

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 30 日現在

機関番号：82704

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550187

研究課題名（和文）

二酸化炭素の電気化学的固定化技術の開発とクリーンエネルギーの創出

研究課題名（英文）

Electrochemical reduction of CO₂ and production of clean energy

研究代表者

中田 一弥 (Kazuya Nakata)

公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・重点研究室光触媒グループ・常勤研究員

研究者番号：70514115

研究成果の概要（和文）：本研究では、電気化学的還元（電解還元）法に着目し、エネルギー源として太陽光を用いて二酸化炭素を電解還元法で有用物質に高効率で変換（固定化）する技術を確認するとともに、電解還元法で生成した生成物からクリーンエネルギーとして利用できる液体燃料を生成することを目的とする。具体的に下記の成果を挙げた。（1）ダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の還元法の確立、（2）有用化学原料の高効率生産、（3）二酸化炭素と海水を原料とする電解還元法の開拓、（4）太陽光エネルギーを用いた電解還元システムの構築

研究成果の概要（英文）：This study is focused on development of CO₂ reduction system at boron-doped diamond electrodes, and production of useful chemicals with high efficiency. We achieved that (1) fabrication of electrochemical reduction system using diamond electrodes, (2) high-yield production of useful chemicals, (3) electrochemical reduction using CO₂ and sea water, (4) development of electrochemical reduction system driven by solar energy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
22 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
23 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
24 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：電気化学

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化対策として、二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスの排出を抑制する取り組みが行われている。しかしながら、大気中の二酸化炭素濃度は上昇を続けており、地球温暖化を緩和・抑止し持続可能な社会を構築するためには現行の取り組みでは不十分と考えられる。また、二酸化炭素問題への対策として、地中貯留・海洋隔離や、生物を利

用した吸収固定技術の研究がすすめられているものの、これらは二酸化炭素の循環利用・再資源化ができないことや、効率・大容量化・コストという点で不満が多い。そのため、二酸化炭素を固定化し、かつ有効利用する新たな技術が求められている。

これまで我々のグループでは、電解還元法によって二酸化炭素をアルコールなどの有機物に変換できることを報告してきた

(Nature, 1979, 277, 637)。しかし、この方法は二酸化炭素を再資源化して有用物質に変換する優れた方法であり、かつ用いる電極によって生成物を制御できるにもかかわらず、効率性が低いため、研究の余地が十分に残されていた。

一方、本申請者は現在、ダイヤモンド電極について研究を行っている。ダイヤモンド電極は化学的に不活性であり、過電圧が大きく、広い電圧領域での電解還元に適している。そこで、ダイヤモンド電極を用いた電解還元を行うことで、これまでの問題であった低効率性を改善し、二酸化炭素を固定化する基盤技術として提案できるのではないかと考えた。実際にダイヤモンド電極を用いて予備実験を行った結果、これまで比較的高効率で電解還元できることが知られていた銅電極を用いた場合(9%)に比べて高い効率(17%)をしめした。

さらに、電解還元法によって生成した気体の中には CO と H₂ が含まれていた。これらはクリーンエネルギーとしての利用が期待されているメタノールやジメチルエーテルの合成原料そのものである。つまり、二酸化炭素の電解還元によって生成した気体を最終的に上記の液体燃料に変換することができれば、二酸化炭素を化石燃料に替わる炭素資源として有効利用できるのではないかと考えた。

本研究では上記システムを太陽光エネルギーを用いて稼働させる着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、電気化学的還元（電解還元）法に着目し、エネルギー源として太陽光を用いて二酸化炭素を電解還元法で有用物質に高効率で変換（固定化）する技術を確認するとともに、電解還元法で生成した生成物からクリーンエネルギーとして利用できる液体燃料を生成することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) ダイヤモンド電極を用いた電解還元法の確立

① 二酸化炭素の電解還元反応の検討・最適化

・ダイヤモンド電極と白金電極からなるセルを用い、二酸化炭素をバブリングによって電解質溶液に溶解させる。定電圧を印加し、電流値の変化と気体発生量をモニターする。

・試験後は、発生気体と二酸化炭素の減少量から電解還元効率を算出する。最適な電圧を決定する。

・電極間の距離と電解効率の関係性について考察する。

・発生気体の同定をガスクロマトグラフ（本研究室の設置）によって行い、最適な電解還

元の条件を確立する。

・電解効率の算出を行い最適条件を抽出する。

② 電解質溶液の選択

・電解質溶液を調整するための溶媒を選択する。初めに、二酸化炭素の溶解度が高いメタノールなどのアルコールを用いる。さらに、他のプロトン性溶媒、非プロトン性溶媒 (DMF, アセトニトリルなど) の検討も行う。

