

再生可能エネルギーを用いた電解によるCO₂の資源化

Application of P2C Using CO₂ Electrolysis Cells to Recycling of Emitted CO₂ as Resources

大田 裕之 OTA Hiroyuki 水口 浩司 MIZUGUCHI Koji 村松 武彦 MURAMATSU Takehiko

2050年のカーボンニュートラル実現に向け、再生可能エネルギー（以下、再エネと略記）の主力電源化や、非化石系エネルギーへの転換、水素利用の拡大などへの取り組みが進んでいる。また、プラスチックなどの化成品を、排出された二酸化炭素（CO₂）を原料として製造する技術への関心も高まっている。

東芝グループは、固定排気源からの排気ガスや大気中のCO₂を再エネで電気分解（CO₂電解）して一酸化炭素（CO）に変換し、再エネ由来の水素（H₂）と合成して燃料やプラスチックなどの化成品を製造するP2C（Power to Chemicals）の実用化を目指して、技術開発を進めている。今回、CO₂電解に用いる大型カソード電極を開発し、電極面積400 cm²で、CO生成ファラデー効率96%以上と、良好な特性を得た。更に、この技術をジェット燃料製造に適用すると、化石由来のものに比べてCO₂排出量を約80%削減する代替燃料の製造が期待できる。

Various approaches, such as the utilization of renewable energy as a major power source, conversion to non-fossil energy sources, and expanded application of green hydrogen produced using renewable energy, have been progressing in Japan aimed at achieving carbon neutrality by 2050. Attention has also been increasingly focused in recent years on technologies for the production of chemicals such as plastics using emitted carbon dioxide (CO₂) as a chemical feedstock.

The Toshiba Group is vigorously promoting the practical realization of power-to-chemicals (P2C) through the electrochemical conversion of CO₂ contained in exhaust gases and the atmosphere into carbon monoxide (CO) using green renewable energy, as well as the production of fuels and chemicals synthesized from CO and green hydrogen. We have obtained positive results in our efforts to increase the size of CO₂ electrolysis cells through the development of a cathode catalyst with an electrode area of 400 cm² that achieves a faradaic efficiency of more than 96%. The application of P2C to the production of aviation fuel as a replacement for fossil-derived fuel is expected to reduce the amount of CO₂ emitted from this source by about 80% in the future.

1. まえがき

カーボンニュートラルの実現には、再エネの主力電源化やエネルギー効率の向上に加えて、再エネ由来のグリーン水素の利用拡大や、CO₂を回収して貯留するCCS（Carbon Dioxide Capture and Storage）、回収したCO₂のカーボンリサイクルなどの新しい技術を、社会実装していく必要がある。特に、太陽光などの不安定な再エネが主力電源化する2030年代以降、電力系統の不安定化への対応や余剰電力の扱いが課題となる。東芝グループはこれらの課題を解決するための、揚水発電や、蓄電池、バーチャルパワープラント（VPP）、系統制御システムなどの技術を保有しているが、加えて、P2X（Power to X）の有効性を検討している（図1）。

P2Xは、水の電気分解でグリーン水素を製造するP2G（Power to Gas）と、そのH₂を活用してCO₂を資源化するP2Cから構成され、いずれも再エネ電力を活用する。P2Gは、再エネの余剰電力でH₂を製造するだけではなく、その

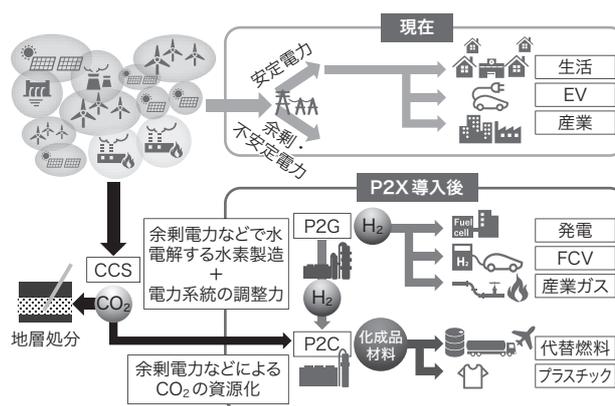


図1. P2Xの概念

P2Xは、再エネが主力電源になったときの余剰電力やCO₂などを、H₂や化成品に資源化する新しいコンセプトである。

Concept of power-to-X (P2X)

