

2023年度 JPECフォーラム

膜 - 光電極接合体を用いたSPE光電解
によるCO₂の資源化

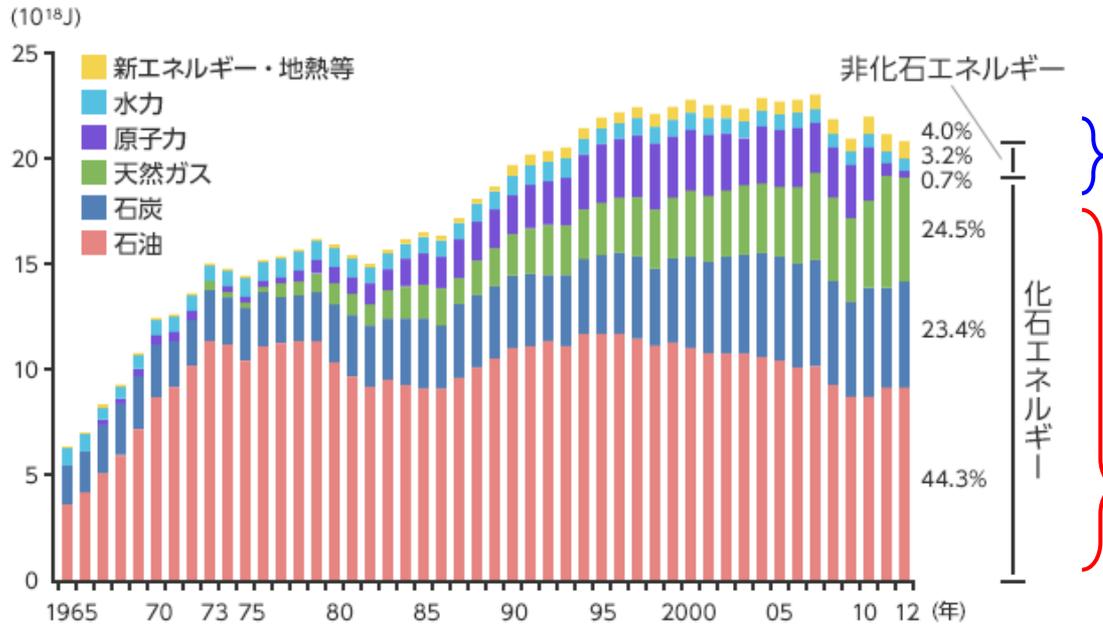
2023年5月10日

京都大学

田中(庸)・寺村研究室(井口 翔之)

カーボンニュートラルの実現に向けて

Confidential



https://kakaku.com/energy/article/?en_article=68 より引用

再生可能エネルギーによる
“ものづくり”



在来型の熱消費に依存した
“ものづくり”

