

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04566

研究課題名（和文）酸素の高回収率を目指した二酸化炭素電解を用いた空気再生の研究

研究課題名（英文）Study on air revitalization using CO₂ electrolysis aiming for high O₂ recovery rate

研究代表者

桜井 誠人（Sakurai, Masato）

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・研究開発部門・研究領域主幹

研究者番号：80344258

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）：本研究ではイオン液体中のCO₂の電気分解による炭素生成を利用して酸素を抽出し低温でCO₂を電解する可能性を調査した。イオン液体をCO₂ガスで飽和させるために、CO₂ガスを1気圧でイオン液体に導入した。[DEME] [TFSI]と[BMIM] [BF₄]の25:75 mol%の混合物中でのサイクリックボルタンメトリーの結果から、-0.5V以上の負電位で還元電流が観測された。電流は熔融物中のCO₂の電気化学的還元に対応すると考えられた。-0.8V～-1.0Vの範囲で定電位電解を行い、得られた試料をSEMおよびEDSを用いて測定した。その結果-1.0Vで電気分解して得られた試料中に炭素が検出された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

宇宙船では資源が非常に限られており、呼吸に消費される酸素も再生が必要である。サバチエ反応（CO₂+ 4H₂→CH₄+ 2H₂O）を用いた空気再生プロセスでは呼吸に含まれるCO₂からO₂の約50%しか回収することができない。本研究ではイオン液体中のCO₂の電気分解による炭素生成を利用して酸素を抽出し低温でCO₂を電解する可能性を調査した。イオン液体は揮発性が極めて低いので、固体吸着剤と同様にガス分離と吸収液の再生が可能である。社会的意義としては温暖化ガスであるCO₂をメタンという燃料に変換することによりCO₂のリユースの方法となり得る。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the possibility of extracting oxygen and electrolyzing CO₂ at low temperature by utilizing carbon production by electrolysis of CO₂ in ionic liquid. In order to saturate the ionic liquid with CO₂ gas, CO₂ gas was introduced into the ionic liquid at 1 atm. From the results of cyclic voltammetry in a 25:75 mol% mixture of [DEME] [TFSI] and [BMIM] [BF₄], a reduction current was observed at a negative potential of -0.5 V or higher. The current was thought to correspond to the electrochemical reduction of CO₂ in the melt. Constant potential electrolysis was performed in the range of -0.8V to -1.0V, and the obtained sample was measured using SEM and EDS. As a result, carbon was detected in the sample obtained by electrolysis at -1.0 V.

研究分野：航空宇宙工学

キーワード：空気再生 CO₂電解 イオン液体 炭素製造 生命維持技術

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

宇宙での人間の活動を考えるとき生命維持システムは不可欠です。有人宇宙活動には酸素供給システムが特に必要です。酸素源として CO₂ の利用が検討され、さまざまなプロセスが開発されてきました。新しいオプションとして、熔融塩中での電気化学的プロセスを使用した CO₂ 分解が提案されています。宇宙開発における将来の様々なニーズを満たすために、新技術の可能性を追求し、技術オプションの数を増やすことが重要です。

宇宙船における希薄 CO₂ の分離と濃縮について研究しました。産総研では発電所などから排出される高濃度の CO₂ をイオン液体で分離・除去する研究を行ってきました。イオン液体は単位重量あたり大量の CO₂ を吸着し、かつ不揮発性液体のため真空を利用して脱着することができます。そしてイオン液体を調整し、吸着カラムを 2 段階にすることで、希薄な CO₂ を分離および濃縮できるようになりました¹⁻⁵⁾。イオン液体吸着剤で二酸化炭素を除去する例では、中空糸膜接触装置の使用が報告されています⁶⁾。

酸素源としての CO₂ の使用が提案されており、プラズマ、サバテエ反応、化学反応などのさまざまなプロセスが開発されています。サバティエ反応 (CO₂+4H₂→CH₄+2H₂O) を利用した空気再生システムでは、原則として宇宙飛行士の呼気に含まれる CO₂ の約 50% しか回収できません。これは、副産物として発生した CH₄ を宇宙空間に放出して H₂ を放棄するためです。サバテエ反応以外の CO₂ 削減方法として、CO₂ を水に溶かして電気分解する方法が試みられています。しかし水溶液中ではアルコールや酸などのさまざまな副産物が生成されます。