製造量の調整によるデマンドレスポンスで電力系統の安定化にも貢献する。P2Gで造られたH₂は、多様な産業で消費さ

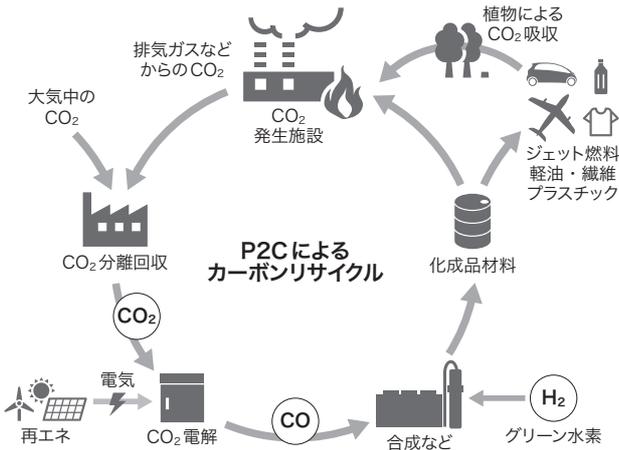


図2. P2Cの概念

P2Cは、排気ガスや空気から分離回収したCO₂を、再エネ電力で電気分解してCOを生成し、化学合成や発酵によって燃料やプラスチックなどの化成品を造るコンセプトである。

Concept of P2C

れるとともに、その一部は、CO₂の資源化にも利用される。プラスチックや航空機・外航船舶・車両向け燃料などの化成品は、主に炭素と水素から構成されているので、CO₂とグリーン水素から環境価値の高い化成品を製造するP2Cは、今後も利用され続ける化成品の低炭素化手法として期待される。

P2Cの概念を、図2に示す。大気中のCO₂や施設から排出されたCO₂を分離回収し、再エネ電力でCOに電気分解する。得られたCOは、H₂と反応させて化学製品や合成燃料などを生成できるほか、微生物による発酵でエタノールの生成も可能である。これらは、様々な用途に供給され、最終的にCO₂は製品として固定、あるいは燃焼して大気中に放散される。放散されたCO₂は、DAC (Direct Air Capture) で回収する必要があるが、そうでない場合でも、原油から製造する場合と比較して排出量を削減できる。

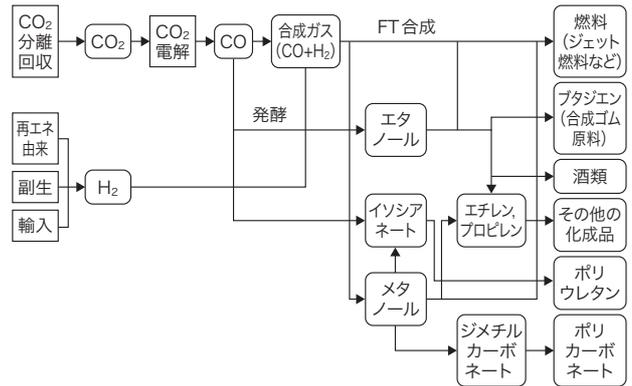
このカーボンリサイクルの中で、CO₂分離回収、合成、及び発酵プロセスは、経済性の問題は残るが実用化されている。このカーボンリサイクルを完成するために、東芝グループは、CO₂電解技術の開発を進めている。この技術が実用化されると、図3に示す化成品の製造が可能となる。

