

## ギ酸を生成する人工光合成システム 3 –リン酸カリウム緩衝電解液からのギ酸の分取–

(豊田中研) 塩澤 真人・菊澤 良弘・○加藤 直彦・竹田 康彦

Artificial Photosynthesis System Producing Formic Acid 3 - Separation of formic acid from a potassium phosphate buffer electrolyte - (*Toyota Central R&D Labs., Inc.*) Masahito Shiozawa, Yoshihiro Kikuzawa, ○Naohiko Kato, Yasuhiko Takeda

We are developing highly efficient large-sized artificial photosynthetic cells that reduce CO<sub>2</sub> to organic valuables. The newly designed 1 m<sup>2</sup>-sized cell consisting of an electrochemical reactor and crystalline silicon solar cells converted CO<sub>2</sub> to formate with a high conversion efficiency of 10.5%<sup>1,2)</sup>. Thus, the next challenges are to extract and condense the formic acid in a potassium phosphate buffer (KPi) aqueous solution used as the electrolyte. Formic acid contained in pure water (0.01 molar) was extracted with a high extraction rate in the form of a salt with trioctylamine (NOct<sub>3</sub>), which is an organic base, using an extractant consisting of NOct<sub>3</sub> and an organic solvent. However, the extraction rate lowered when this extractant was applied to formic acid dissolved in the KPi electrolyte. NMR analyses revealed that the formic acid formed potassium formate and hence did not bind to NOct<sub>3</sub>. In this study, we improved the extractant by adding phosphoric acid for protonating the potassium formate to formic acid. In addition, the composition of the KPi electrolyte was adjusted to reduce the amount of the phosphoric acid required. We used a compact mixer-settler for the extraction process. As a result, the NOct<sub>3</sub> salt of formic acid was extracted at a high rate of 82%.

**Keywords :** Formic acid; Artificial photosynthesis; Extraction, Organic base

CO<sub>2</sub> を還元してギ酸に変換する人工光合成セルの高効率化と大型化の両立に取り組んでいる。電気化学リアクターと結晶シリコン太陽電池を組み合わせた最新の 1 m<sup>2</sup> サイズのセルは、10.5%の高いエネルギー変換効率で CO<sub>2</sub> からギ酸を生成した<sup>1,2)</sup>。次の課題は、電解液であるリン酸緩衝水溶液に溶解したギ酸生成物の抽出・濃縮である。ギ酸の純水溶液（濃度 0.01 M）に有機塩基の一種であるトリオクチルアミン(NOct<sub>3</sub>)と有機溶媒を抽出剤に用いると、ギ酸が NOct<sub>3</sub> と塩を形成して高効率で抽出された。しかし、この抽出剤をリン酸緩衝水溶液中のギ酸に適用すると、低い抽出率に留まった。このとき、ギ酸はカリウム塩となり NOct<sub>3</sub> とは結合しないことが NMR 分析よりわかった。そこで、ギ酸カリウムをギ酸にプロトン化させる為のリン酸を抽出液に添加した。抽出プロセスには小型のミキサーセトラーを使用した。さらに、必要なリン酸の添加量を低減する為に、セルの電解液の組成を調整した。これらの結果、ギ酸の NOct<sub>3</sub> 塩が 82%の高い比率で抽出された。1) N. Kato, et al., *Joule* **2021**, 5, 687. 2) N. Kato, et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, 9, 16031.

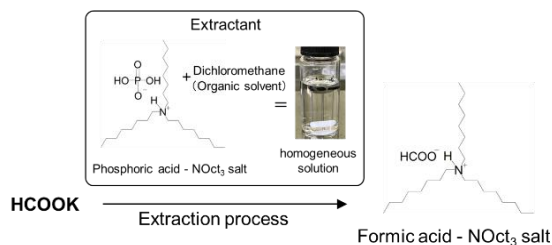


Fig.1 Extraction of formic acid using an extractant consisting of NOct<sub>3</sub> in dichloromethane and phosphoric acid.