光触媒反応

光電解反応

電解反応

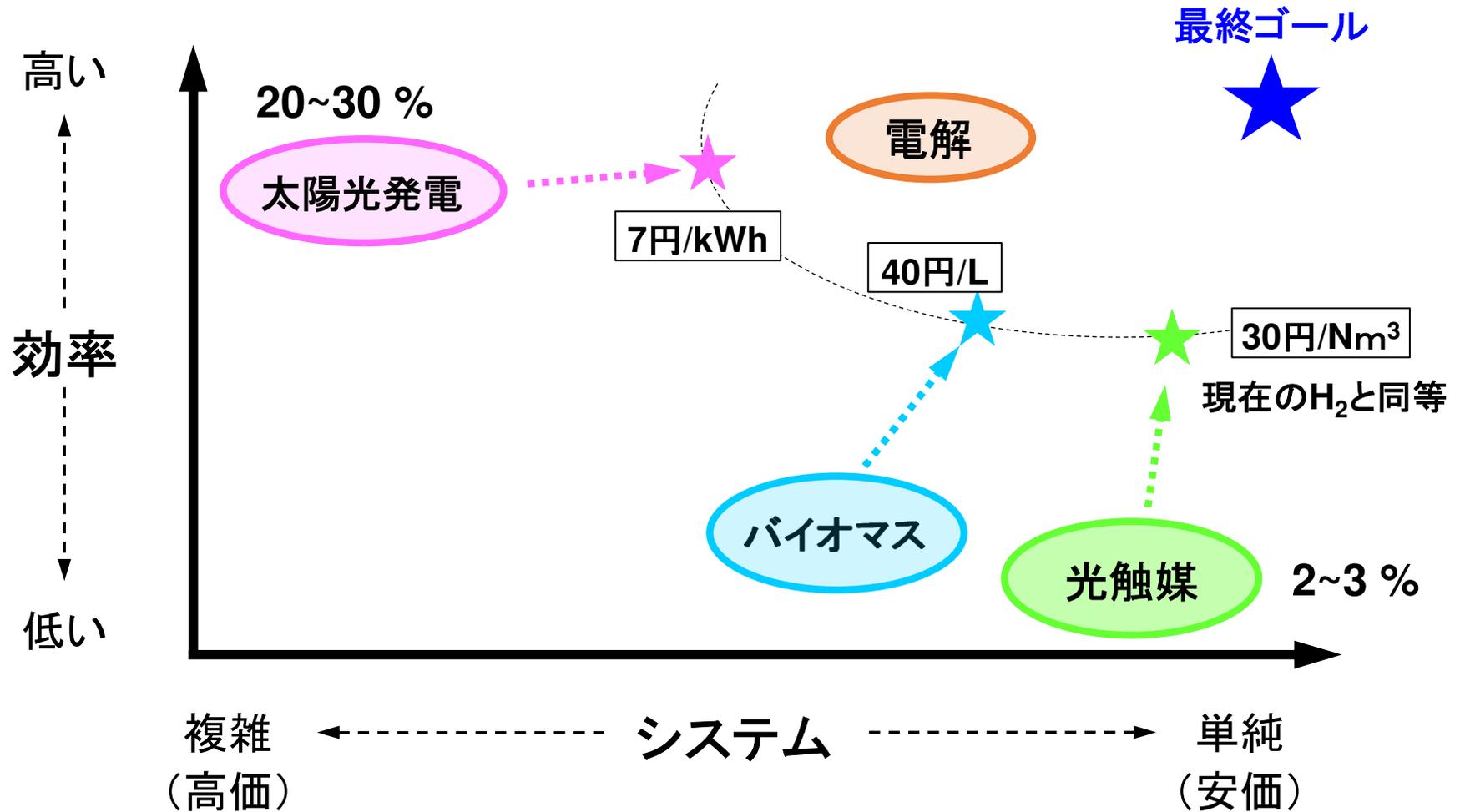
光エネルギーを直接
化学エネルギーに変換

光触媒反応を電解系に組み込み
印加電力を削減する

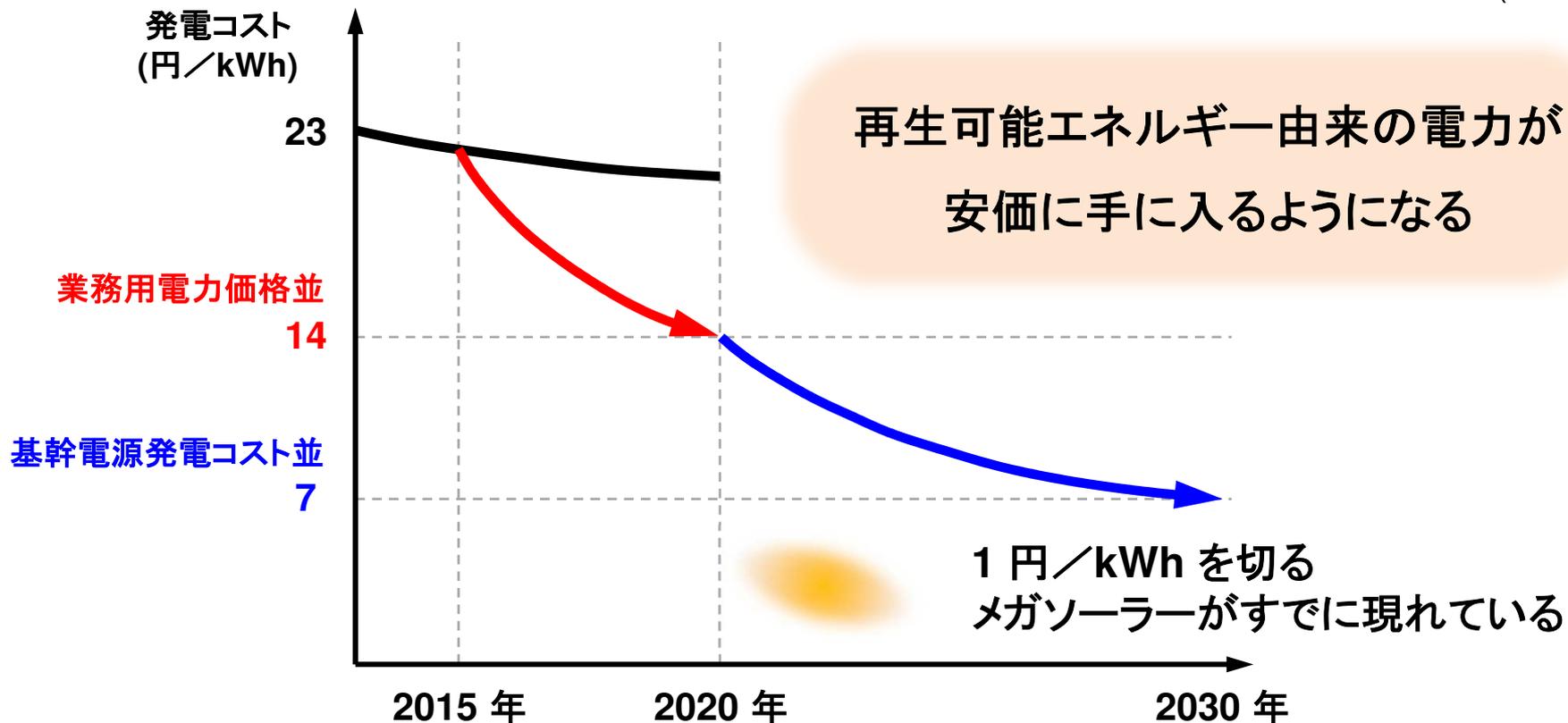
再生可能エネルギー由来の
電力で物質変換反応を駆動

再生可能エネルギーの有効利用

Confidential



参考 NEDO 太陽光発電開発戦略 (2014 年)



