

平成 2 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710088

研究課題名（和文）太陽光の集光熱による二酸化炭素の分解

研究課題名（英文）Decomposition of Carbon Dioxide Utilizing Concentrated Solar Thermal Energy

研究代表者

Myo ThanHtay (Myo, ThanHtay)

信州大学・工学部・助教

研究者番号：20590516

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000 円、（間接経費） 1,110,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究は温室効果ガスの一種である二酸化炭素ガスを太陽光の集光によって得られる熱エネルギーを用いて分解することを目的として実施した。本分解反応では、水分解により得られる水素を分解の反応補助として検討した。本研究によって、銅と銅の酸化物間の可逆的な酸化還元能力を利用することで水の分解に必要なエネルギーを著しく軽減させることが可能であることが分かった。これにより、水から太陽エネルギーのみを用いて水素を生成できる可能性が示唆された。副産成果として比較的低い温度で、半導体性質を示す高品質の亜酸化銅薄膜の作製方法を見出すことができた。

研究成果の概要（英文）：This research was carried out for the ambition of decomposing the carbon dioxide gas, which is known as one of the species that cause global warming, utilizing the thermal energy extracted from concentrated solar light. In this decomposition reaction, hydrogen generated by decomposition of water was used. From this research, it was observed that the energy necessary to decompose the water could be reduced significantly by utilizing a reversible reduction-oxidation property of copper and its oxides material system. The potential of extracting hydrogen from water by solar energy was suggested in this research. As a side result, a fabrication technique of a high quality semiconductor cuprite thin film under relatively low temperature was realized.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：太陽光エネルギー CO2分解 水分解 触媒 酸化還元反応 水素生成 環境技術 太陽集光熱

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の進行を止めるには温室効果ガスの成分の一つである二酸化炭素（ CO_2 ）ガスの放出を制限しなければならない状況にある。そのため、 CO_2 を排出しない代替燃料の使用や、排出量を抑えるための工夫が求められ、重要な研究課題となっている。近年は、生成された CO_2 を再利用する方法、地殻中に埋め込む方法、化学反応による分解する方法など様々な処理法が検討されている。その中、アルゴンプラズマのエネルギーを用いて CO_2 を分解する研究があり、反応触媒無しで分解効率が 11%と報告されている[S.H. Yun et. al., J. Ind. & Eng. Chem., 3, (1997), 293]が、実際の応用上では、更なる効率の改善が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では CO_2 分解に必要なエネルギー源として人工プラズマの替りに、自然の太陽光を集光させることで熱エネルギーを作り出し、 CO_2 の分解実験を検討した。 CO_2 から分解された一酸化炭素（ CO ）と酸素（ O_2 ）ガスは再結合して元の CO_2 に戻ることが分解効率を低下させる要因であると考えられており、その現象を抑制するために CO を水素（ H_2 ）で還元反応させ、 CO_2 の分解効率の向上を目指した。この還元反応に用いる H_2 も太陽の集光熱を用い、再利用可能な「亜鉛系（ Zn/ZnO ）又は銅系（ $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ）」の分解補助触媒の酸化還元能力によって水を分解して生成されるものを利用する。持続可能な CO_2 分解仕組みを確立させることで、無尽蔵にある太陽エネルギーの有効活用及び温室効果ガスの軽減につながることを期待して、本研究を実施した。

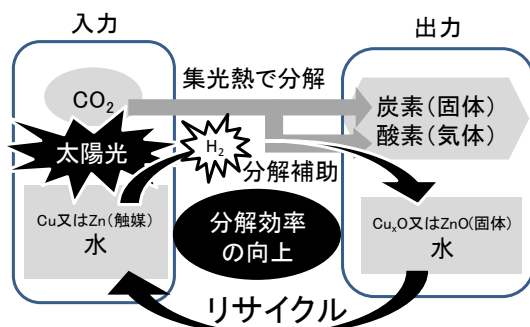


図1：リサイクル可能な CO_2 分解仕組み全体の概要

3. 研究の方法

本研究の仕組み全体の概要を図1に示した。 CO_2 分解補助に水素を用いることで分解効率の向上が期待できる。本仕組みを実現させるために、太陽集光装置の構築及び基本化学反応の有効性を確認する実験について検討した。太陽集光装置には理論的な集光効率が最も高いとされるパラボラ式を採用した(図2)。本方式は理論上、遠望からの並行光線を焦点



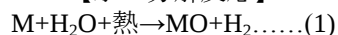
図2：本研究で作製したパラボラ型太陽集光装置の様子（集光板の直径は2メートル）



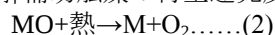
図3：本研究で作製した受光反応室の様子（焦点にグラファイトカーボン製の受光体を設け、2重石英窯で外部と隔離した構造を持つ）

に効率よく（1万倍以上）集められる特徴を持つ。集光装置のパラボラ反射板の焦点には、図3に示した受光反応室を設置した。焦点に集められた高濃度エネルギーを利用して化学反応を行うための受光反応室では耐熱性を担保するために透過性と耐熱性に優れた石英窯を採用し、光の吸収媒体として特別に加工したグラファイトカーボン塊を用いた。また、基本反応の有効性を確かめる実験では、天候の影響を避けるために、自然太陽光を用いた実験に加え、実験室内で集光した赤外線方式の加熱法を用いて試験を行った。水分解実験で用いた分解補助触媒は反応前後の変化を定量的に分析できるように質量を測定した粉状のものと形状が確認できる薄膜状にしたものを用いた。分解対象の水は 2.4 MHz の超音波振動によって霧状態にし、窒素キャリアガスを用いて、分解補助触媒が設置された反応室へ 1.0 L/min の速度で輸送した。本方法に関わる化学反応式の概略を以下に示した。式(1)は水分解の基本反応であり、金属（ M :亜鉛，又は銅）の酸化反応により、水の分解温度を著しく下げることが期待される。式(2)は水分解の補助として用いた分解補助触媒の再生のための還元反応である。式(3)と(4)は CO_2 と CO の分解反応であり、式(1)の反応で得られた水素を分解補助として用いる。本反応に必要な全ての熱エネルギーは太陽光の集光熱を利用する。

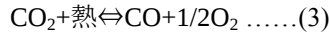
【水の分解反応】



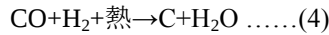
【分解補助触媒の再生還元反応】



【CO₂の熱分解反応】



【COの還元分解反応】



上記の反応から分かるようにCO₂は最終的に固体炭素として回収でき、分解補助触媒として用いた亜鉛又は銅系は最終過程でそれぞれが元の状態に戻っているため再度利用することが期待できる。本方法では実質として水と太陽のエネルギーのみが消費される。

4. 研究成果

本研究で作製したパラボラ式集光装置を図2に示した。本装置は直径2メートルからなるパラボラ形状の集光板から集められた光を面積16 cm²のグラファイトカーボン製の焦点に集める構造であり、太陽軌道の追尾には2軸方式（水平回転及び垂直回転による追尾）を採用した。パラボラ集光板には耐熱性、耐食性、機械的性質が良好なSUS304を鏡面研磨加工して用いた。これにより、ガラス鏡を用いた時に比べ、反射率を70%以上に保ちつつ、装置本体の大幅な軽量化及び低コスト化を実現できた。焦点に設置した受光反応室（受熱反応部）の様子を図3に示した。受光反応室を2重構造の石英製窯の中に隔離し、外部の風による冷却効果を抑制するための機構を備え付けた。また、2重構造の石英製窯に真空排気できる機構を設け、受光体に収集された熱の伝達損失を最低限になるよう工夫した。焦点での温度を非接触輻射式温度計で測定した結果、最大579℃「2012/8/9日（直達日射量：890 W/m²晴れ）12:30時に測定」まで上昇することを確認した。実際の測定データから概算した結果、本装置は面積16 cm²の受光体に実質220倍程度の集光能力を持つことが分かった。CO₂の分解及びZnO触媒の還元に必要な目標温度（2000℃以上）までは達成できなかったが、集光板の面積を現在より5倍程度さらに増やす必要があったと考えられる。また、集光板の反射率を上げ、パラボラの曲率をより正確に加工することで、集光能力の改善を図る余地が残された。