同志社大学は、月の土壌から資源を回収するために熔融塩の電気分解を研究していました。炭素は、CO₂ が KCl などの熔融塩で溶融および電気分解されると析出することが知られています。Series-Bosch システムの炭素生成反応器が研究されました⁷⁾。イオン液体とその場の資源利用による CO₂ と H₂ からの炭素形成のための触媒再生が研究されました^{8,9)}。このように、この研究では、高温の熔融塩ではなく、室温のイオン液体中で CO₂ を電気分解することによって炭素を沈殿させる試みが行われました。水溶液とは異なり、イオン液体中での CO₂ の電気分解は副産物を生成しないため、空気再生に適した技術と考えられています。

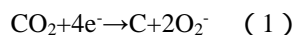
2. 研究の目的

電解質としてのイオン液体は、化学的および物理的に安定であり、揮発性が低く、電位窓が広く、導電率が高いなどの優れた特性の点で、CO₂ の還元および電気分解に適していると考えられています。また、熔融物への CO₂ の溶解度も、水性電解質への溶解度よりも大きいと予想されます。これらの有利な特性を使用することにより、電気化学的プロセスは二酸化炭素を分解できるはずです。さらに、イオン液体の混合物は、CO₂ 吸収液として広範囲の圧力に適用されることが期待されています。

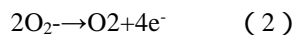
この研究は、CO₂ 吸収と炭素形成に焦点を当てました。このレポートでは、[DEME][TFSI]と[BMIM][BF₄]がイオン液体として選択されました。フッ化物陰イオンを有するイオン液体は、CO₂ の溶解度が高いと言われていています。フッ素化アニオンを導入することにより、イオン液体と CO₂ の相互作用が高まると考えられます。これらのイオン液体の化学構造を Fig. 1 に示します。イオン液体中の CO₂ 還元を理解するために、[DEME][TFSI]と[BMIM][BF₄]で、電圧を掃引して電流を観測しながら電気化学セルで行うサイクリックボルタンメトリーを使用して電気分解を完了しました。

Fig. 2 にイオン液体中の CO₂ 電解反応の原理を示します。以下の式は、非水溶液中で炭素と酸素を生成するための電気化学的プロセスによる CO₂ 分解の電気化学的反応を表しています。

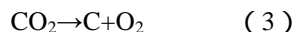
カソード反応



アノード反応

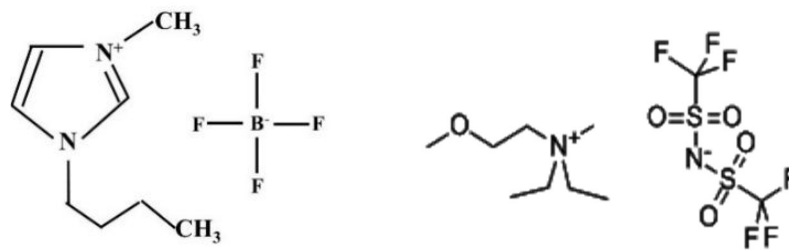


全体的な反応



3. 研究の方法

CO₂ 削減プロセスの可能性を確認するための実験的試みが行われました。密閉された 3 電極セルを作製し (Fig.3) 実験セルとして使用しました。堆積した炭素を観察するためには、複数の陰極電極を用意する必要があり、安価なニッケルを使用しました。白金は化学的安定性があるためアノードとして使用され、Ag は準参照電極として使用されました。[DEME][TFSI]および[BMIM][BF₄]を、25°C の試験液体として使用しました。[DEME][TFSI]と[BMIM][BF₄]の混合比は、それぞれ 75 : 25、50 : 50、25 : 75 [mol%]です。電気分解は、CV によって決定される特定の還元電位で実行されます。電気分解によって得られた炭素沈着は、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) およびラマン分光法と組み合わせた走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用して評価されました。



(a) [BMIM][BF₄] – C₈H₁₅N₂BF₄ (b) [DEME][TFSI] – C₁₀H₂₀F₆N₂O₅S₂

Fig. 1. Chemical structure of ion liquid.

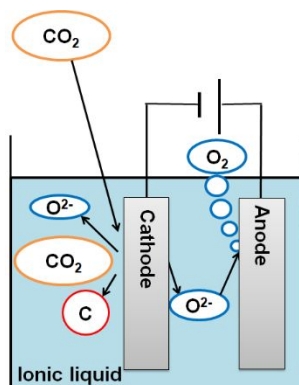


Fig. 2. Principle of CO₂ electrolytic reaction in ionic liquid.

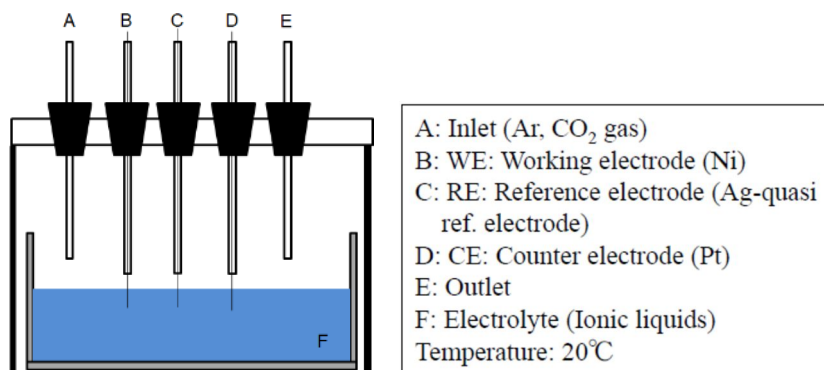


Fig. 3. A sealed three-electrode cell.

4. 研究成果

実験の準備として CO₂ ガスで飽和させるために、CO₂ ガスを 1 気圧でイオン液体をバブリングしました。対照実験として、Ar ガスにおいても 1 気圧でイオン液体をバブリングしました。

A. [DEME][TFSI] (75 mol%) と [BMIM][BF₄] (25 mol%) の混合物

[DEME][TFSI] と [BMIM][BF₄] を 75:25 mol% 混合した CV の結果から、-1.9V 未満の電位で還元電流が観測されました。溶融物中の CO₂ の電気化学的還元。この対応を確認するために、定電位電解を -1.9V と -2.0V で行い、得られたサンプルを SEM と EDS を使用して測定しました。還元前の Ni 電極の分析結果では炭素の存在は確認されませんでした。これらの電位で定電位電解を行った後に得られた、洗浄されていないサンプルからの炭素の存在は 9at.% でした。この炭素はイオン液体の成分の可能性が有ります。

B. [DEME][TFSI] (50 mol%) と [BMIM][BF₄] (50 mol%) の混合物

次に、[DEME][TFSI] と [BMIM][BF₄] を 50:50 mol% 混合した CV の結果から、-1.6 ~ -2.2V の電位で還元電流が観測されました。CO₂ の分解、定電位電解は -1.6V、-1.8V、-2.0V、-2.2V で行われ、得られたサンプルは SEM と EDS を使用して測定されました。還元前の Ni 電極の分析結果では炭素の存在は確認されませんでした。これらの電位で定電位電解を行った後に得られた、洗浄されていないサンプルからの炭素の存在は 12at.% であった。この炭素はイオン液体の成分の可能性が有ります。

C. [DEME][TFSI] (25 mol%) と[BMIM][BF₄] (75 mol%) の混合物

[DEME][TFSI]と[BMIM][BF₄]を 25:75mol%混合した CV の結果から、Fig. 4 に示すように、-0.5V よりも負の電位で還元電流が観察されました。IL 混合物中の CO₂ の電気化学的還元に対応すると考えられました。この対応を確認するために、還元電流の大きさが-0.8~-1.0 V の範囲で増加することを前提として、この範囲で定電位電解を行い、得られたサンプルを SEM および EDS を使用して測定しました。その結果、Table 1 に示すように、電極上の材料の総量は、-1.0 V での電気分解によって得られたサンプルで 25at.%の炭素が検出されたことを示しており、CO₂ の還元を示唆しています。

[DEME][TFSI]および[BMIM][BF₄] (25:75 mol%) の場合、この条件下でイオン液体の混合比が CO₂ 吸収に最適である可能性があるため、25 at.%の炭素堆積が観察されました。試験した他の電解質比と比較して、WE の CO₂ 還元反応では 25:75 mol% から最も多くの炭素が確認されました。作用電極からの炭素堆積は、CE の酸素発生反応を示唆しています。

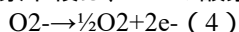


Table 1. Results of total amount of material (at.%) on the electrode for each electrolyte with different mixing ratios of [DEME][TFSI] and [BMIM][BF₄] by EDS analysis.

