

令和元年5月30日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K00602

研究課題名(和文) ナノチューブ電極を用いるCO<sub>2</sub>還元/H<sub>2</sub>生成セルの構築研究課題名(英文) Fabrication of CO<sub>2</sub> Reduction and H<sub>2</sub> Production Systems Using Nanotube Electrodes

研究代表者

金子 聡 (KANECO, SATOSHI)

三重大学・工学研究科・教授

研究者番号：70281079

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本実験では、まず、光電気化学的還元セルの基礎的なデータを取得した。続いて、電極活性や電流効率に関するデータを得た後、スケールアップを念頭に置いて、開発したセルのCO<sub>2</sub>の光電気化学的還元とH<sub>2</sub>の光電気化学的生成に対して、還元セルシステムの最適化を図った。ナノチューブ電極の特性等を調べることができ、炭酸ガスの電気化学的還元において有意義にデータを取得することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃料電池技術の急速な発展に伴い、超長期的には水素をエネルギー源とした水素社会が構築されると考えられている。水素ガスの供給源として、最終的には水から水素を取り出すことが想定されている。しかしながら、水から水素を取り出す技術の確立には、まだかなりの時間を要することが予想され、中長期的には化石燃料などから、水素を生成することになると思われる。しかし、副生成物としてCO<sub>2</sub>やCOが発生するため、その処理技術の確立のためにも、CO<sub>2</sub>の変換・除去技術の開発は、大変重要な意味を持っている。

研究成果の概要(英文)：Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is the ultimate by-product of all processes involving oxidation of carbon compounds and its increasing presence in the atmosphere. In view of the vastness of its supply, CO<sub>2</sub> represents a potential source of C1 feedstock for the production of chemicals and fuels. The thermodynamic stability and the relative kinetic inertness of CO<sub>2</sub> require its preliminary activation or, alternatively, the activation or modification of the substrates. Therefore, the electrochemical method appears to become one of the very suitable methods for the conversion and reduction of CO<sub>2</sub>.

研究分野：環境化学

キーワード：炭酸ガス 水素 ナノチューブ 電気化学的還元 燃料電池

## 1. 研究開始当初の背景

環境問題の一つにマスコミ等で報道されて周知の通り、CO<sub>2</sub>による地球温暖化問題がある。大気中のCO<sub>2</sub>の濃度の増加は、産業水準及び人類の生活水準が向上するにつれて年々増加し、今や370 ppmにもなり、2060年には今の倍になると言われている。一方、燃料電池技術の急速な発展に伴い、超長期的には水素をエネルギー源とした水素社会が構築されると考えられている。水素ガスの供給源として、最終的には水から水素を取り出すことが想定されている。しかしながら、水から水素を取り出す技術の確立には、まだかなりの時間を要することが予想され、中長期的には化石燃料などから、水素を生成することになると思われる。しかし、副生成物としてCO<sub>2</sub>やCOが発生するため、その処理技術の確立のためにも、CO<sub>2</sub>の変換・除去技術の開発は、大変重要な意味を持ってきている。このような状況の中で、電気化学及び光電気化学法によるCO<sub>2</sub>の還元技術は将来発展が期待されている最重要技術の一つとして結論づけられている。

大気中CO<sub>2</sub>を分離回収するために、これまでに数多くの分離プロセスが開発されているが、物理吸収法は吸収液を繰り返し使用することが可能であるため、幅広く用いられてきている。特に、メタノールを物理吸収液として用いるRectisolプロセス法、N-メチルピロリドンを用いるPurisol法及びプロピレンカーボネートを用いるFluor法が有名である。メタノールを溶媒として用いるRectisol法により、現在大気中CO<sub>2</sub>の分離が低温下で工業的に行われている。メタノール-Rectisol法の工業プラントは、これまで70基以上の実績がある。

これまで、CO<sub>2</sub>の電気化学的還元は水溶液系において幅広く研究が行われてきた。種々の金属触媒電極を用いてその還元特性が研究され、大部分の金属電極では得られる還元生成物は、2電子還元生成物であるCOやギ酸のみで、付加価値の高いものは得られなかった。研究代表者は、これまでメタノール溶媒中で各種金属電極や半導体電極を用いてCO<sub>2</sub>の電気化学的還元及び光電気化学的還元を行ってきた。ここで、銅をカソード電極として用い、極低温下(-30℃)で電解還元を行い、還元生成物としてメタンやエチレンの炭化水素類を得ることができた。さらに、メタノール溶媒に溶解させる支持電解質を選択することにより、メタンの電流効率が水溶液系でこれまで報告されている値(20~30%)と比較して、極めて高い生成効率(70%)を実現させることができた。本システムは、アメリカ化学会の学術雑誌Energy & Fuel誌や国内の新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)などにより、その実用化・産業化の可能性が大いに認められている。例えば、アメリカ化学会Energy & Fuel誌に掲載された研究業績は、Most-Accessed ArticlesのRenewable部門で第11位になっており、国内外の研究者から今後の研究動向が注目されている。