ここでは、CO₂電解技術の概要、CO₂電解セルの大型化への取り組み、及びP2C技術のジェット燃料製造への適用可能性について述べる。

2. CO₂電解技術の開発

2.1 固体高分子型CO₂電解セルの構成と特徴

これまで開発してきたCO₂電解技術^{(1), (2)}は、人工光合成



FT合成：フィッシャートロプシュ法による合成

図3. P2Cプロセスで製造可能な化成品の例

これらの化成品は、現在、原油や天然ガスから製造されているが、P2Cが実現するとCO₂から生成したCOとH₂から合成することができ、化石燃料の使用量を削減できる。

Example of chemical products produced using P2C processes

技術をベースにしており、常温常圧でCO₂を電気分解してCOに変換する。しかし、人工光合成技術では、水溶液に溶け込ませた微量のCO₂しか有価物に変換できなかったため、スループットが低いという問題点があった。これを解決するため、水溶液ではなく、ダイレクトにCO₂ガスと反応させる固体高分子型CO₂電解セルを開発した^{(3), (4)}。これにより、従来セル⁽¹⁾に比べて変換速度が約450倍になり、スループットが劇的に向上した⁽⁵⁾。

固体高分子型CO₂電解セルの原理を図4に示す。セルは、ガス拡散層と触媒層から成るカソード（陰極）、固体高分子隔膜、及びアノード（陽極）から構成される。電解液とCO₂ガスを供給しながら外部電圧を印加することで、カソー

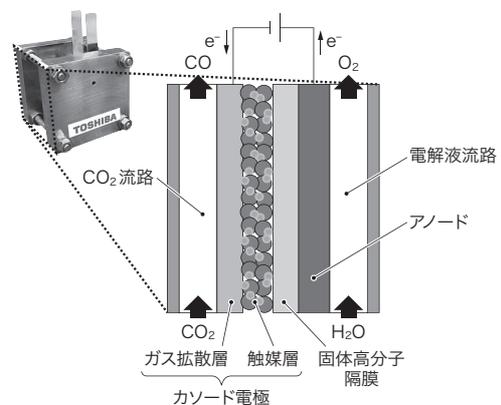
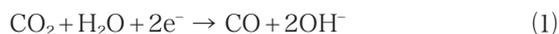


図4. 固体高分子型CO₂電解セルとその断面

カソード側流路にCO₂ガスを、アノード側流路にH₂Oを供給し、電圧を印加すると電気化学的にカソード側のCO₂がCOに還元される。この構成は、燃料電池とよく似ており、燃料電池の製造技術を応用できる。

Solid polymer CO₂ electrolysis cell and its cross-sectional outline

ド側では式(1)に示すようにCO₂の還元反応が進行し、COと水酸化物イオン(OH⁻)が生成する。このような電解セル構造にしたことにより、気相のCO₂、液相の水(H₂O)、及び固相(触媒)の電子(e⁻)から成る三相の供給量を調整することができ、式(1)の反応制御(三相界面制御)が可能となった。



更に、触媒層内にCO₂(気相)・H₂O(液相)・触媒(固相)の全てが集まる三相界面を数多く形成することで、CO₂ガスの直接反応を可能にした⁽⁵⁾。

その結果、従来セル(電極面積4 cm²、電流密度1.5 mA/cm²、年間数百gのCO₂スループットに相当)⁽¹⁾に比べて電流密度が向上し、電流密度700 mA/cm²、CO生成ファラデー効率93%を達成した⁽⁵⁾。また、このセル構造は東芝グループの燃料電池に極めて近いため、燃料電池製造技術の適用により、セルの大型化(数百cm²レベル)及びスタック化(積層化)が容易になる。例えば、東芝グループの燃料電池は、電極面積数百cm²、100セルスタック以上の積層を実現しており、この技術を適用すれば、1台で1日に数tの製造が可能なCO₂電解装置が実現する。