再生可能エネルギー由来の電力が
安価に手に入るようになる

1 円/kWh を切る
メガソーラーがすでに現れている

太陽光 + 電解で「ものづくり」を実現！

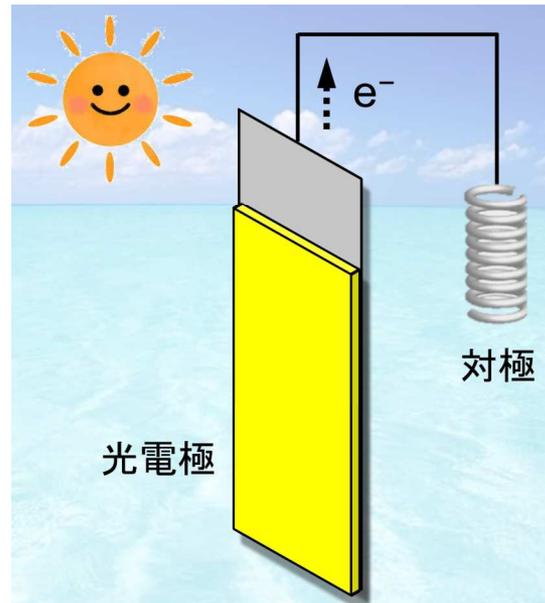
光触媒反応

光エネルギーを直接
化学エネルギーに変換



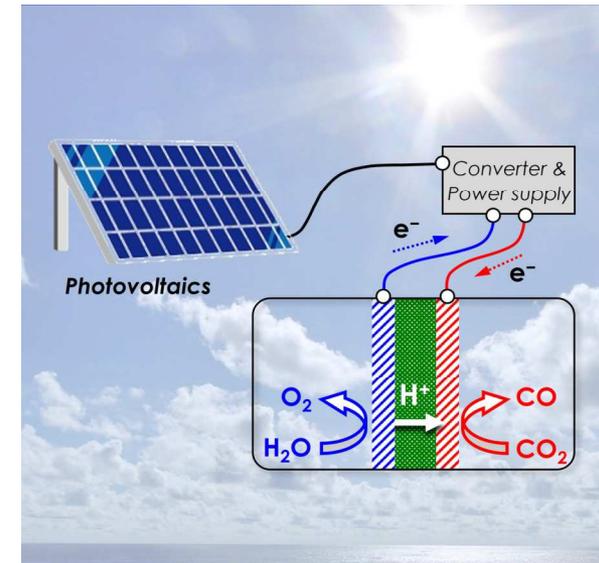
光電解反応

光触媒反応を電解系に組み込み
印加電力を削減する



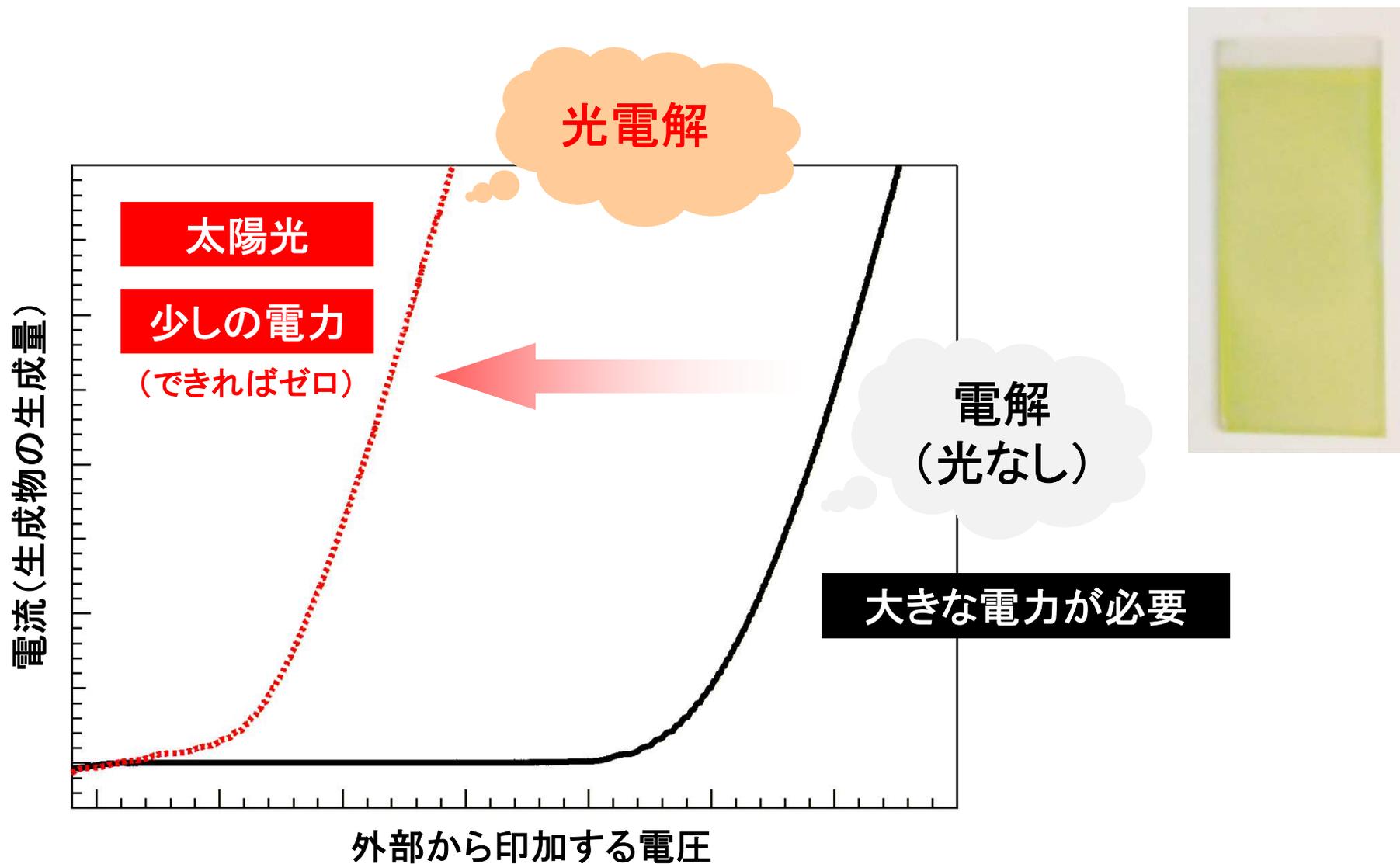
電解反応

再生可能エネルギー由来の
電力で物質変換反応を駆動



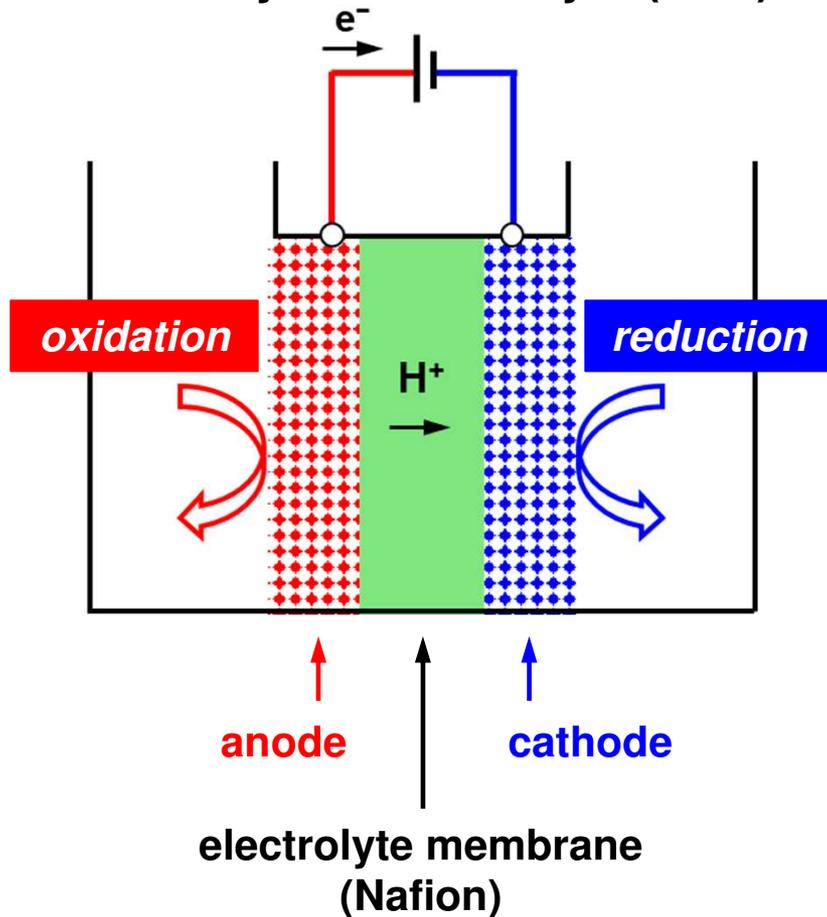
光電解による印加電圧の低減

Confidential

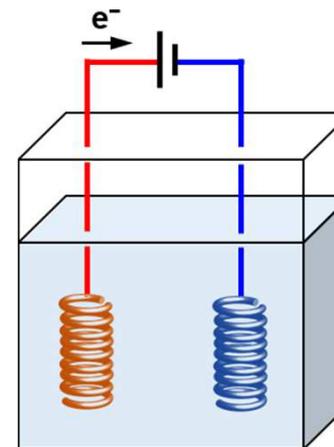


固体高分子電解質型セル

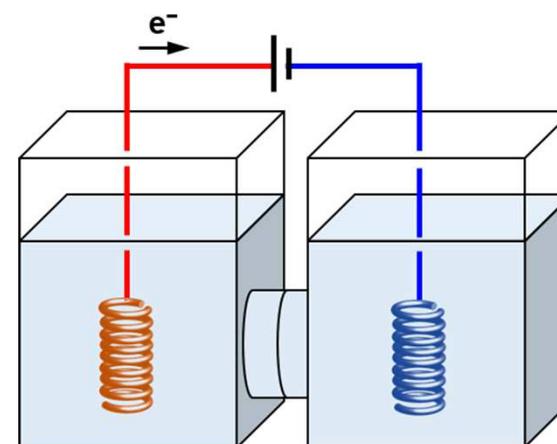
Solid Polymer Electrolyte (SPE)



1 室型セル

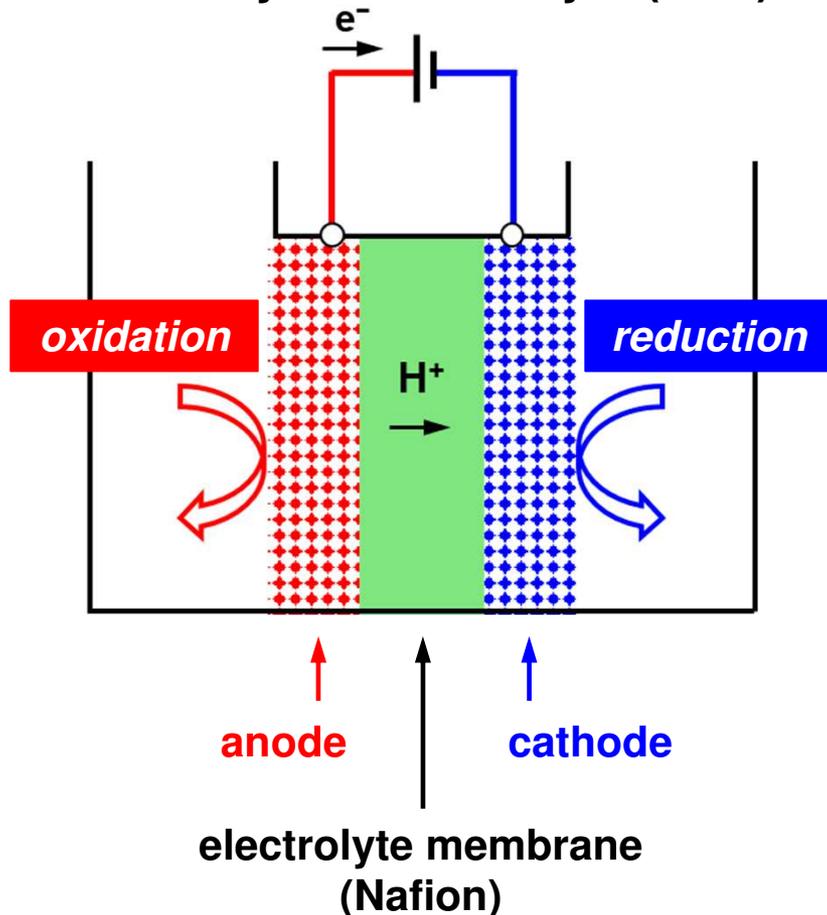


2 室型セル



固体高分子電解質型セル

Solid Polymer Electrolyte (SPE)



★ 電解質溶液が不要

- ・イオン(左図の場合はプロトン)が電解質膜 (Nafion膜など) を通って **A** から **C** に移動する
- ・電子は外部回路を通過して **A** から **C** に移動する

☆ 界面抵抗や液間抵抗が低減され、大きな電流密度を達成可能

☆ 気相 CO_2 が直接カソードに供給される(電解質溶液への溶解度に左右されない)

SPE型セルで **高速 CO_2 電解** を実現

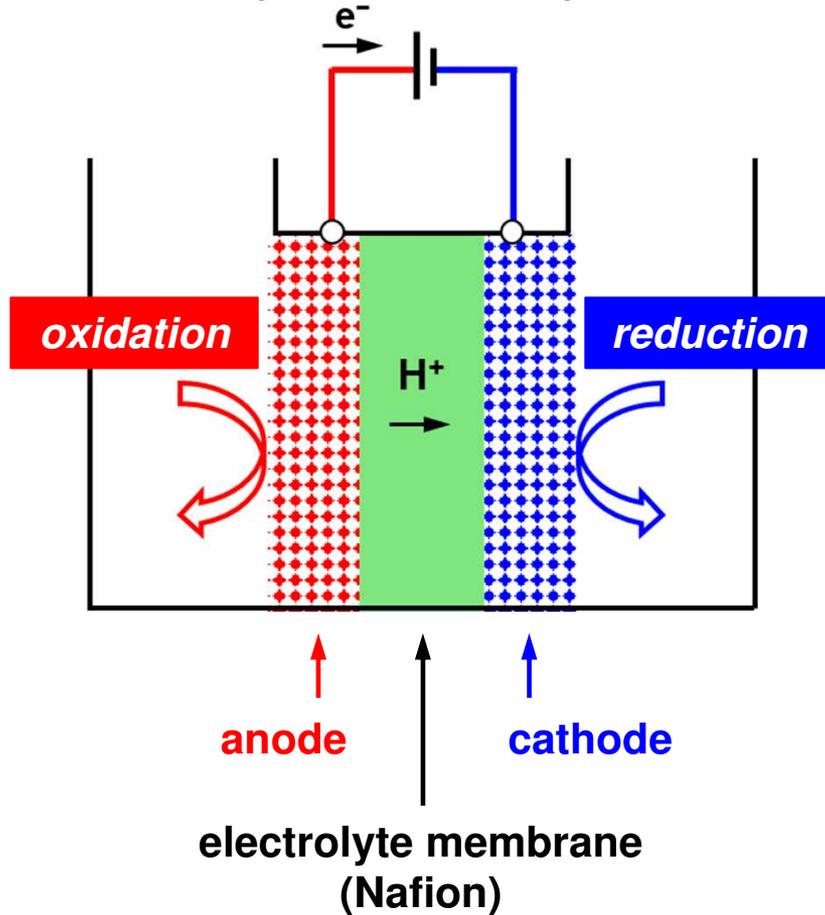
生成速度

選択性

例えば, *Energy & Fuels*, **36**, 2300–2304, 2022.
(DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c04277)

