

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24510096

研究課題名(和文) ナノチューブ電極を用いる炭酸ガス電気化学的還元セルの高度化

研究課題名(英文) Advanced method for the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction cell

研究代表者

金子 聡 (Kaneco, Satoshi)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70281079

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

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。酸化チタンナノチューブを作製し、その光触媒活性を検討した。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。光触媒活性の検討は、CO<sub>2</sub>還元も実施したが、ギ酸水溶液からの水素生成量で評価した。ギ酸水溶液からの水素生成に対して、酸化チタンナノチューブの最適焼成温度は、500℃であった。ギ酸水溶液からの水素生成に対して、酸化チタンナノチューブの最適焼成時間は、10時間であった。

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 for the photocatalytic hydrogen production from formic acid solution.

研究分野：環境化学

キーワード：炭酸ガス ナノテクノロジー 電気化学的還元 地球温暖化

## 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、電子メール等で連絡を密にしていこう予定である。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

CO<sub>2</sub>の新規反応セルを構築するために、酸化チタン板の陽極酸化により、酸化チタンナノチューブを作製した。超音波を照射しながら、1%のフッ化水素酸中で、陽極酸化を実施した。作製した陽極酸化板を、500℃で焼成し、酸化チタンの結晶性を向上し、触媒活性を向上させた。

酸化チタンナノチューブの活性評価は、ギ酸水溶液からの水素生成によった。

#### 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、ギ酸水溶液から水素を生成することができた。

・水素生成中に、Rh イオンを光析出法により担持すると、生成量が向上した。

・酸化チタンナノチューブの最適焼成温度は、500 °C であった。

・酸化チタンナノチューブの最適焼成時間は、10 時間であった。

#### 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)

[雑誌論文](計 7 件)

1. "Photocatalytic Hydrogen Production from Aqueous Methanol Solution Using Titanium Dioxide with the Aid of Simultaneous Metal Deposition."  
P. Gomathisankar, T. Kawamura, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, *Energy Sources: Part A*, **38**, 110–116 (2016) (査読あり) .
2. "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> using Cu electrode in Methanol/LiClO<sub>4</sub> Electrolyte."  
M. Murugananthan, M. Kumaravel, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 6740–6744 (2015) (査読あり) .
3. "Removal of Methylene Blue, Rhodamine B and Ammonium Ion from Aqueous Solution by Adsorption onto Sintering Porous Materials Prepared from Coconut Husk Waste."  
A. H. A Dabwan, Y. Nakane, N. A. M. Asri, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, *Open J. Inorg. Non-metal. Mater.*, **5**, 21–30 (2015) (査読あり) .
4. "AgI/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Hybrids with Highly Efficient Visible-light Driven Photocatalytic Activity."  
H. Katsumata, T. Hayashi, M. Taniguchi, T. Suzuki, S. Kaneco, *Mater. Res. Bull.*, **63**, 116–122 (2015) (査読あり) .
5. "Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production over PdS@CdS + ZnS(en)<sub>0.5</sub> Photocatalyst under Visible Light Irradiation."  
H. Katsumata, H. Ando, T. Suzuki, S. Kaneco, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 3532–3535 (2015)

(査読あり) .

6. "Highly Efficient Oxidation and Simultaneous Removal of Arsenite with CuO/ZnO Photocatalyst."

A. Samad, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, *Sci. Eng. & Environ.*, **1**, 635–639 (2015) (査読あり) .

7. "Visible Weak Fluorescent Light Photocatalytic Degradation of Orange II and Methyl Orange with Dye-sensitized TiO<sub>2</sub>."

Md. A. I. Molla, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, *Sci. Eng. & Environ.*, **1**, 640–643 (2015) (査読あり) .

[学会発表](計 28 件)

1. "Electrochemistry for a Cleaner Environment."  
S. Kaneco (Invited Lecture), International Seminar: TAMI Colloquium IV Between TATIUC and Mie University, Terengganu, Malaysia, July 1 (2015).

2. "Photocatalytic H<sub>2</sub> Production of Cu and Ga doped ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> under Visible Light Irradiation."  
I. Takeishi, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, International Seminar: TAMI Colloquium IV Between TATIUC and Mie University, Terengganu, Malaysia, July 1 (2015).

3. "Application of Sodium Dodecyl Sulfate/Activated Carbon onto the Preconcentration of Trace Cadmium prior to Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination."  
M. Furukawa, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, International Seminar: TAMI Colloquium IV Between TATIUC and Mie University, Terengganu, Malaysia, July 1 (2015).

4. "Photocatalytic Activity of O-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with N-Defect under Visible Light Irradiation."  
T. Mitsuyama, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, International Seminar: TAMI Colloquium IV Between TATIUC and Mie University, Terengganu, Malaysia, July 1 (2015).

5. "Visible Light Photocatalytic Hydrogen Production with Ru/(CuAg)<sub>x</sub>In<sub>2x</sub>Zn<sub>2(1-2x)</sub>S<sub>2</sub> from Aqueous Na<sub>2</sub>S + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> Solution."  
Y. Ogino, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 5th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS<sup>2</sup>EMU), Tsu, Japan, Sep. 29–30 (2015).