・支持電解質を選択する。具体的には NBu₄⁺, NEt₄⁺, ClO₄⁻, PF₆⁻, BF₄⁻等を組み合わせた塩を用いて最適な条件を見出す。

・生成気体の溶媒依存性の検証を行う

(2) 液体燃料の生成

・電解還元により生成した CO と H₂ を耐圧容器（本研究室備品）に導入し、Cu/ZnO 触媒（市販）存在下で高温（200℃）においてメタノールおよびジメチルエーテル生成反応を行う。

・電解還元により得た CO と H₂ 以外の不純物は、ガス分離膜（市販、セラミック製）を用いて除去を行う。

・生成したメタノールおよびジメチルエーテルを、蒸留によって分離・精製する。

・液体燃料の生成量と反応に要したエネルギー量の関係の算出する。

・最終的には電解還元で発生した気体を耐圧容器へと直接導入できるように、ラインをハンドメイドで構築する。

(3) 太陽光エネルギーを駆動力とした電解還元システムの構築

・太陽電池パネル（本研究室設備）と電解還元セルの電源を接続する。また周辺装置を組み立てる（太陽電池パネルの出力は一枚当たり 125 Wh であり、電解還元セルを十分に駆動させることができる）

・太陽光エネルギーを駆動力とした電解還元の実施する。

・天気による発生電力の変化を確認する。

・電解還元を行うための必要な電力以外を貯蓄するバッテリーを設置する。

・貯蓄した電力を用いて、夜間に電解還元を行う。最終的に 24 時間稼働する電解還元システムに構築を図る。

・使用した太陽光エネルギーと生成した液体燃料エネルギー変換効率の算出

4. 研究成果

具体的に下記の成果が得られた。

(1) ダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の還元法の確立

(2) 有用化学原料の高効率生産

(3) 二酸化炭素と海水を原料とする電解還元法の開拓

(4) 太陽光エネルギーを用いた電解還元システムの構築

(1) について：BDD 電極の作製はマイクロ波 CVD 装置を用いた。前処理としてシリコン基板表面をダイヤモンドパウダーで核付けし、原料としてアセトンとトリメトキシボラン（ホウ素濃度：1%）を用いて、BDD を製膜した。作製した BDD 電極は、SEM およびラマン分光法にて確認した。

電解還元は、作用極、対極、参照極にそれぞれ BDD、Pt、Ag/AgCl または Ag/Ag+ 電極を用い、3 電極式の 2 室型のセルで行った。セル内の電解液に窒素をバブリングして溶存酸素を除去した後、二酸化炭素をバブリングすることで溶液内に飽和させた。ポテンシオスタットを用いて定電位を印加して電解還元を行った。還元生成物はガスクロマトグラフ、および高速液体クロマトグラフを用いて定量した。

(2) について：BDD 電極を用いてメタノール溶液中で定電位電解を行った。電解還元の生成物はホルムアルデヒド、ギ酸、水素であった。各生成物のファラデー効率は電位に依存し、-1.7 V vs. Ag/Ag+ ではホルムアルデヒドのファラデー効率が 74% をしめした。また -1.7 V vs. Ag/Ag+ よりも卑側の電位では水素発生が増加し、ホルムアルデヒドのファラデー効率が減少した。比較として他電極を用いて同様に電解還元を行った。その結果、ホルムアルデヒドは低効率で生成するか、ほとんど生成しなかった。これまでの報告において、ホルムアルデヒドの生成例は極めて少なく、BDD 電極を用いた際にホルムアルデヒドが高効率で生成する反応は極めて特異であると言える。ホルムアルデヒドはギ酸の二電子還元により生成したと推測される（ギ酸は CO₂ の二電子還元により生成）。実際に MeOH 電解液にギ酸を加えて電解を行った結果、約 80% の効率でホルムアルデヒドが生成したことを確認した。BDD 電極上では上記の反応が優先的に進行すると推測される。

(3) について：次に、電解液として海水を用いて同様に電解還元を行った。ホルムアルデヒドのファラデー効率は約 36% をしめし、海水を電解液として用いた場合でもホルムアルデヒドを生成できることが明らかになった。

(4) について：太陽光発電パネルを用いて得られた電力を電解還元で使用し、上記の電解還元ができることを確認した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 13 件)