研究代表者は、米国アリゾナ州立大学のJohn C. Crittenden教授の研究室で博士研究員として研鑽を積んでおり、Crittenden教授はアメリカ化学会の学術雑誌Environmental Science & Technology誌のAssociate Editorを務め、ナノテクノロジーの環境分野への応用研究の第一人者である。研究代表者は、Crittenden教授の下でCO<sub>2</sub>還元のための新規な酸化チタンナノチューブの作製法を考案した。得られた知見は、材料関連の国際的な学術雑誌であるScripta Materialia誌(Elsevier Science)に掲載され、Most Download Articles [Hottest Articles]で第1位となり、新規環境材料の創製技術として高い評価を受けている。

## 2. 研究の目的

メタノール溶媒にCO<sub>2</sub>を吸収させ、銅電極を用いて高い電流効率でメタンやエチレンを生成させることが可能となりつつあるため、将来実用化できる可能性が大きい。システムの実用化を鑑みると、エチレンやエタンなどの高次な炭化水素類をより高効率で得ることが必要である。

これまでのシステムでは金属電極を用いて還元を行ってきたため、今後はCO<sub>2</sub>還元やH<sub>2</sub>生成のための電極設計及び電極開発が、国内外のプラントメーカー・電力会社から求められている。したがって、CO<sub>2</sub>還元のための実用的な電気化学的還元セルの開発が必要である。現在、研究代表者は、アメリカCrittenden教授、ノルウェーSINTEF研究所のSen Mei博士、フランスGESEC R&D社(半導体製造メーカー)のJ.C. Bourgoin博士との共同研究を行っており、この電気化学的還元セルの開発において、スカイプや電子メール等で連絡を密にしている予定である。本研究では、ナノチューブ電極を電気化学的還元セルに組み入れ、CO<sub>2</sub>の新規反応セル、又はH<sub>2</sub>の光電気化学的生成セルを構築することが目的になる。

本実験では、まず、光電気化学的還元セルの基礎的なデータを取得する。続いて、電極活性や電流効率に関するデータを得た後、スケールアップを念頭に置いて、開発したセルのCO<sub>2</sub>の光電気化学的還元とH<sub>2</sub>の光電気化学的生成に対して、還元セルシステムの最適化を図った。

## 3. 研究の方法

ナノチューブ電極を利用した、CO<sub>2</sub>の光電気化学的還元とH<sub>2</sub>の光電気化学的生成を行う光・電気化学的システムは、操作条件を制御することにより、CO<sub>2</sub>還元とH<sub>2</sub>生成に両方に用いるこ

とができる。したがって、そのままプラントに応用することができる可能性が大きい。本セル系は、本研究計画の完了によって、実用化にほぼ近い段階に達すると思われる。将来的に、フランス GESEC R&D 社により本 CO<sub>2</sub> 還元 / H<sub>2</sub> 生成セルを応用したミニプラントを試作する計画になっており、本システムの実用化はかなり近いと予想される。本関連研究は国内外で全く見あたらず、独創的、先駆的研究であると思われ、将来的に工業・産業の分野で多大に寄与すると思われる。

#### 4 . 研究成果

得られた研究成果は、以下の通りである。

・陽極酸化法により作製した酸化チタンナノチューブを用いて、アノード電極として使用し、カソードに銅金属電極を用いて、光電気化学的還元セルを構築した。炭酸ガスの電気化学的還元で使用し、炭酸ガスをメタンやエチレンなどの炭化水素類に還元することができた。

#### 5 . 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] ( 計 6 件 )

1. Optimization of Alachlor Photocatalytic Degradation with Nano-TiO<sub>2</sub> in Water under Solar Illumination: Reaction Pathway and Mineralization.  
Md Molla, Mai Furukawa, Ikki Tateishi, Hideyuki Katsumata, [Satoshi Kaneco](#)  
Clean Technologies, 1(1), 141-153 (2018). ( 査読有 )
2. Solar photocatalytic decomposition of Probenazole in water with TiO<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.  
Md Ashraful Islam Molla, Mai Furukawa, Ikki Tateishi, Hideyuki Katsumata, [Satoshi Kaneco](#)  
Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 40(20), 2432-2441 (2018).
3. Degradation, kinetics, and mineralization in solar photocatalytic treatment of aqueous amitrole solution with titanium dioxide.  
Md Ashraful Islam Molla, Shamim Ahsan, Ikki Tateishi, Mai Furukawa, Hideyuki Katsumata, Tohru Suzuki, [Satoshi Kaneco](#)  
Environmental Engineering Science, 35(5), 401-407 (2018).
4. Indirect photocatalytic reduction of arsenate to arsenite in aqueous solution with TiO<sub>2</sub> in the presence of hole scavengers.  
Abdus Samad, Shamim Ahsan, Ikki Tateishi, Mai Furukawa, Hideyuki Katsumata, Tohru Suzuki, [Satoshi Kaneco](#)  
Chinese Journal of Chemical Engineering, 26(3), 529-533 (2018).
5. Photocatalytic degradation of Linuron in aqueous solution with nanosized TiO<sub>2</sub> under sunlight irradiation.  
Satoshi Morisawa, Mai Furukawa, Ikki Tateishi, Hideyuki Katsumata, [Satoshi Kaneco](#), Kazuaki Masuyama  
科学・技術研究, 7(2), 119-122 (2018).
6. Photocatalytic Degradation of Fenitrothion In Water With TiO<sub>2</sub> Under Solar Irradiation.  
Md Ashraful Islam Molla, Mai Furukawa, Ikki Tateishi, Hideyuki Katsumata, Tohru Suzuki, [Satoshi Kaneco](#)  
Water Conservation & Management, 2(2), 1-5 (2018).