2.2. 大型モジュールと実現に向けたアプローチ

CO₂電解技術の事業化に向けて、図5に示す大型CO₂電解モジュールの開発に取り組んでいる⁽⁶⁾が、特に、燃料電池電極の触媒塗布法を適用した大型モジュールのカソード電極の開発に注力している。図6に、電極面積400 cm²の大型モジュールにおけるカソード触媒電極の写真を示す。燃料電池の触媒塗布法により、触媒層が電極全体に均一

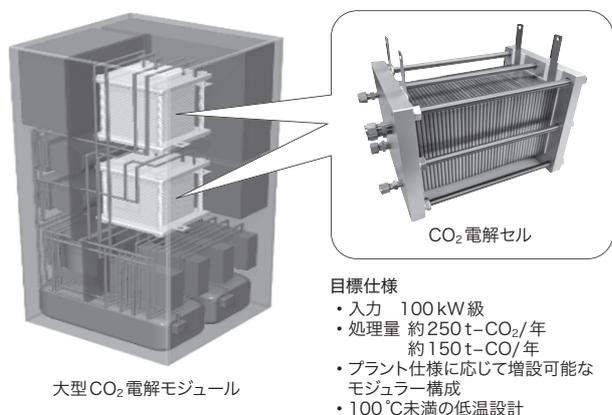


図5. 大型CO₂電解モジュールの目標仕様

モジュールを必要個数組み合わせることでCO₂の要求処理量を達成する、モジュール構成を採用している。

Development targets for large-scale CO₂ electrolysis module

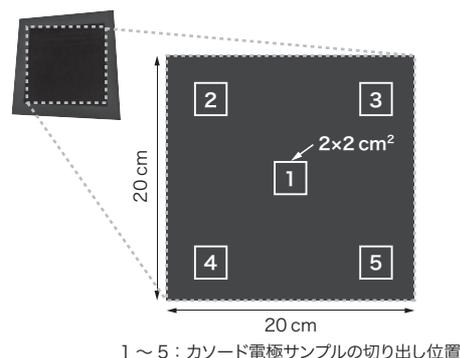


図6. 電極面積400 cm²のカソード触媒電極

燃料電池の触媒塗布装置を用いて、実用機に使用できる十分な大きさの電極を製作した。

Prototype cathode catalyst with electrode area of 400 cm²

な性能が得られるかを確認するため、作製したカソード電極の中央部及び角部の計5か所からサンプル(電極面積4 cm²)を切り出してCO生成ファラデー効率を測定し、その面内均一性Aを式(2)に従って算出した。

$$A (\%) = (F_{\max} - F_{\min}) / (F_{\text{ave}} \times 2) \times 100 \quad (2)$$

ここで、CO生成ファラデー効率の最大値をF_{max}、最小値をF_{min}、平均値をF_{ave}とする。

測定したカソード電極サンプル(400 mA/cm²)のCO生成ファラデー効率を、図7に示す。各サンプルのCO生成ファラデー効率は96%以上の値を示し、Aも1.5%と良好であった。更に、面積400 cm²のカソード触媒電極の形状をそのままにして、電流密度50 mA/cm²と100 mA/cm²におけるCO生成ファラデー効率を測定した。結果はそれぞれ

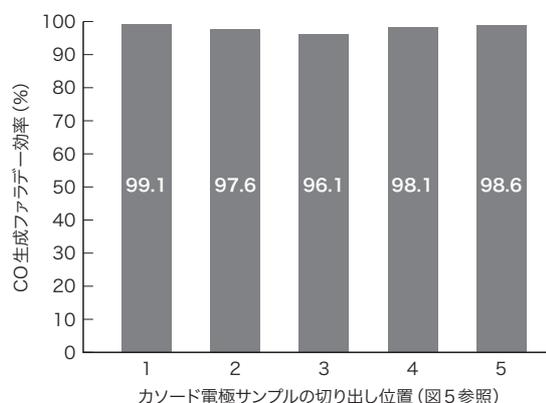


図7. 各サンプルのCO生成ファラデー効率測定結果

図5で作製した大型カソード電極の5か所からサンプルを切り出して、CO生成ファラデー効率を測定し、面内均一性が1.5%と良好であることを確認した。

Results of measurements of CO production faradaic efficiency of five samples cut from prototype cathode catalyst