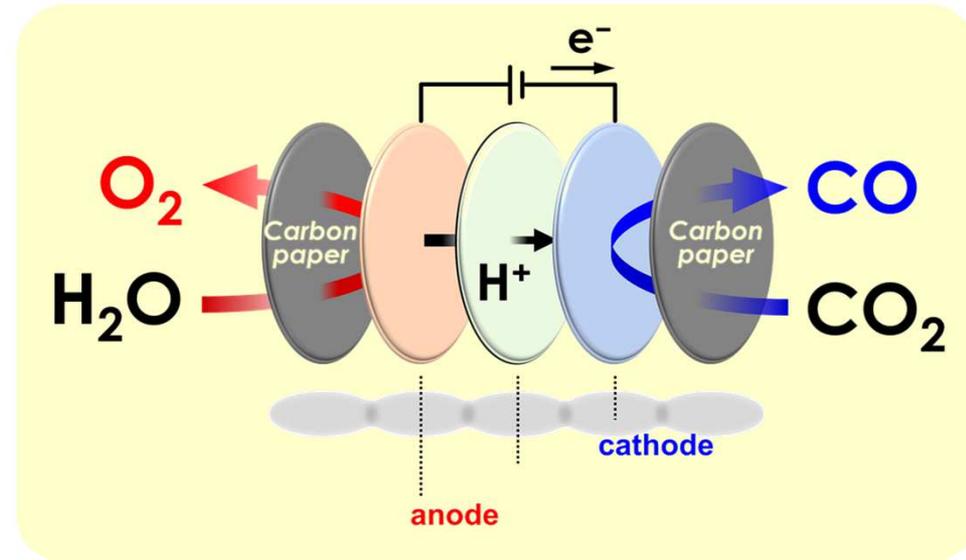
固体高分子電解質型セル

Solid Polymer Electrolyte (SPE)



★ 電解質溶液が不要

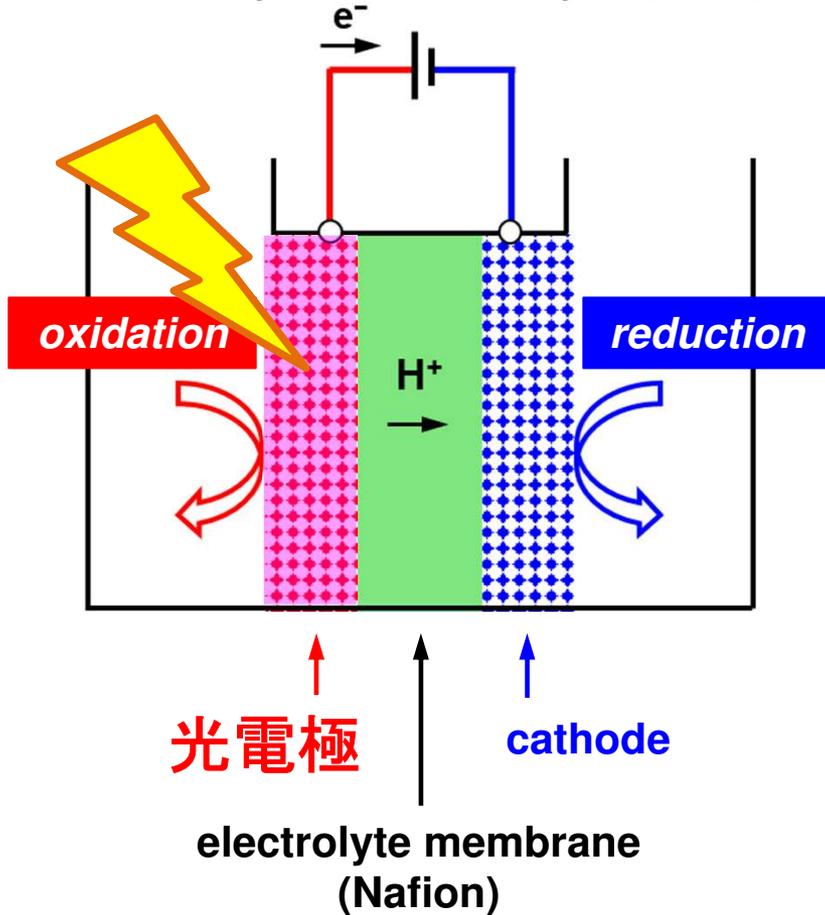
- ・イオン(左図の場合はプロトン)が電解質膜 (Nafion膜など) を通って **A** から **C** に移動する
- ・電子は外部回路を通して **A** から **C** に移動する



Membrane-Electrode-Assembly

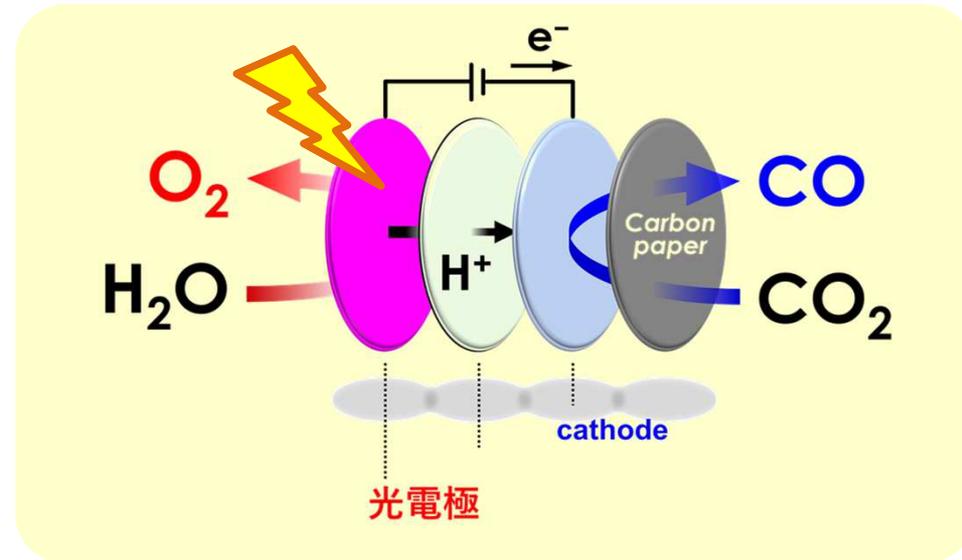
固体高分子電解質型セル

Solid Polymer Electrolyte (SPE)