6. "Photocatalytic Degradation of BPA over AgI/Bismuth Oxy Iodides."  
T. Sasaki, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco,

- 5th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS<sup>2</sup>EMU), Tsu, Japan, Sep. 29–30 (2015).
7. "Photocatalytic H<sub>2</sub> Production with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from Aqueous Solution."  
Y. Tachi, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 5th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS<sup>2</sup>EMU), Tsu, Japan, Sep. 29–30 (2015).
8. "Self-sensitized Photocatalytic Degradation of Bisphenol A and F in Aqueous Solution with ZnO and TiO<sub>2</sub> Semiconductors under Visible Light Irradiation."  
N. Hoshiyama, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 5th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS<sup>2</sup>EMU), Tsu, Japan, Sep. 29–30 (2015).
9. "Highly Efficient Oxidation and Simultaneous Removal of Arsenite in Aqueous Solution with CuO/ZnO Photocatalyst."  
A. Samad, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 5th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS<sup>2</sup>EMU), Tsu, Japan, Sep. 29–30 (2015).
10. "Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Orange II and Methyl Orange with Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub>."  
Md. A. I. Molla, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 5th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS<sup>2</sup>EMU), Tsu, Japan, Sep. 29–30 (2015).
11. "Photocatalytic H<sub>2</sub> Production of Cu and Ga doped ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> under Visible Light Irradiation."  
I. Tateishi, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 5th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS<sup>2</sup>EMU), Tsu, Japan, Sep. 29–30 (2015).
12. "Application of Sodium Dodecyl Sulfate/Activated Carbon onto the Preconcentration of Trace Cadmium prior to Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination."  
M. Furukawa, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 5th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS<sup>2</sup>EMU), Tsu, Japan, Sep. 29–30 (2015).
13. (FP-29) "Enhanced Catalytic Activity of N-Defect and O-Doping Graphitic Carbon Nitride under Visible Light Irradiation."  
T. Mitsuyama, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 5th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS<sup>2</sup>EMU), Tsu, Japan, Sep. 29–30 (2015).
14. L-IL-01 "Electrochemical Reduction of High Pressure Carbon Dioxide in Methanol."  
S. Kaneco (Invited Lecture), 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI), Qinhuangdao, China, Oct. 11–16 (2015).
15. (P-14) "Enhancement of Photocatalytic Degradation of Bisphenol A in Aqueous Solution with ZnO Photocatalyst."  
N. Hoshiyama, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI), Qinhuangdao, China, Oct. 11–16 (2015).
16. (P-15) "Photocatalytic Degradation of Bisphenol A over AgI/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>."  
T. Sasaki, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI), Qinhuangdao, China, Oct. 11–16 (2015).
17. (P-21) "Enhanced Catalytic Activity of N-Defect and O-Doping Graphitic Carbon Nitride Under Visible Light Irradiation."  
T. Mitsuyama, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI), Qinhuangdao, China, Oct. 11–16 (2015).
18. "Photocatalytic Hydrogen Production with Ru/(CuAg)<sub>x</sub>In<sub>2x</sub>Zn<sub>2(1-x)</sub>S<sub>2</sub> from Aqueous Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> Solution Using Visible Light (>600 nm)."  
Y. Ogino, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI), Qinhuangdao, China, Oct. 11–16 (2015).
19. "Photocatalytic H<sub>2</sub> Production of Cu and Ga Doped ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> under Visible Light Irradiation."  
I. Takeishi, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI), Qinhuangdao, China, Oct. 11–16 (2015).
20. "Photocatalytic H<sub>2</sub> Production of Cu and Ga Doped ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> under Visible Light Irradiation."  
I. Takeishi, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, 11th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XI), Qinhuangdao, China, Oct. 11–16 (2015).
21. "Sustainable Hydrogen Production with Zinc Oxide."  
S. Kaneco (Invited Lecture), First International Conference on Science, Engineering & Environment, Mie, Japan, Nov. 19-21 (2015).

22. "Highly Efficient Oxidation and Simultaneous Removal of Arsenite with CuO/ZnO Photocatalyst."

A. Samad, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, First International Conference on Science, Engineering & Environment, Mie, Japan, Nov. 19-21 (2015).

23. "Visible Weak Fluorescent Light Photocatalytic Degradation of Orange II and Methyl Orange with Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub>."

Md. A. I. Molla, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, First International Conference on Science, Engineering & Environment, Mie, Japan, Nov. 19-21 (2015).

24. "Determination of Trace Cadmium in Environmental Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry with Preconcentration Using Sodium Dodecyl Sulfate/Activated Carbon."

M. Furukawa, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PAC CHEM™), Hawaii, USA, Dec. 15-20 (2015).

25. "Photocatalytic Degradation of Bisphenol A over Bismuth Oxyiodides."

T. Sasaki, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PAC CHEM™), Hawaii, USA, Dec. 15-20 (2015).

26. "Photocatalytic Degradation of Bisphenol A in Aqueous Solution with Modified ZnO."

N. Hoshiyama, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PAC CHEM™), Hawaii, USA, Dec. 15-20 (2015).

27. "Synthesis of N-Defect and O-Doping g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and its Visible Light Photocatalytic Activity."

T. Mitsuyama, H. Katsumata, T. Suzuki, S. Kaneco, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PAC CHEM™), Hawaii, USA, Dec. 15-20 (2015).

28. "Development of Nanostructural Controlled Silver Phosphate Thin Films as a Photo-anode for Water Splitting under Visible Irradiation."

H. Katsumata, T. Hayashi, T. Suzuki, Y. Fujita, S. Kaneco, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PAC CHEM™), Hawaii, USA, Dec. 15-20 (2015).

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

金子 聡 (KANECO SATOSHI)