99%となり、サンプルの結果との比較から、面積400 cm²のカソード触媒電極は全体にわたって均一な触媒層を形成していることを確認した。

また、燃料電池の設計を転用し、面積400 cm²のカソード電極を用いた単セル構成のCO₂電解セルを図8のように試作し、その製作性の確認を行った。このことから、東芝グループの燃料電池製造技術の適用により、大型モジュールのカソード電極が製造できる見通しを得た。これは、東芝グループの燃料電池製造設備が、大型CO₂電解モジュールと共用でき、早期の実用化につながることを意味している。

CO₂電解の実用化に向けた開発計画を、図9に示す。

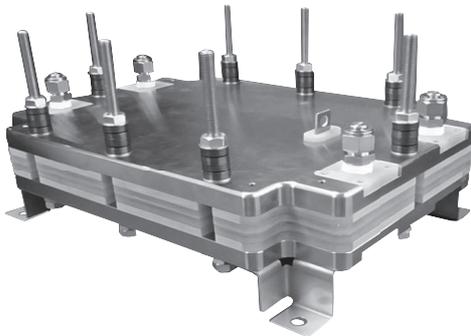
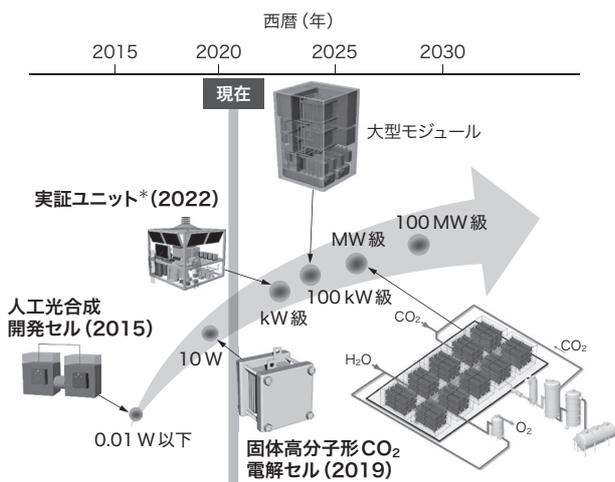


図8. 電極面積400 cm²のCO₂電解セル(単セル)の外観

面積400 cm²のカソード電極を用い、燃料電池の設計を転用して単セル構成のCO₂電解セルを製作した

Single-cell stacked CO₂ electrolysis cell with electrode area of 400 cm²



*環境省「二酸化炭素の資源化を通じた炭素循環社会モデル構築促進事業」による

図9. 大型CO₂電解モジュールの開発計画

100 MW級までのCO₂電解モジュール実用機の開発を計画している。燃料電池の製造アセットや技術が応用できるため、開発期間が短くなり、2025年頃の実用化を見込んでいる。

Plan for development of large CO₂ electrolysis modules

2023年度には実用機のプロトタイプを完成させ、2025年度には社会実装を目指している。

3. ジェット燃料を製造するP2Cプロセスの検討

3.1 SAF

国連の国際民間航空機関が2021年以降は国際線でCO₂排出量を増やさない目標を、航空各社が加盟する国際航空運送協会は2050年までに2005年比でCO₂排出量を半減するなどの行動計画を、それぞれ策定している。そして、これらの達成に向けた対応の一つとして、民間航空会社は持続可能な航空燃料(SAF:Sustainable Aviation Fuel)の調達拡大に取り組んでいる。従来、SAFはバイオ起源のものが主流であったが、その賦存量に限界があるため、CO₂起源のSAFが注目されるようになった。