★ 電解質溶液が不要

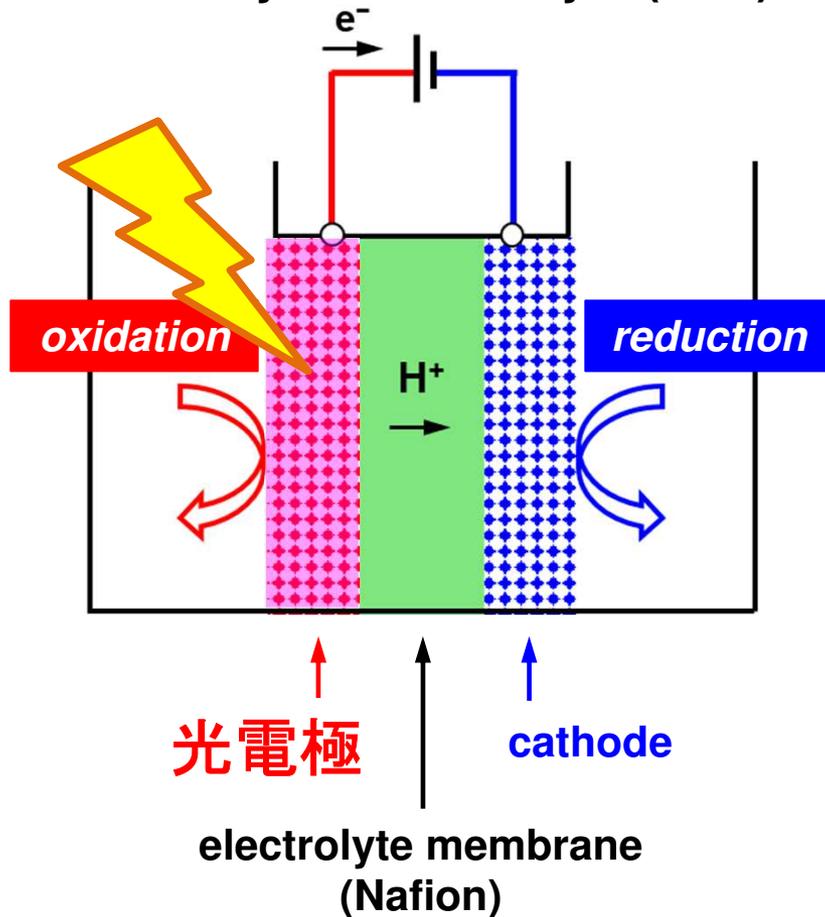
- ・イオン(左図の場合はプロトン)が電解質膜 (Nafion膜など) を通って **A** から **C** に移動する
- ・電子は外部回路を通して **A** から **C** に移動する



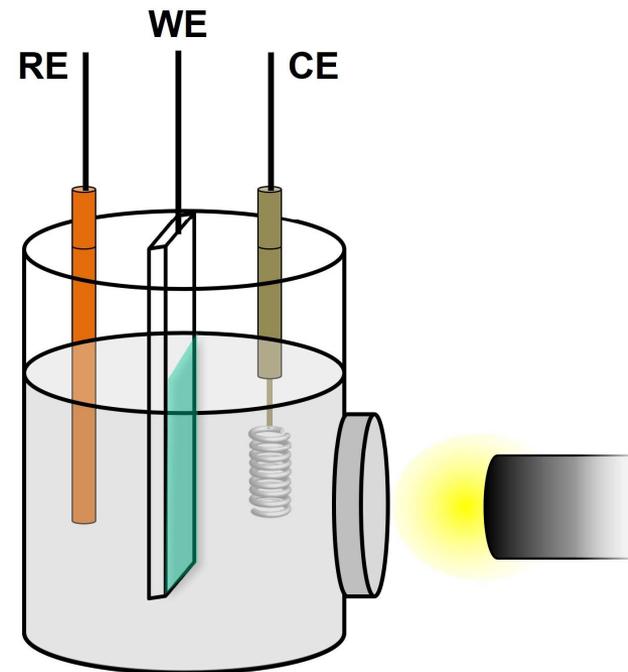
Membrane-Electrode-Assembly Photo-

固体高分子電解質型セル

Solid Polymer Electrolyte (SPE)



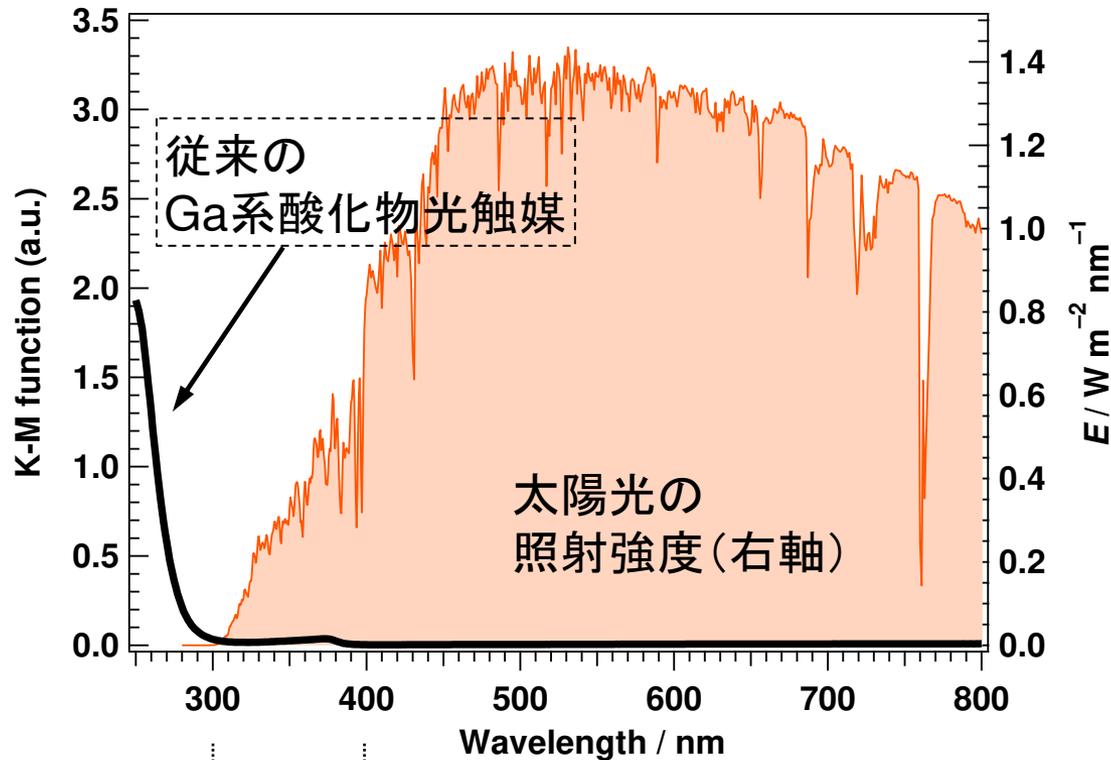
電解液型光電気化学セル



簡便な実験系だが、 H^+ や OH^- の濃度や移動速度の制限により電流密度の増大が難しい

実施内容① 可視光に応答する光触媒の開発

Confidential



既存の CO₂ 還元用光触媒の多くは 300 nm 以下の紫外光で駆動

紫外光

可視光

太陽光に含まれる紫外光 (300~400 nm), 可視光 (400 nm~) で駆動する光触媒が必要

既存の CO₂ 還元用光触媒 (Ga系酸化物光触媒) を NH₃ 雰囲気下で加熱しバンドギャップの狭窄化を図った

金属酸化物前駆体

混練 (10 min)

焼成 (1123 K, 20 h)

Ga系複合酸化物光触媒

NH₃処理
95% NH₃, for 2 h, **xxx K**

NH₃処理光触媒



973 K



923 K



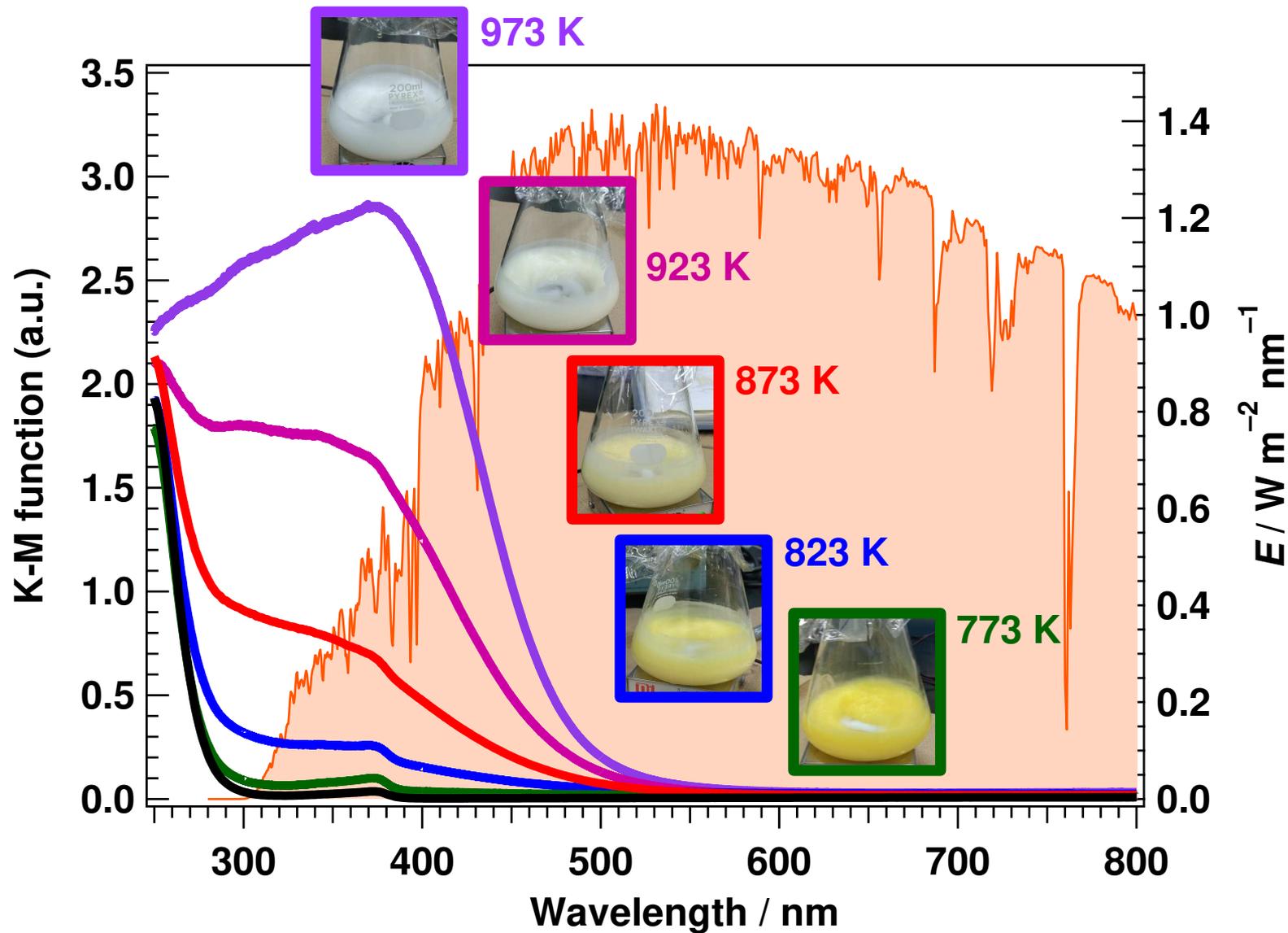
873 K

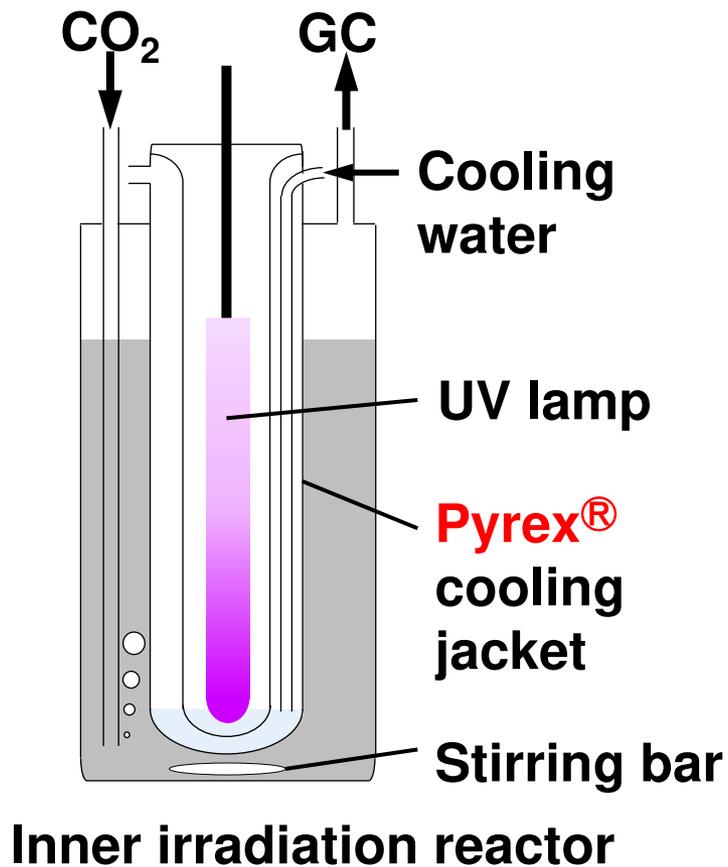


823 K



773 K





反応溶液 (1.0 L)

光触媒 : 0.50 g

添加剤 : 0.1 M NaHCO₃ aq.

供給ガス

CO₂ ガス : 10 mL min⁻¹

光源

400 W 高圧水銀灯

($\lambda > 300$ nm)

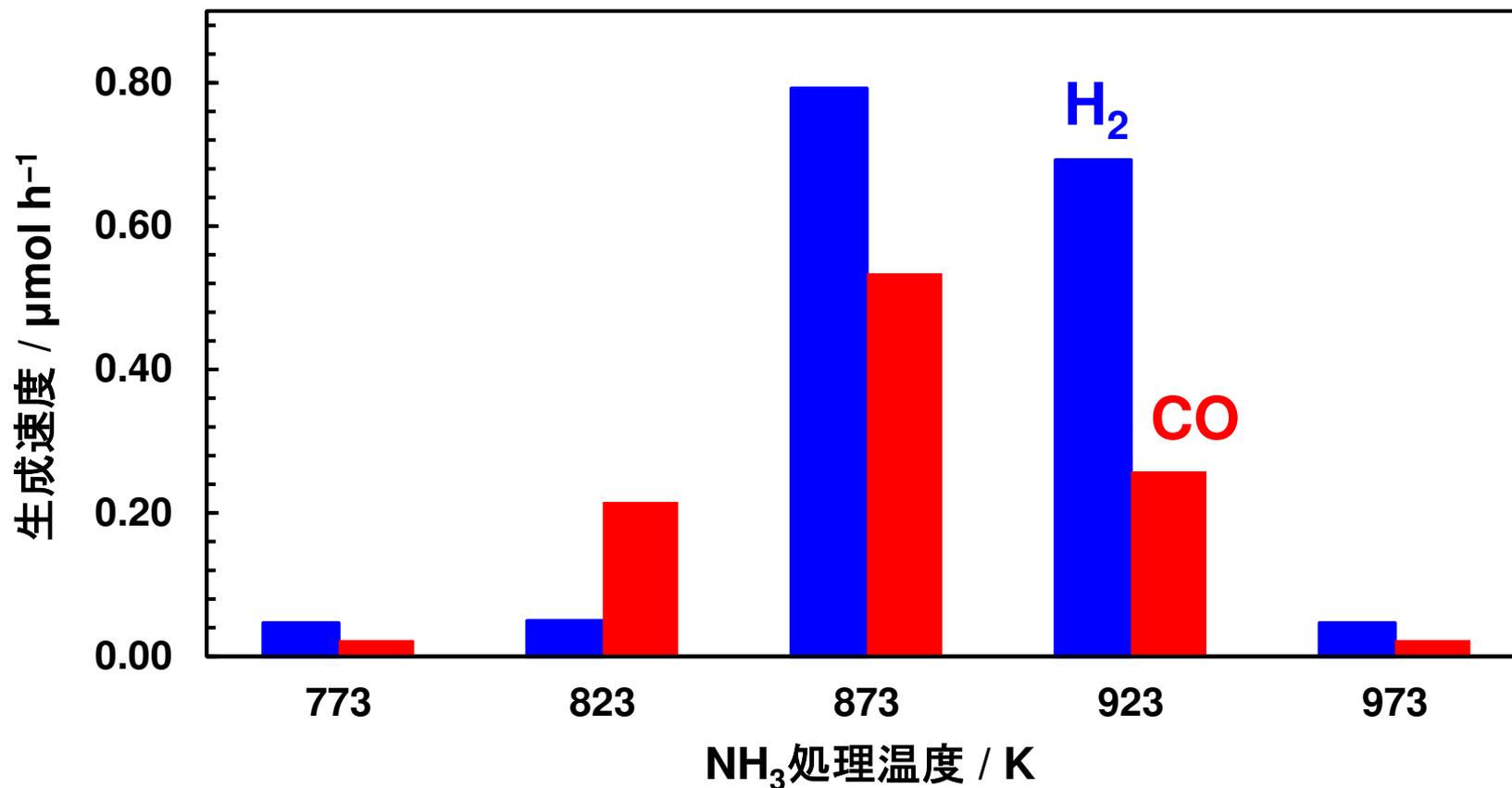
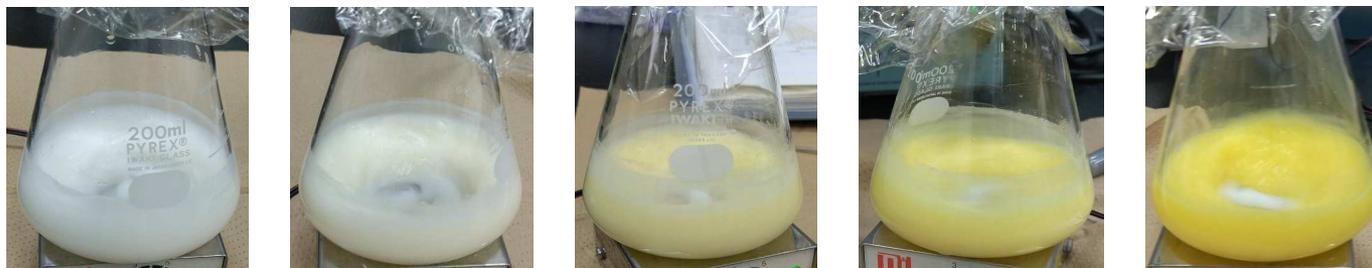
生成物分析