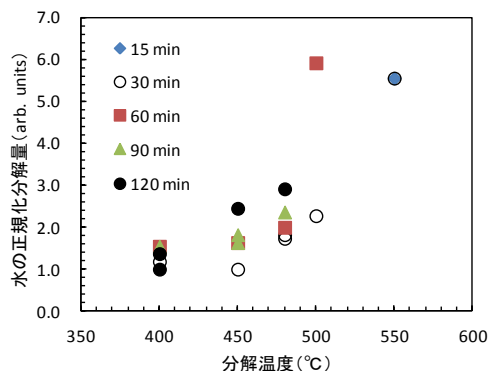


図4：Zn/ZnO系分解補助触媒を用いた水分解実験の結果（分解量は400℃、120 minの時に得られた値で正規化して示した）

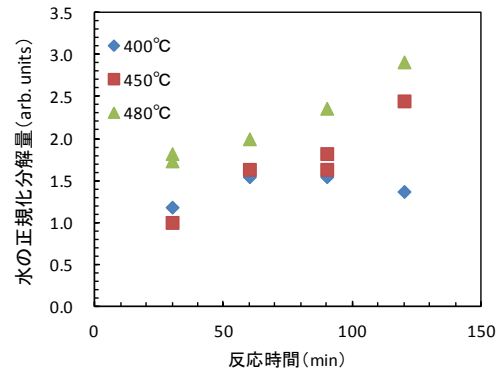


図5：Zn/ZnO系分解補助触媒を用いた水分解量の反応時間依存性（分解量は400℃、120 minの時に得られた値で正規化して示した）

次にZn/ZnO系分解補助触媒を用いた水分解実験の結果を図4に示した。図から分かるように水の分解は400℃程度から確認でき、分解補助触媒の有効面積が1.0 cm²あたりに2.8 μmol程度の水分子が分解されることが分かった。式(1)以外の副反応がなければ、分解後に得られるH₂分子の量も同程度になると考えられる。分解温度が上昇するに伴い、分解効率が高くなる傾向が見られ、550℃では400℃のときに比べ、約6倍程度の向上が確認された。また、分解反応の時間に対して、分解された水分子量の変化について調べた結果を図5に示した。450℃以上の条件では、反応時間とともに分解量が増加している傾向が確認された。一方、400℃の場合、60 min以降において分解速度の飽和傾向が見られた。この結果から、温度が低い条件では、初期の反応で触媒の表面に形成された酸化物質の存在が後半の分解反応の速度を低下させる働きがあると考察できる。反応後に得られたZnOの再生のため、還元実験を5×10⁻³Paの真空下で、700~1000℃の温度範囲で実施したが、分解に必要なエネルギーが不十分であったため、還元反応を確認できなかった。本実験によってZnOの再生にはかなりのエネルギー量が必要であることが分かった。

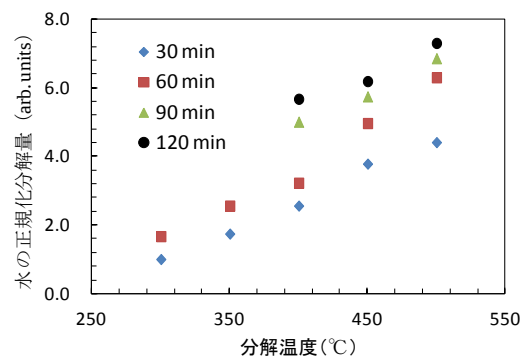


図6：Cu/Cu₂O系分解補助触媒を用いた水分解実験の結果（分解量は300℃、30 minの時に得られた値で正規化して示した）

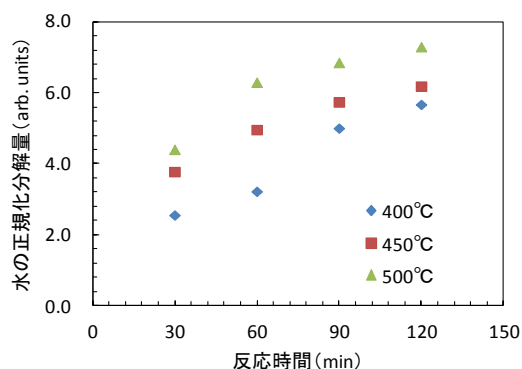


図 7: Cu/Cu_xO 系分解補助触媒を用いた水分解量の反応時間依存性 (分解量は 300°C, 30 min の時に得られた値で正規化して示した)

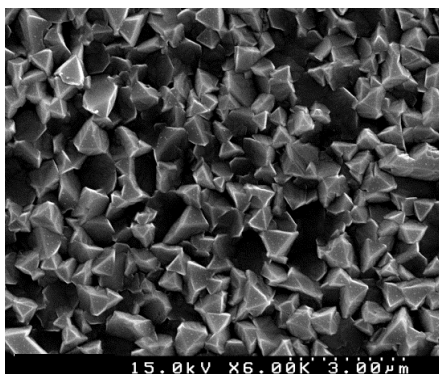


図 8: 530°C で作製した単相 Cu₂O 多結晶薄膜表面の電子顕微鏡像

水分解温度をさらに下げするために Cu/Cu_xO 系分解補助触媒を用いて検討した実験結果を図 6 に示した. 本実験では, 300°C, 30 min の分解条件のとき, 触媒の有効面積が 1.0 cm² 当たり 0.26 μmol の水分子が分解されることが分かった. この値は Zn/ZnO 系に比べて小さいが, 比較的低い温度でも分解が見られ, 温度の上昇とともに分解反応の速度が比例して向上している傾向も確認された. また, 図 7 に示したようにいずれの温度においても分解時間の増加に伴って, 反応速度の上昇が少し飽和していく傾向が見られた. これは, Zn/ZnO 系同様に補助触媒の表面で分解反応後に形成された酸化物層によって表面における酸素吸収能力が低下したことによるものと考えられた. 尚, この飽和傾向は Zn/ZnO 系に比べると緩やかな変化であることが分かった. 銅系の場合, 反応初期では Cu₂O のような亜酸化物相が先に形成されてから, 後半ではさらに CuO 相へと酸化が進むため, 飽和が比較的起こりにくいと考えられる. 水分解反応後に得られた Cu_xO (x=1 又は 2) の還元反応の実験では, 5×10⁻³Pa の真空下において, 450°C から還元反応が確認でき, 550°C では 1 時間程度でほとんどの酸化物が元の銅に還元されていることが分かった. この条件は ZnO の還元と比べ, 比較的低い温度で実現できるため, 繰り返し再利用できる補助触媒として期待できる. 本実験結果から, Cu/Cu_xO

系分解補助触媒を用いることによって 550°C 以下に集光した太陽エネルギーと水のみを用いて, 水素を取り出せる可能性が示唆された. また, Cu/Cu_xO 系分解補助触媒を用いた水分解実験の副産成果として, 反応条件を適切に調整することによって図 8 に示した単相 Cu₂O 多結晶薄膜を比較的低い温度で生成可能な方法を見出すことができた.

本研究は温室効果ガスの一種である二酸化炭素ガスを太陽光の集光によって得られる熱エネルギーを用いて分解することを目的として実施した. 本分解反応では, 水分解により得られる水素を分解の反応補助として検討した. 本研究によって, 銅と銅の酸化物間の可逆的な酸化還元能力を利用することで水の分解に必要なエネルギーを著しく軽減させることが可能であることが分かった. これにより, 水から太陽エネルギーのみを用いて水素を生成できる可能性が示唆された. 副産成果として比較的低い温度で, 半導体性質を示す高品質の亜酸化銅薄膜の作製方法を見出すことができた. 本研究期間内に最終目標である CO₂ の分解仕組み全体の確立までには至らなかったが, 重要な要素である集光技術や水と太陽エネルギーのみから水素を作り出す過程を確かめることができたため, 今後さらに本研究を追及していくための基盤として活かしていきたい.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ① Myo Than Htay, Masahiko Okamura, Ryo Yoshizawa, Yoshio Hashimoto, Kentaro Ito, Synthesis of a cuprite thin film by oxidation of a Cu metal precursor utilizing ultrasonically generated water vapor, Thin Solid Films, 556, 2014, 211-215, 査読あり DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.077

〔学会発表〕(計 2 件)

- ① Myo Than Htay, 太田進也, 橋本佳男, 伊東謙太郎, Cu/Cu_xO 触媒を用いた超音波霧化水の分解, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 19p-PA2-3, 2014.3.19, 青山学院大学.
- ② Myo Than Htay, 岡村雅彦, 吉澤竜, 橋本佳男, 伊東謙太郎, 超音波噴霧水蒸気を用いた Cu₂O 単相薄膜の作製, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 28a-G19-2, 2013.3.28, 神奈川工科大学.

〔その他〕

研究室のホームページ

<http://hashi.shinshu-u.ac.jp/publications.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

Myo Than Htay (Myo, ThanHtay)

信州大学・工学部・助教

研究者番号: 20590516