	25:75 mol%	50:50 mol%	75:25 mol%
C (at.%)	25	12	9
O (at.%)	4	4	2
Ni (at.%)	71	84	89

室温および 1 気圧で CO₂ を分解するための新しい電解質組成物は、電気化学的測定と CO₂ の定電位電解によって評価されました。[DEME][TFSI]と[BMIM][BF₄] (25:75 mol%) の混合塩で CO₂ の還元が見受けられました。対極への炭素の堆積により、間接的な酸素発生が示唆されました。

将来的には、CO₂ の還元を確認するために酸素発生を測定する予定です。また、他のイオン液体、混合比、および電圧も試みる予定です。将来的には Fig.5 に示す CO₂ 分離濃縮と CO₂ の還元を一体化したシステムを想定しています。

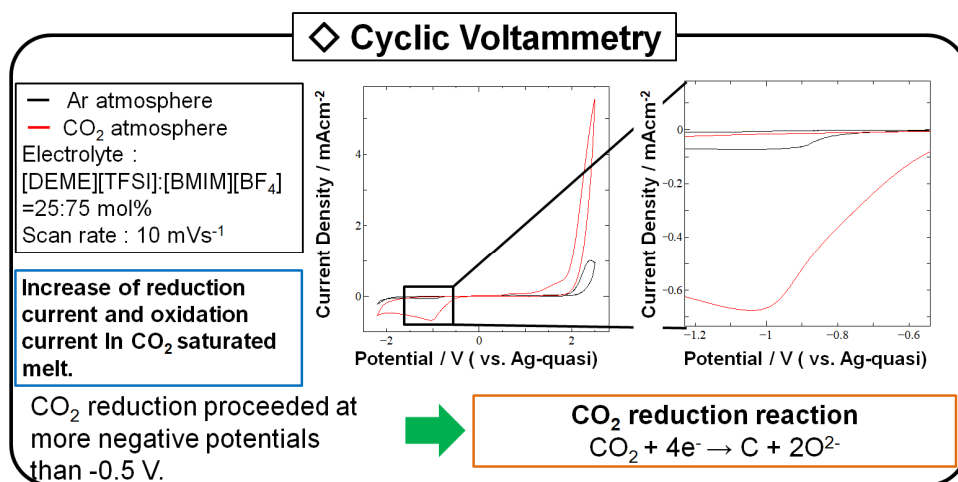


Fig. 4. Cyclic voltammetry for CO₂ reduction process.

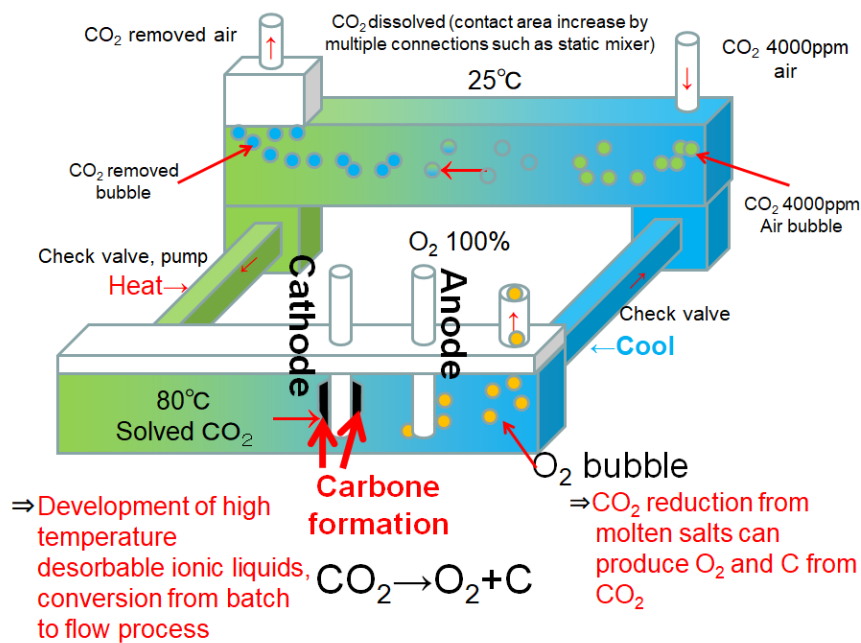


Fig.5 Air regeneration that combines the circulating flow of ionic liquid and CO₂ electrolysis