TCD-GC (H₂)

メタナイザー付きFID-GC (CO)

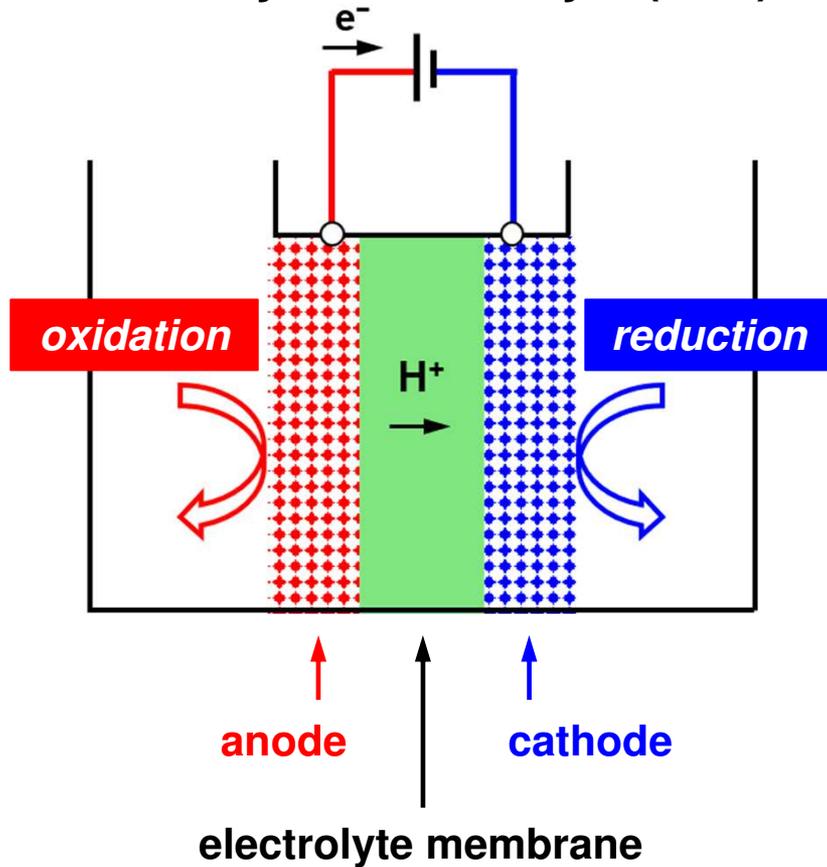
NH₃処理によるCO₂光還元活性の向上

Confidential



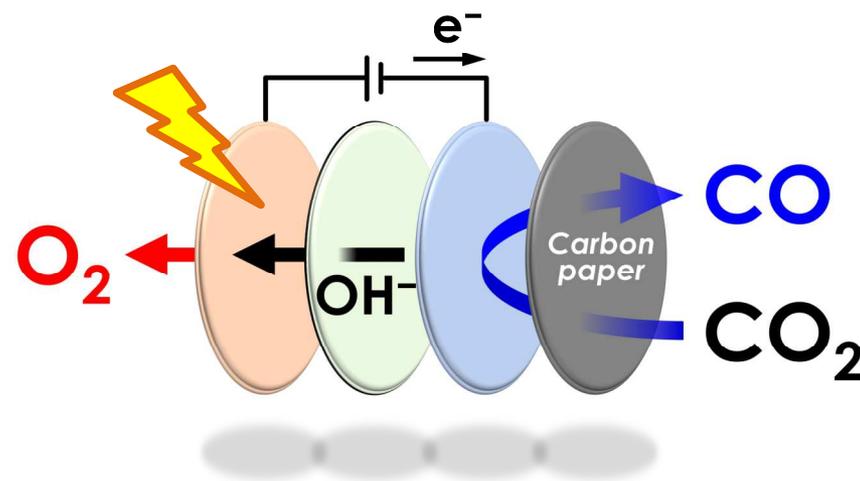
固体高分子電解質型セル

Solid Polymer Electrolyte (SPE)



- ・H⁺ 移動型
- ・OH⁻ 移動型

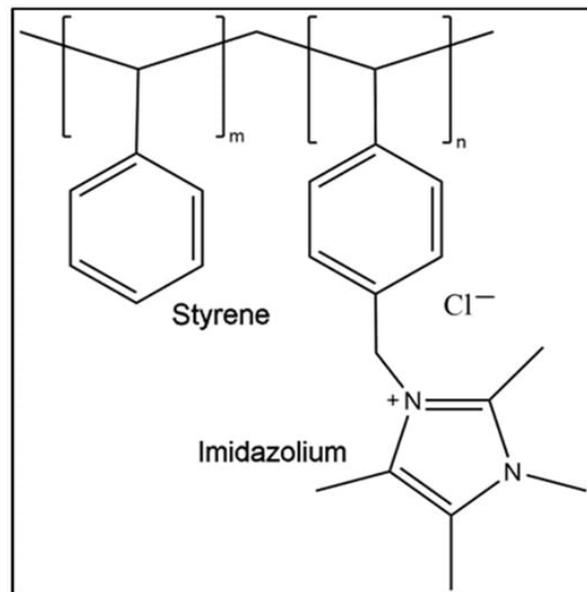
OH⁻ 移動型・光アノード系



Membrane Photo-Electrode Assembly

MPEAの作製と評価

Membrane	ASR in 1 M KOH at 333 K / $\Omega\text{-cm}^2$	Membrane Operational pH Range
Sustanion® 37-50	0.045	2-14
Nafion® N115	0.52	0-13
Fumasep FAPQ-375	0.83	0-11
AMI-7001	2.0	0-10
PBI (polybenzimidazole)	8.3	2-10
Neosepta® ACN	>50	0-8



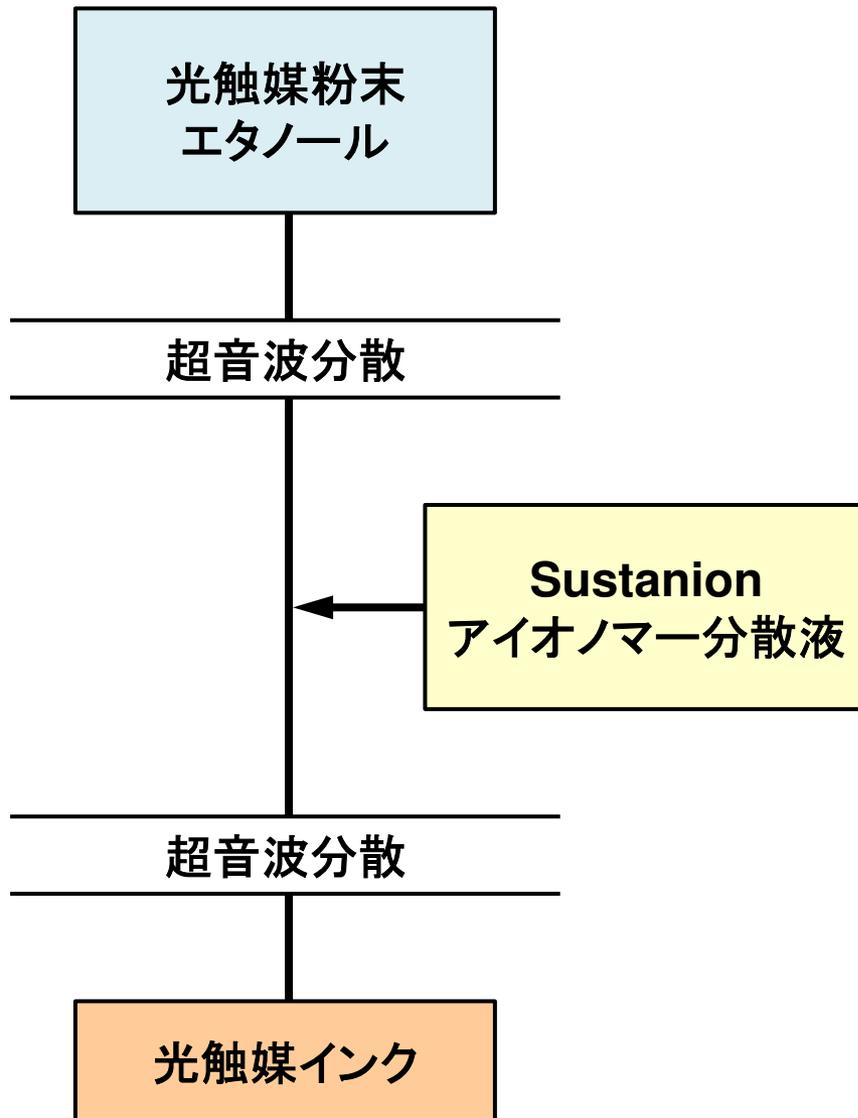
C-Journal of Carbon Research, 6, 33 (2020)

DOI: 10.3390/c6020033

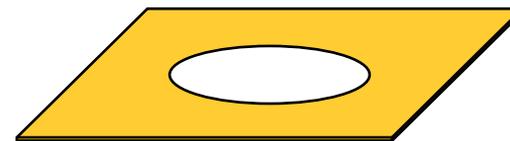
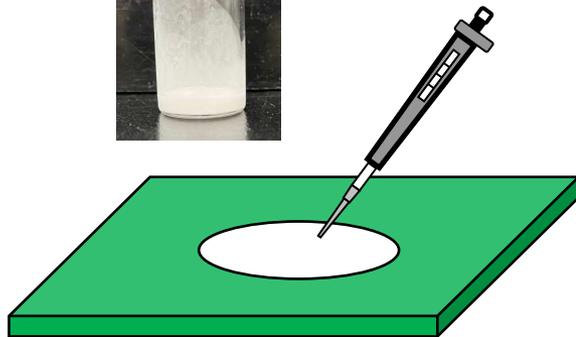
Frontiers in Chemistry, 6, 263 (2018)

DOI: 10.3389/fchem.2018.00263

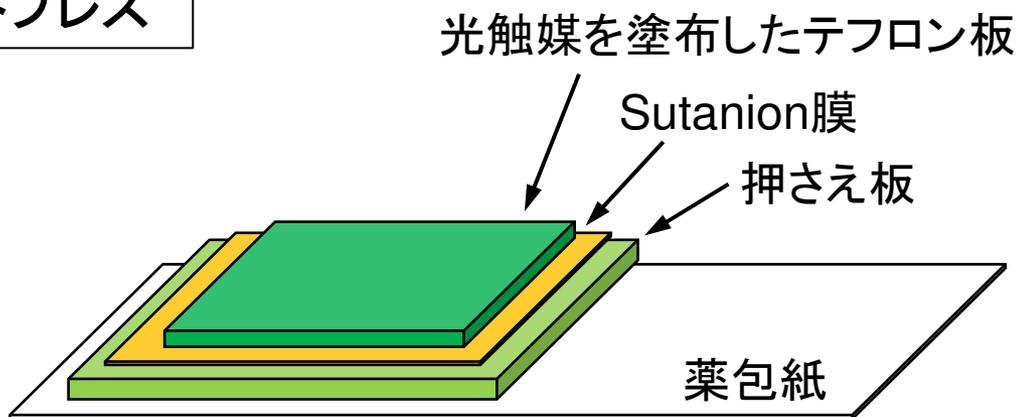
These are an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC BY).

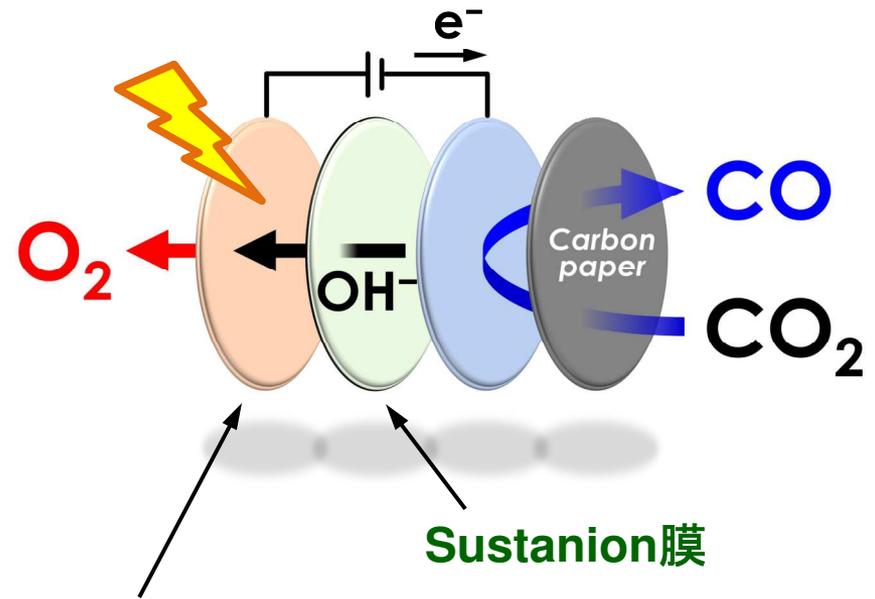


インク塗布

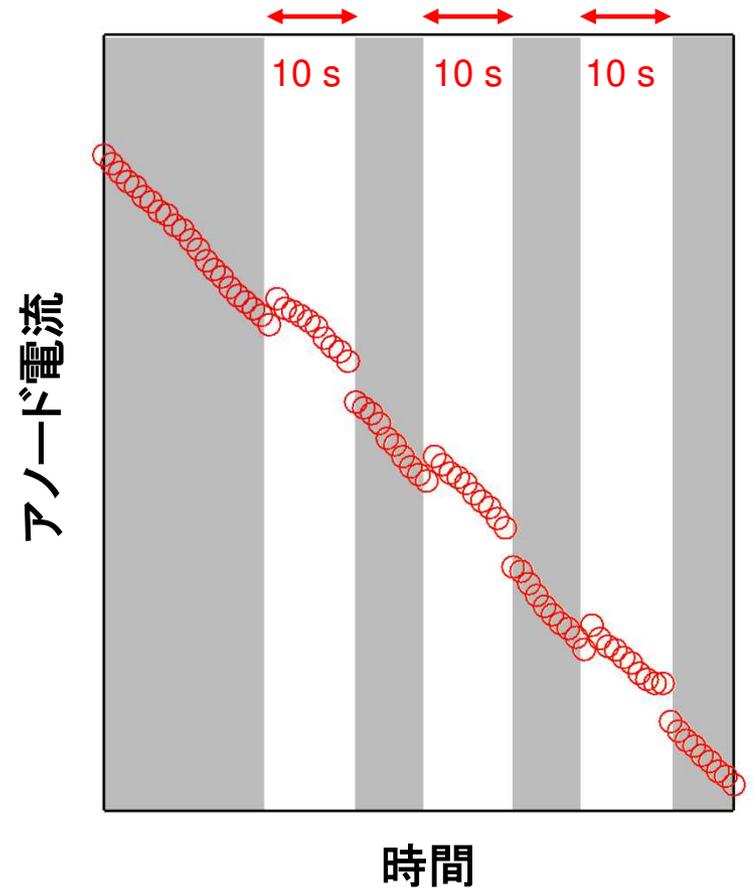


ホットプレス





光触媒粉末から作製した
光アノード



* 光アノード型(本発表で紹介)の性能向上

* 光カソード型 MPEA の作製手法の確立