SAFは、P2Cで製造可能な化成品の一つである。以降では、SAFを製造するP2Cプロセスについて述べる。

3.2 大規模P2Cプラントの仕様

ジェット燃料は、炭素数12~15の炭化水素を主成分とする軽質油であり、一般には原油を精製して製造される。気体であるCOからジェット燃料を製造する場合、COを鎖状に結合させて上記の炭素数の炭化水素にする必要がある。このプロセスでは、触媒の存在下でCOとH₂を反応させ、液体燃料を合成するフィッシュャートロプシュ法(FT合成)を用いる。200~400℃、1~4MPaの条件でFT合成を行うと、幅広い分子量分布を持つ炭化水素が生成する。水素化処理、異性化処理を行った後に蒸留することで、ジェット燃料に適した炭化水素成分を取り出すことができる(連産品処理)。この段階で、原油由来のジェット燃料とほぼ同じ成分となり、最後に各種の添加剤を加えることで製品となる。SAFに適さない成分も、同様の処理により軽油などへの転換が可能であり、これらも合成液体燃料として自動車や船舶で利用できる。

SAF製造量1万kL/年規模のプロセスを、図10に示す。

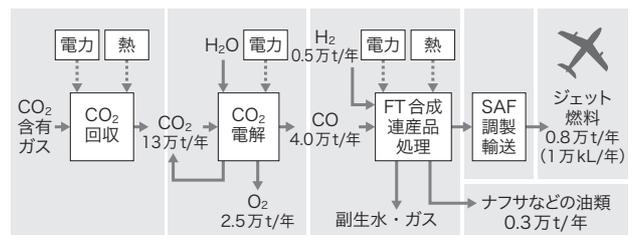


図10. P2CによるSAF製造プロセス

13万tのCO₂から、1万kLのSAFを製造できる見込みである。

Process of sustainable aviation fuel (SAF) production using P2C

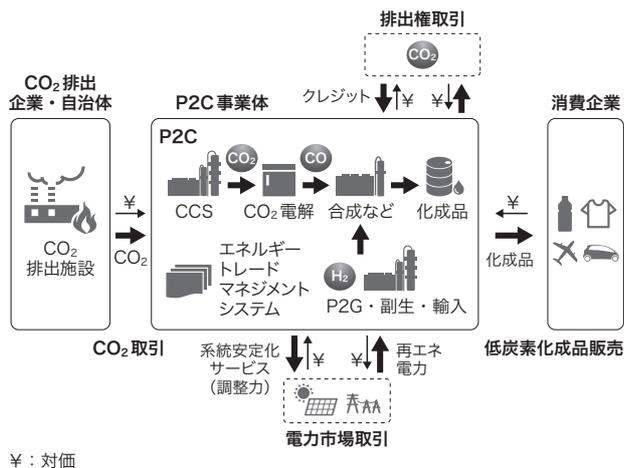


図11. P2CによるSAF製造のビジネスモデルの例

P2Cにより、放置すれば地球環境に負担を掛けるCO₂、及び再生エネルギー由来のH₂やエネルギーを活用して化成品を製造し、様々な対価を得ることができる。

Example of business model of SAF production using P2C

モジュラー構成のCO₂電解設備を用いる場合、スケールアップは基本単位となるモジュールの台数を増やすことで可能である。SAF製造量1万kL/年とした場合、16 Nm³/hのCO製造能力を持つモジュールを、250基束ねることで対応できる。この場合、CO₂回収からFT合成・連産品処理までを含めたプラントの設置面積を、9,000 m²と見積もっている。

このプラントで製造したSAFによるCO₂削減効果を、原油由来のジェット燃料と比較すると、どちらの燃料でも製造から消費までに排出されるCO₂は3.1万t⁽⁷⁾、また各々の製造工程で排出されるCO₂も0.6万tと見積もられた。SAFの製造工程で排出される0.6万tは図10に示すCO₂回収とFT合成・連産品処理の熱に使用する化石燃料からのものである。一方で、SAFでは大気中のCO₂を原料とするため、原油由来のジェット燃料と比較してCO₂を2.5万t削減でき、約80%のCO₂排出量の削減効果があると試算された。