[ 学会発表 ] ( 計 14 件 )

1. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution with TiO<sub>2</sub> in the presence of formic acid  
( 三重大院工・三重大国際環境研究セ )  
○Jahida Binte Islam・古川真衣・立石一希・勝又英之・[金子聡](#)

- 第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018 年 11 月 3, 4 日, 名古屋大学.
2. Rh を  $\text{TiO}_2$  に還元担持した光触媒を用いるスクロース水溶液からの水素生成  
(三重大院工・三重大国際環境教育セ)  
○大野一輝・古川真衣・立石一希・勝又英之・金子聡  
第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018 年 11 月 3, 4 日, 名古屋大学.
  3. CdZnS の可視光水素生成による光触媒活性評価  
(三重大院工・三重大国際環境教育セ)  
○坂本惇平・勝又英之・立石一希・古川真衣・金子聡  
第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018 年 11 月 3, 4 日, 名古屋大学.
  4.  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$  ヘテロ接合光触媒による水素生成  
(三重大院工, 三重大国際環境教育セ)  
○小口恭介・勝又英之・立石一希・古川真衣・金子聡  
第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018 年 11 月 3, 4 日, 名古屋大学.
  5. 窒素欠損と酸素ドーブを伴うグラファイト状窒化炭素の一段階合成とその光触媒活性  
(三重大院工・三重大国際環境教育セ)  
○東史哉・勝又英之・立石一希・古川真衣・金子聡  
第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018 年 11 月 3, 4 日, 名古屋大学.
  6. 界面活性剤被覆磁性モンモリロナイト吸着剤による分散固相抽出を用いる前濃縮法の開発  
(三重大院工・三重大国際環境教育研究セ)  
○岡田拓美・古川真衣・立石一希・勝又英之・金子聡  
第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018 年 11 月 3, 4 日, 名古屋大学.
  7. 磁気力オリン吸着前濃縮を併用した電気加熱原子吸光分析法による Rh の定量  
(三重大院工・三重大国際環境教育研究セ)  
○倉田りさ子・古川真衣・立石一希・勝又英之・金子聡  
第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018 年 11 月 3, 4 日, 名古屋大学.
  8.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  を用いたフェントン反応によるジクロフェナク分解  
(三重大院工・三重大国際環境教育研究セ)  
○平田卓也, 勝又英之, 古川真衣, 立石一希, 金子聡  
第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018 年 11 月 3, 4 日, 名古屋大学.
  9.  $\text{CuS}/\text{ZnS}$  を用いるフミン酸含有  $\text{S}^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$ -水溶液からの水素生成とフミン酸の分解  
(三重大院工・三重大国際環境教育研究セ)  
○中野舜也・古川真衣・立石一希・勝又英之・金子聡  
第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018 年 11 月 3, 4 日, 名古屋大学.
  10. 銅ナノ粒子担持炭素担体電極を用いた  $\text{CO}_2$  の電気化学的還元  
(三重大院工・三重大国際環境教育研究セ)  
○植本尚貴・古川真衣・立石一希・勝又英之・金子聡  
第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018 年 11 月 3, 4 日, 名古屋大学.
  11.  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AgBr}$  三元系光触媒の可視光活性評価  
(三重大院工・三重大国際環境教育研究セ)  
○辻本駿弥・勝又英之・古川真衣・立石一希・金子聡  
第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018 年 11 月 3, 4 日, 名古屋大学.
  12.  $\text{CuAg}/\text{TiO}_2$  を用いた硝酸イオン還元による選択的アンモニア合成法の開発  
(三重大院工・三重大国際環境教育研究セ)  
○加藤亮太・古川真衣・立石一希・勝又英之・金子聡  
第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018 年 11 月 3, 4 日, 名古屋大学.
  13. 金属有機構造体 (MOF) と形態修飾された  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  のコアシェル型光触媒の可視光活性  
(三重大院工・三重大国際環境教育研究セ)  
○楠滝智晴・勝又英之・古川真衣・立石一希・金子聡  
第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018 年 11 月 3, 4 日, 名古屋大学.
  14. Ni 電極を用いる金属担持  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子懸濁メタノール溶媒中の  $\text{CO}_2$  の電気化学的還元

(三重大院地域イノベ, 三重大院工, 三重大学国際環境教育研究セ)  
○松本涼希・古川真衣・勝又英之・立石一希・金子聡  
第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2018年11月3,4日, 名古屋大学.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等 なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：なし

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：なし

ローマ字氏名：