

# Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> ガス拡散光陰極を用いた CO<sub>2</sub> 電解還元による炭化水素化合物の生成

○高木 海(D1)<sup>1,2</sup>, 鈴木 孝宗<sup>3</sup>, Y. M. Hunge<sup>3</sup>, 早川 壯則<sup>2</sup>, 芹澤 和泉<sup>2</sup>, 寺島 千晶<sup>1,3</sup>, 藤嶋 昭<sup>3</sup>  
(東理大院理工<sup>1</sup>, (株)オーク製作所<sup>2</sup>, 東理大総研<sup>3</sup>)

Production of hydrocarbon compounds by CO<sub>2</sub> electrolytic reduction using a Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> gas diffusion photocathode  
Kai Takagi,<sup>1,2</sup> Norihiro Suzuki,<sup>3</sup> Y. M. Hunge,<sup>3</sup> Takenori Hayakawa,<sup>2</sup> Izumi Serizawa,<sup>2</sup> Chiaki Terashima,<sup>1,3</sup>  
Akira Fujishima,<sup>3</sup> (TUS,<sup>1</sup> ORC MFG.,<sup>2</sup> RIST TUS,<sup>3</sup>)

## 1. 目的

地球温暖化抑止のため、電解還元を用いた二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の有用資源化が研究されている。CO<sub>2</sub> は Au, Ag, Sn を電極触媒に使用すると CO や HCOOH に還元されるが、Cu を使用すると C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 等の炭化水素化合物が生成される。近年、ガス拡散電極を利用することで CO<sub>2</sub> 電解還元の反応効率が大幅に向上し、社会実装へ大きく前進した。しかし、CO<sub>2</sub> 電解還元は、再生可能エネルギー由来電力の利用が前提にあり、大規模な発電システムが必要となる。また、依然として高い過電圧が必要である。そのため、CO<sub>2</sub> 電解還元システムのさらなる省電力・小規模化には、ガス拡散電極の光陰極化が必要である。金属酸化物半導体は、光励起によって液中で酸化還元反応が進行するが、その際 CO<sub>2</sub> を還元することが可能である<sup>1)</sup>。本研究は、p 型半導体として亜酸化銅 (Cu<sub>2</sub>O) を、n 型半導体として TiO<sub>2</sub> を選択し、ガス拡散電極に塗布することでその光陰極化を検討した。

## 2. 実験

Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> ガス拡散光陰極は、以下の手順で作製した。Cu<sub>2</sub>O を既報<sup>2)</sup>を参考に液相法により合成した。得られた Cu<sub>2</sub>O は、50 – 100 nm の粒子径を有する多面体のナノ粒子であった。Cu<sub>2</sub>O の保護層として TiO<sub>2</sub> を採用し、市販の P25 を使用した。各粉末を超純水、2-propanol, 5 wt%-Nafion 分散液と混合し、電極インクを作製した。市販のガス拡散電極にエアブラシを用いて、Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> の順に担持量が 1.0 mg/cm<sup>2</sup> となるようにそれぞれ塗布した。ガス拡散光陰極の光応答性は、自作の光照射型ガス拡散セルを用いて評価した。作用極に電極面積 0.5 cm<sup>2</sup> のガス拡散光陰極、対極に Pt プレート、参照電極に Hg/HgO を使用した。電解液は 1 M-KOH を 5 mL/min でアノード・カソード槽に送り、CO<sub>2</sub> を 15 mL/min でガス槽に送った。アノードとカソードは、固体電解質膜を用いて分極した。光源は、ソーラーシミュレータを用いて 1 sun (100 mW/cm<sup>2</sup>) とした。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 に Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> ガス拡散光陰極の写真と断面 SEM 像および元素マッピングを示す。Cu<sub>2</sub>O ナノ粒子は黄土色であり、TiO<sub>2</sub> を塗布することで白色となった。Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> ガス拡散光陰極の断面は、導電性カーボンの多孔質層上に Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> の順にナノ粒子が堆積しており、それぞれの層に異なる元素は確認されなかった。Cu<sub>2</sub>O 層は、TiO<sub>2</sub> 層と比較して薄膜であった。これは P25 の粒子径が 25 nm と Cu<sub>2</sub>O よりも小さいことから、粒子径の違いによるものだと考えられる。Fig. 2 に光照射前後のリニアスイープボルタンメトリ (LSV(A)) と 0 V (vs. RHE) の光応答性 (B) を示す。光照射前後に LSV に明確な有意差は確認されなかったが、定電位 (0 V (vs. RHE)) において光照射を行うことで、約 40 μA/cm<sup>2</sup> の光電流を観測した。以上より、光触媒粉末をガス拡散電極に塗布をするだけで、光陰極として利用できることを確認した。発表当日は、光照射有無における CO<sub>2</sub> 電解還元特性、電極の長期安定性について報告する。

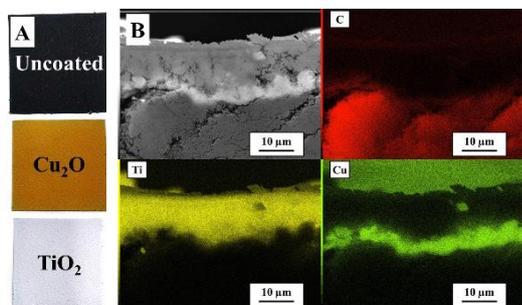


Fig. 1 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> ガス拡散光陰極の写真 (A) と断面 SEM 像および元素マッピング (B)

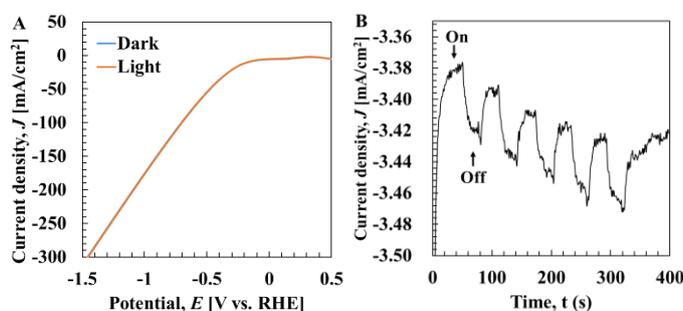


Fig. 2 光照射前後の LSV (A) と定電位における光応答性 (B)

- (1) E. Szaniwska *et al.*, *Catalysis Today*, **300**, 145 (2018).
- (2) H. Tang *et al.*, *J. Nanopart Res.*, **19**, 312 (2017).