参考文献

- 1) Mitsuhiro Kanakubo, Takashi Makino, Tatsuya Umecky, and Masato Sakurai, "Effect of partial pressure on CO₂ solubility in ionic liquid mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide," *Fluid Phase Equilibria*, 420, (2016) 74-82.
- 2) Mitsuhiro Kanakubo, Takashi Makino, and Tatsuya Umecky, "CO₂ solubility in and physical properties for ionic liquid mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide," *Journal of Molecular Liquids*, 217, (2016) 112-119.
- 3) Mitsuhiro Kanakubo, Takashi Makino, Takayuki Taniguchi, Toshiki Nokami, and Toshiyuki Itoh, "CO₂ Solubility in Ether Functionalized Ionic Liquids on Mole Fraction and Molarity Scales," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 4, (2016) 525-535.
- 4) Takashi Makino, Tatsuya Umecky, and Mitsuhiro Kanakubo, "CO₂ Absorption Properties and Mechanisms for 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ether-Functionalized Carboxylates," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, (2016) 12949-12961.
- 5) M. Kanakubo and K. R. Harris, "Density of 1-Butyl-3-methylimidazolium is (trifluoromethanesulfonyl) amide and 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethanesulfonyl) amide over an Extended Pressure Range up to 250 MPa," *Journal of Chemical Engineering Data*, 60, 1408 (2015).
- 6) Stephen F. Yates, Rebecca J. Kamire, Phoebe Henson, and Ted Bonk, "Carbon Dioxide Removal by Ionic Liquid Sorbent (CDRILS) System Development," *Proc. 48th International Conference on Environmental Systems, ICES-2018-17*, (2018).
- 7) Christine Stanley, Bill Barnett, Paul Matter, Michael Beachy, and Sarah F. Kelly, "Alternative Carbon Formation Reactors for the Series-Bosch System," *Proc. 48th International Conference on Environmental Systems, ICES-2018-22*, (2018).
- 8) Brittany R. Brown, Eric T. Fox, Laurel J. Karr, Christine M. Stanley, Morgan B. Abney, Dave N. Donovan, Mark S. Paley, and Jesse L. McLeroy, "Utilizing Ionic Liquids to Enable the Future of Closed-Loop Life Support Technology," *Proc. 48th International Conference on Environmental Systems, ICES-2018-38*, (2018).
- 9) Brittany R. Brown, Morgan B. Abney, Laurel J. Karr, Christine M. Stanley, Dave N. Donovan, and Mark S. Paley, "Ionic Liquids Enabling Revolutionary Closed-Loop Life Support," *Proc. 47th International Conference on Environmental Systems, ICES-2017-245* (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 桜井誠人	4. 巻 57巻1号
2. 論文標題 宇宙船における空気清浄化などの技術について	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 空気清浄	6. 最初と最後の頁 4-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 桜井誠人、石濱直樹、水野素子、河野功、上野誠也
2. 発表標題 JSASS宇宙ビジョン2050増補版 -有人月面基地-
3. 学会等名 宇宙科学技術連合講演会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 桜井 誠人
2. 発表標題 宇宙船内の空気再生技術と地球における物質循環
3. 学会等名 新化学技術推進協会 環境技術部会 講演会 （招待講演）
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 桜井 誠人・島 明日香・後藤 琢也・金久保 光央
2. 発表標題 イオン液体中のCO2電解に関する基礎実験
3. 学会等名 化学工学会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 後藤琢也、大平充宣
2. 発表標題 宇宙居住用生命維持技術開発
3. 学会等名 宇宙環境利用シンポジウム
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 後藤琢也，鈴木祐太，福中康博
2. 発表標題 ISRU に向けた熔融塩電解基礎研究
3. 学会等名 マイクログラビティ応用学会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 Masato Sakurai, Mitsuhiro Kanakubo, Takashi Makino, Tatsuya Umecky
2. 発表標題 Preliminary study of Absorption / Desorption Process Using Ionic Liquid for CO2 Removal
3. 学会等名 ICES (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩崎和之，染谷佳之，後藤琢也，福中康博，金久保光央，桜井誠人
2. 発表標題 イオン液体中でのCO2電解反応の検討
3. 学会等名 マイクログラビティ応用学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桜井 誠人・島 明日香・金久保 光央・牧野 貴至・梅木 辰也
2. 発表標題 宇宙機のためのイオン液体によるCO2除去に関する基礎研究
3. 学会等名 化学工学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masato Sakurai, Asuka Shima, Kazuyuki Iwasaki, Yoshiyuki Sometani, Takuya Goto, Yasuhiro Fukunaka, Mitsuhiro Kanakubo
2. 発表標題 Preliminary Study of CO2 Electrolysis in Ionic Liquid
3. 学会等名 ICES (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	後藤 琢也 (Goto Takuya) (60296754)	同志社大学・理工学部・教授 (34310)	
研究分担者	金久保 光央 (Kanakubo Mitsuhiro) (70286764)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長 (82626)	
研究分担者	島 明日香 (Shima Asuka) (80570035)	国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・研究開発部門・研究開発員 (82645)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------