図11に、P2CによるSAF製造のビジネスモデルの一例を示す。2030年代の事業環境を想定すると、必要な原料及びエネルギーは、CO₂は近隣の排出施設からの調達、再生エネルギー由来の電力(グリーン電力)は安価な再生エネルギー余剰電力を調達する仕組みからの調達や非化石証書の活用、H₂はP2G施設からの調達、あるいは輸入H₂・副生H₂の調達が可能と考えられる。このビジネスモデルの製造品は、製品自体の価値と低炭素価値を持っており、通常は、両者を合わせた価値への対価を得ることになるが、顧客の低炭素要求水準に適合するよう排出権取引も行う。また、電力系統側の需給バランス調整をSAFの製造量の増減で対応する、調整力への対価も期待できる。

4. あとがき

現在、多くの化成品が化石燃料から製造されており、再生エネルギーの主力電源化やエネルギー効率の向上などの取り組みだけでは、カーボンニュートラルの実現は難しい。ここで述べたP2Cを含むカーボンリサイクルシステムを、社会に実装してCO₂を資源化する取り組みは、この課題解決に貢献できる。

P2Cなどの新しいエネルギーシステムの構築には、社会制度の変更も必要となる。東芝グループは、P2C技術に関心のある企業や自治体・政府と連携して、その実用化に取り組んでいく。

文献

- (1) 菅野義経, ほか. 光電気化学セルを用いたソーラーフューエル技術の開発. 東芝レビュー. 2016, 71, 5, p.56-59. <https://www.global.toshiba/content/dam/toshiba/migration/corp/techReviewAssets/tech/review/2016/05/71_05pdf/b07.pdf>, (参照 2021-03-25).
- (2) Tamura, J. et al. Electrochemical reduction of CO₂ to ethylene glycol on imidazolium ion-terminated self-assembly monolayer-modified Au electrodes in an aqueous solution. Physical Chemistry Chemical Physics. 2015, 17, 39, p.26072-26078.
- (3) 小藤勇介, ほか. "Auナノ粒子触媒によるCO₂還元セルの電流密度向上". 日本化学会 第99春季年会予稿集, 神戸, 2019-03, 日本化学会, 2019, 1PC-023. (DVD-ROM).
- (4) Kofuji, Y. et al. "EFFECTS OF OPERATING PARAMETERS ON POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE CO₂ ELECTROLYSIS CELL". Proceedings of the Nature Conferences on Solar Fuels. Wuhan, China, 2019-10. Springer Nature. 2019, p.48.
- (5) 小藤勇介, ほか. Power to Chemicalsの実現に向けたCO₂電解セルの高電流密度化. 東芝レビュー. 2020, 75, 6, p.48-51. <https://www.global.toshiba/content/dam/toshiba/migration/corp/techReviewAssets/tech/review/2020/06/75_06pdf/f02.pdf>, (参照 2021-03-25).
- (6) 大田裕之, ほか. "CO₂の資源化に向けたCO₂電解技術の開発". 電気評論. 2021, 106, 4, p.33-37.
- (7) Russell, W, S. et al. "Life cycle Greenhouse Gas Emissions from Alternative Jet Fuels". PARTNER Project 28 report, Version 1.2. June 2010. <<https://ascent.aero/documents/2020/02/life-cycle-greenhouse-gas-emissions-from-alternative-jet-fuels-version-1-2.pdf>>, (accessed 2021-4-23).



大田 裕之 OTA Hiroyuki
東芝エネルギーシステムズ(株)
水素エネルギー事業統括部長
日本機械学会会員
Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.



水口 浩司 MIZUGUCHI Koji, D.Eng.
(株)東芝 研究開発センター ナノ材料・フロンティア研究所
トランスデューサ技術ラボラトリー
博士(工学) 日本原子力学会・電気化学会会員
Transducer Technology Lab.



村松 武彦 MURAMATSU Takehiko
東芝エネルギーシステムズ(株)
エネルギーシステム技術開発センター 化学技術開発部
化学工学会会員
Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.