金属フタロシアニン修飾ガス拡散電極を用いた 二酸化炭素と亜硝酸イオン同時還元法による尿素生成

柴田 正実*, 吉田 浩二, 古屋 長一

Urea Formation on Simultaneous Reduction of CO₂ and Nitrite Ions at Gas-diffusion Electrodes Modified with Metal Phthalocyanines

Masami SHIBATA*, Kohji YOSHIDA and Nagakazu FURUYA

Received April 11, 1997; Accepted June 18, 1997

1 緒言

エネルギー大量消費により急増している CO₂ と窒素酸化物は、地球温暖化と酸性雨の要因とされ、これらの除去および低減が望まれている。CO₂ と窒素酸化物の発生源は同一であることが多いので、これらを同時に除去し、かつ有効に活用することは意義深い。

金属 Zn 触媒を担持したガス拡散電極を用いて、CO₂ と亜硝酸イオンを同時に還元した結果、C-N 結合を持つ尿素の合成に成功した¹⁾。電解還元で生成する CO 前駆体とアンモニア前駆体が金属 Zn 触媒上で反応し、尿素を生成するものと考えた¹⁾。これに従うとすれば、CO₂ 電解還元で CO 生成能が高く、かつ亜硝酸イオンの電解還元でアンモニア生成能が高いほど、尿素生成能が高いと予測できる。

ガス拡散電極に担持した金属フタロシアニン（以後 Pc と略記する）は CO₂ 電解還元に対して良好な触媒能を示す²⁾。CO 生成電流効率が大きい Pc の中心金属として、Ni, Co 等がある²⁾。その生成電流効率はほぼ 100% であり²⁾、高い尿素生成電流効率が期待できる。金属 Zn 触媒では CO 生成電流効率が最大 60% である³⁾のに対し、Zn を中心金属とした Pc 触媒では 15% である²⁾。Zn-Pc 触媒では金属 Zn 触媒ほど尿素生成電流効率は高くないと予測される。

本報では、Ni-および Zn-Pc 触媒で修飾したガス拡散電極を用い、CO₂ と亜硝酸イオンを同時に還元した時に尿素が生成するかどうか、さらにその生成電流効率の大きさを明らかにすることを目的とした。

2 実験方法

既報³⁾の方法で、直径 40mm、見かけの反応面積 12.6cm² のガス拡散電極を作製した。濃硫酸に溶解した Ni-Pc, Zn-Pc をガス拡散電極の反応層上に 0.036mol 量

塗布した。常温で水蒸気をこれに導入し、反応層中で Pc を再結晶して触媒とした²⁾。電極を純水で十分に洗浄して硫酸を除去し、乾燥後、作用極とした。対極には 0.56gcm⁻² の白金触媒を担持したガス拡散電極を用い、電解時には水素で復極した。また参照電極には SCE を用い、すべての電極電位を本報では SHE に換算して記した。

既報³⁾で示したと同様の電解槽を用いた。カソードとアノードの極間は 5mm であり、隔膜は使用しなかった。0.2 mol dm⁻³ (以後 M と記述する) KHCO₃ 水溶液を電解液とした。カソード気室には CO₂ ガスを定流量となるようにマスフローコントローラで流し、反応後のガス流量は石鹼膜流量計で測定した。電解液中には 0.02M 亜硝酸カリウムを加え、定電流電解を行った。反応温度 10°C とした。亜硝酸イオンのみの還元を行った場合には、カソード気室には CO₂ の代わりにアルゴンガスを導入した。

ガス組成はガスクロマトグラフで定量した。電解 4 分後の電解液中の生成物を液体クロマトグラフで定量した。なおインドフェノール青法を用い、吸光度法でアンモニアを定量した。また尿素をウレアーゼで定量的にアンモニアに変換した後、上述の方法で定量した。

3 結果および考察

Ni-および Zn-Pc 触媒で修飾したガス拡散電極を用い、CO₂ を還元した。Ni-Pc 触媒において、CO 生成電流効率は電位 -1.0 ~ -2.0V で 90 ~ 100% であり、ギ酸は -0.5 ~ -2.5V の範囲では生成しなかった。これに対し、Zn-Pc 触媒では、CO とギ酸生成電流効率はほぼ最大約 15%、約 10% である。本報で用いた電極は CO₂ 還元に対し、既報²⁾とほぼ同様の結果を示した。

亜硝酸イオンのみを還元したときのアンモニア生成電流効率と電位の関係を Fig. 1 に示す。アンモニア生成反応以外は水素発生反応が起こる。Ni-および Zn-Pc 触媒でのアンモニア生成電流効率は電位 -1.0V で最大となり、その値はほぼ約 15% と 25% である。Ni-Pc 触媒でのアンモニア生成能は Ni 金属触媒⁴⁾と同程度である。Zn 金属触媒修飾ガス拡散電極では、アンモニア生成電流効率は約 70% である¹⁾。Zn-Pc 触媒のアンモニア生成能は Zn 金属触媒に比べて低いことが分かった。

山梨大学工学部 (〒400 甲府市武田 4-3-11) Faculty of Engineering, Yamanashi University (4-3-11 Takeda, Kofu 400)

Key Words: Urea formation, Ni-phthalocyanine, Zn-phthalocyanine, Gas-diffusion electrode.

Fig. 1 Current efficiency of NH_3 formation on the reduction of NO_2^- at the gas-diffusion electrode with Zn and Ni phthalocyanines as a function of electrode potential. $\blacktriangle$ Zn phthalocyanine catalysts, $\bullet$ Ni phthalocyanine catalysts.

Ni-Pc 修飾ガス拡散電極を用い、 CO_2 と亜硝酸イオンを同時に還元した。各種生成物の電流効率を Fig.2 に示す。 CO_2 と亜硝酸イオンを各々単独で還元して得られる CO とアンモニアが生成する。これらとともに、新たに尿素が生成する。尿素生成電流効率は -1.5V のとき、最大約 40% であることが分かった。 CO 生成能の高い Ni-Pc 触媒

Fig. 2 Current efficiency for the major reduction products from CO_2 and NO_2^- at Ni phthalocyanine loaded gas-diffusion electrode as a function of electrode potential. $\circ$ CO , $\square$ HCOOH , $\triangle$ NH_3 , $\blacklozenge$ $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

では尿素生成能も高くなることが分かった。なお、Zn 金属触媒よりもアンモニア生成能が低いことから、Ni-Pc 触媒の尿素生成能が Zn 金属触媒に比べわずかに低くなったものと考えられる。

Zn-Pc 修飾ガス拡散電極を用い、 CO_2 と亜硝酸イオンを同時に還元したときの生成電流効率を Fig.3 に示す。 CO とアンモニアが生成するとともに、新たに尿素が生成した。尿素生成電流効率は -1.85V のとき、最大約 20% である。尿素生成電流効率 50% である Zn 金属触媒修飾ガス拡散電極に比べて、Zn-Pc 触媒では尿素生成電流効率は小さい。 CO 生成能が著しく低い Zn-Pc 触媒では尿素生成能が低いことが分かった。

Fig. 3 Current efficiency for the major reduction products from CO_2 and NO_2^- at Zn phthalocyanine loaded gas-diffusion electrode as a function of electrode potential. $\circ$ CO , $\square$ HCOOH , $\triangle$ NH_3 , $\blacklozenge$ $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

4 結 論

Ni-と Zn-Pc 修飾ガス拡散電極を用い CO_2 と亜硝酸イオンを同時に還元すると、おのおの最大生成電流効率約 40% と約 20% で尿素を生成することが分かった。アンモニア生成能が同程度である場合には、 CO 生成能が高い Ni-Pc 触媒の尿素生成能が優っていることが分かった。

文 献

- 1) 柴田正実, 吉田浩二, 古屋長一, 電気化学, 64, 1068 (1996).
- 2) N. Furuya and K. Matsui, *J. Electroanal. Chem.*, 271, 181 (1989).
- 3) 古屋長一, 松井邦容, 電気化学, 56, 980 (1988).
- 4) 柴田正実, 吉田浩二, 古屋長一, 電解技術討論会(第 18 回ソーダ工業技術討論会)要旨集, p9 (1994)