(1) 中田一弥、尾崎拓也、寺島千晶、村上武利、藤嶋昭、栄長泰明、ボロンドー

ブダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の電気化学的還元，電気化学会第 80 回大会，東北大学 川内キャンパス，2013 年 3 月 31 日。

(2) 中田一弥、尾崎拓也、寺島千晶、落合剛、村上武利、栄長泰明、藤嶋昭、ボロンドーダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の電気化学的還元，第 19 回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開，東京大学生産技術研究所コンベンションホール，2012 年 12 月 10 日。

(3) 尾崎拓也、中田一弥、寺島千晶、落合剛、村上武利、藤嶋昭、栄長泰明、BDD 電極を用いた二酸化炭素の電解還元，第 26 回ダイヤモンドシンポジウム，青山学院大学青山キャンパス，2012 年 11 月 20 日。

(4) 安達大雅、中田一弥、寺島千晶、落合剛、村上武利、藤嶋昭、栄長泰明、イオン液体修飾 BDD 電極を用いた CO₂ の電解還元，第 26 回ダイヤモンドシンポジウム，青山学院大学青山キャンパス，2012 年 11 月 20 日。

(5) 尾崎拓也、中田一弥、落合剛、村上武利、藤嶋昭、栄長泰明、BDD 電極を用いた二酸化炭素の電解還元におけるホウ素ドープ量の及ぼす影響，電気化学会第 79 回大会，アクトシティ浜松，2012 年 3 月 31 日。

(6) 中田一弥、安達大雅、尾崎拓也、落合剛、村上武利、栄長泰明、藤嶋昭、ボロンドーダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の電気化学的固定化，電気化学会第 79 回大会，アクトシティ浜松，2012 年 3 月 31 日。

(7) 中田一弥、安達大雅、尾崎拓也、落合剛、村上武利、栄長泰明、藤嶋昭、ボロンドーダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の電気化学的固定化，日本化学会第 92 春季年会，慶応義塾大学 日吉キャンパス・矢上キャンパス，2012 年 3 月 26 日。

(8) 木村洋明、中田一弥、落合剛、酒井秀樹、村上武利、阿部正彦、藤嶋昭、導電性ダイヤモンド電極を用いた電気化学的還元による二酸化炭素の固定化，第 18 回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開，東京大学生産技術研究所コンベンションホール，2011 年 12 月 12 日。

(9) 中田一弥、安達大雅、尾崎拓也、栄長泰明、落合剛、村上武利、藤嶋昭、ボロンドーダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の電気化学的固定化，第 18 回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開，東京大学生産技術研究所コンベンションホール，2011 年 12 月 12 日。

(10) 尾崎拓也、中田一弥、落合剛、村上武利、藤嶋昭、栄長泰明、BDD 電極を用いた CO₂ の電解還元におけるホウ素ドープ量の影響，第 25 回ダイヤモンドシンポジウム，

産業技術総合研究所 共用講堂, 2011年12月7日.

(11) 安達大雅, 中田一弥, 落合剛, 村上武利, 藤嶋昭, 栄長泰明, 表面修飾ダイヤモンド電極を用いたCO₂の電気化学的還元, 第25回ダイヤモンドシンポジウム, 産業技術総合研究所 共用講堂, 2011年12月7日.

(12) 木村洋明, 中田一弥, 落合剛, 酒井秀樹, 村上武利, 阿部正彦, 藤嶋昭, 導電性ダイヤモンド電極を用いた電気化学的還元による二酸化炭素の固定化, 日本化学会第91春季年会, 神奈川大学, 2011年3月27日.

(13) 木村洋明, 中田一弥, 落合剛, 酒井秀樹, 村上武利, 阿部正彦, 藤嶋昭, 導電性ダイヤモンド電極を用いた電気化学的還元による二酸化炭素の固定化, 第17回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, KSP, 2010年12月2日.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称: ホルムアルデヒドの製造方法

発明者: 中田一弥, 藤嶋昭, 村上武利, 落合剛, 栄長泰明, 尾崎拓也

権利者: 公益財団法人神奈川科学技術アカデミー、学校法人慶応義塾

種類: 特願

番号: 2012-232358

出願年月日: 2012/10/19

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中田 一弥 (Kazuya Nakata)

公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・重点研究室光触媒グループ・常勤研究員

研究者番号: 70514115

(2) 研究分担者

藤嶋 昭 (Akira Fujishima)

公益財団法人神奈川科学技術アカデミー・重点研究室光触媒グループ・重点研究室長

研究者番号: 30078307

(3) 連携研究者

()

研究者番号: