-CO₂ 固体高分子形燃料電池における発電特性のカソード Pt-Ru/C 組成比依存」, 第 24 回燃料電池シンポジウム, タワーホール船堀, 5.25 (2017).
16. Siyuan Jia, Shigehisa Tamura, Sayoko Shironita, Minoru Umeda, “Differential electrochemical mass spectroscopy study of CO₂ reduction at Pt-Ru electrocatalyst in polymer electrolyte cell”, 2nd International Conference on Applied Surface Science (ICASS), Furama Hotel, Dalian, China, 6.12-6.15 (2017).
17. 桜田誠志朗, 梅田実, 内田希 「白金触媒による二酸化炭素還元の計算機化学を用いた研究」日本コンピュータ化学会 2017 年春季年会, 東京工業大学 6.8 (2017).

18. 桜田 誠志朗; 梅田 実; 内田 希, 「白金触媒による二酸化炭素還元 of 計算機化学を用いた研究」, 日本コンピュータ化学会 2017 秋季年会, くまもと県民交流館パレア 10.21 (2017).

(4)知財出願

① 国内出願 (2 件)

1. 「固体高分子形発電方法およびシステム」曾根 理嗣, 桜井 誠人, 島 明日香, 梅田 実, 中別府 哲也, 篠崎 良太, 木下 暢, 出願日 2013 年 9 月 12 日, 特願 2013-189617, 日本.
2. 固体高分子形電解方法およびシステム」曾根 理嗣, 桜井 誠人, 島 明日香, 梅田 実, 中別府 哲也, 篠崎 良太, 木下 暢, 出願日 2013 年 9 月 12 日, 特願 2013-189618, 日本.

② 海外出願

該当ナシ

③ その他の知的財産権

(他に記載すべき知的財産権があれば記入してください。(実用新案 意匠 プログラム著作権 等))

該当ナシ

(5)受賞・報道等

① 受賞

1. 山下 慶倫, 優秀ポスター賞, 2013 年 5 月 28 日, 「Pt 電極を用いた水溶液中における CO₂還元挙動の電気化学測定」, 第20回燃料電池シンポジウム (燃料電池開発情報センター主催)
2. 古川 滉人, 優秀ポスター賞, 2017 年 5 月 25 日, 「Pt-Ru 粉体およびスパッタ電極の酸性水溶液中での CO₂ 還元の電気化学測定」第24回燃料電池シンポジウム (燃料電池開発情報センター主催)

② マスコミ(新聞・TV等)報道

該当ナシ

③ その他

該当ナシ

(6)成果展開事例

① 実用化に向けての展開

- ・ 本研究で得られた電極上吸着物の脱離技術について、民間企業1社(守秘義務有り)と共同研究検討中。
- ・ 本研究を元にした CO₂ 還元を応用する宇宙空間での空気再生技術について、民間企業1社(守秘義務有り)と共同研究検討中。

② 社会還元的な展開活動

- ・ 梅田 実, 大気中の CO₂を資源化する～CO₂還元 of 新たな取組み～, JASIS ブース内セミナー, 2016 年 9 月 9 日

§ 7. 研究期間中の活動

(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2013年1月16日	二酸化炭素電解還元シンポジウム(学内公開)	長岡技術科学大学	23人	産総研 主任研究員 澤口隆博氏より Au 単結晶表面への吸着イオン・分子の STM 観察研究について講演頂いた。
2013年12月10日	二酸化炭素電解還元シンポジウム(学内公開)	長岡技術科学大学	24人	東北大学 伊藤 隆 准教授より「ラマン分光を用いた燃料電池および二次電池の研究」について講演頂いた。
2016年12月8日	機器分析シンポジウム(学内公開)	長岡技術科学大学	52人	北海道大学 名誉教授 大澤雅俊氏より「SEIRAS を用いる電極反応解析」について講演頂いた。