

## 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 24 年 5 月 14 日現在

機関番号：14101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21710079

研究課題名（和文）ナノチューブ電極を用いた新規炭酸ガス還元セルの構築

研究課題名（英文）Fabrication of novel CO<sub>2</sub> electrochemical reduction cell with Nanotube electrode

研究代表者

金子 聡（KANEKO SATOSHI）

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70281079

研究成果の概要（和文）：

金属又は半導体ナノチューブ膜を電気化学的還元セルに組み入れ、CO<sub>2</sub> の新規反応セルを構築した。CO<sub>2</sub> の電気化学的還元を行い、ファラデー効率等でナノチューブ電極の実用化を検討した。陽極酸化により酸化チタンナノチューブを作製し、陽極酸化の電解条件を検討し、最適なナノチューブ作成条件を調べた。

研究成果の概要（英文）：

We have fabricated the electrochemical reduction cell for carbon dioxide with metal and semiconductor nanotube membranes. The uniform size titanium oxide nanotubes were obtained by the electrochemical anodization processes. The anodization conditions were optimized for the efficient nanotube electrodes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：環境化学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：炭酸ガス・電気化学的還元・ナノチューブ・ギ酸・メタン

## 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 °C)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(研究業績 20)、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が、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きている。したがって、CO<sub>2</sub> 還元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、電子メール等で連絡を密にしていく予定である。本研究では、金属又は半導体ナノチューブ膜を電気化学的還元セルに組み入れ、CO<sub>2</sub> の新規反応セルを構築することが目的になる。

## 3. 研究の方法

金属又は半導体ナノチューブ膜を利用した高効率 CO<sub>2</sub> 還元セルの作製では、以下の点がセル設計のポイントになる。

- 1) 金属ナノチューブ電極の作製
- 2) p 型半導体ナノチューブ電極の作製
- 3) 上記のナノチューブと膜とのハイブリッド

金属ナノチューブ電極の作製方法として、様々な手法が提案されているが、簡便性と再現性を考慮して、研究代表者が開発した陽極酸化法による金属ナノチューブ作製法を詳細に検討した。

### 酸化チタンナノチューブの作製

チタン板をフッ酸イオン存在中において水溶液中で陽極酸化を行うと、印加電圧、印加時間、電流値、水溶液の組成などを精密に最適化することにより、チタン板上に酸化チ

タンナノチューブが生成する。まず、陽極酸化条件を検討し、ナノチューブの直径、長さを制御できる条件を見出した。

知的財産の関係上、ナノチューブを利用した高効率CO<sub>2</sub>還元セルの作製に関する詳細な実験記述を記載することはできない。

#### 4. 研究成果

陽極酸化を開始すると、チタン電極の色が、紫、青、黄、赤、薄緑色に変化し、ナノチューブが生成していることが示唆された。走査型電子顕微鏡により、直径約 70 nm 程度、長さ約 600 nm のナノチューブができていることを確認した。光触媒の活性を評価するために、この酸化チタンナノチューブによりメタノール水溶液から水素を発生させたところ、水素の発生を確認することができた。熱処理温度の影響を検討し、300 °C で最も水素生成量が高かった。最適な熱処理時間は2時間であった。陽極酸化法によりナノチューブを作製する際に用いる各種電解液の影響を検討し、最適な電解液は 1 wt% の HF 水溶液であった。続いて、光析出法を用いて金属をナノチューブ表面に担持させながら、同時に水素生成を試み、水素生成量を向上させた。白金を担持させながら水素を生成させると、水素生成量が約 11 倍向上した。白金と銅を同時に担持させた場合には、白金のみと比較してほとんど同じであった。しかし、白金とニッケルを同時に担持すると、さらに水素生成量が向上し、金属を担持しない場合と比較して、水素生成量が約 18 倍増加した。CO<sub>2</sub>還元に関する結果は、知的財産の関係上、詳細に記載することはできない。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

1. T. Miwa, S. Kaneco, H. Katsumata, et al., Photocatalytic Hydrogen Production from Aqueous Methanol Solution with CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 6554-6560 (2010).
2. S. Kaneco, Y. Ueno, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Photoelectrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at p-InP Electrode in Copper Particle-suspended Methanol, *Chem. Eng. J.*, **148**, 57-62 (2009).
3. S. Ohya, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in Methanol with Aid of CuO and Cu<sub>2</sub>O, *Catal. Today*, **148**, 329-334 (2009).

[学会発表] (計 7 件)

1. S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Photocatalytic Hydrogen Production from Aqueous Methanol Solution, 243th ACS National Meetings & Expositions (招待講演), 2012 年 3 月 25 日, San Diego, California.
2. K. Hachisuka, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Photocatalytic Hydrogen Production from Aqueous Na<sub>2</sub>S + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> Solution with Modified ZnO Photocatalyst, The 1st International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU, 2011 年 12 月 2 日, 三重県津市.
3. 河村嗣也, 金子聡, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久, 金属光析出担持法を併用した酸化チタン光触媒を用いる水素生成法の開発, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2011 年 11 月 6 日, 長野市.
4. S. Kaneco, Environmental Purification Technology, International Conference: TAMI Colloquium (招待講演), 2011 年 9 月 8 日, Malaysia.
5. 蜂須賀功真, 金子聡, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久, 修飾型酸化亜鉛亜鉛光触媒による水素生成, 第 30 回分析化学中部夏期セミナー, 2011 年 8 月 31 日, 三重県津市.
6. 河村嗣也, 金子聡, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久, 金属光析出担持法を併用した TiO<sub>2</sub> 光触媒を用いる水素生成法の開発, 2011 年 8 月 31 日, 三重県津市.
7. S. Kaneco, Renewable Hydrogen and Carbon Sequestration Technologies for Sustainable Environment, International Conference on Chemical Innovation 2011 (招待講演), 2011 年 5 月 23 日, Malaysia.
8. S. Ohya; S. Kaneco; H. Katsumata, et al., Electrochemical reduction of carbon dioxide at modified electrode in methanol-based electrolyte, Pacificchem 2010, 2010 年 12 月 15-20 日, アメリカハワイ.
9. 大矢真也, 金子聡, 勝又英之, 鈴木透, 太田清久, メタノール溶媒系の炭酸ガス電解還元における酸化銅の電極触媒特性,

第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2009 年 11 月 7-8 日, 岐阜市.

10. S. Ohya, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide on CuO in Methanol, 10th International Conference on CO<sub>2</sub> Utilization, 2009 年 5 月 17-21 日, 中国天津.

[図書] (計 1 件)

1. S. Kaneco, T. Miwa, K. Hachisuka, H. Katsumata, T. Suzuki, S. C. Verma, K. Sugihara, Photocatalytic Hydrogen Production from Aqueous Alcohol Solution with Titanium Dioxide Nanocomposites. ACS Symposium Series, 2012, pp. 25-36.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 二酸化炭素還元用粉末圧縮電極

発明者: 金子聡

権利者: 金子聡

種類: 特許

番号: 特願 2011-53818

出願年月日: 2011 年 3 月 11 日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

金子 聡 (KANECO SATOSHI)

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 70281079