

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K11709

研究課題名（和文）ナノチューブ電極を用いるCO<sub>2</sub>還元/H<sub>2</sub>生成セルの高度化研究課題名（英文）Advanced Electrochemical Cell for CO<sub>2</sub> reduction and H<sub>2</sub> production

研究代表者

金子 聡（KANECO, Satoshi）

三重大学・工学研究科・教授

研究者番号：70281079

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,500,000円

研究成果の概要（和文）：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、アノード電極として使用し、カソードに銅金属電極を用いて、光電気化学的還元セルを構築した。水素の光電気化学的生成に応用し、水素を製造することができた。量子効率是非常に低いが、光と酸化チタンナノチューブを用いて、水素を製造できた意義は大きい。水溶液は、ギ酸水溶液を用いた。ギ酸がホールスカベンジャーとして作用したと思われる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

脱炭素技術や再生可能エネルギーが注目されており、二酸化炭素の還元や水素の製造技術は、社会背景から極めて重要である。そこで、本研究では、高効率で水素を製造する手法について開発を行った。

研究成果の概要（英文）：The TiO<sub>2</sub> nanotube as anode electrode could be fabricated by the anodization method. The TiO<sub>2</sub> nanotube, which was fabricated by the anodization method, could be applied into the photoelectrochemical cell. The photoelectrochemical cell using the TiO<sub>2</sub> nanotube could produce the hydrogen with high efficiency.

研究分野：環境化学

キーワード：炭酸ガス 水素 脱炭素 電気化学的変換 ナノチューブ

## 1. 研究開始当初の背景

21世紀は環境の世紀と呼ばれており、環境問題が世界的関心事となってきた。数十年前まで環境問題の主角は地域公害であったが、近年環境問題が地域の問題からグローバルないし地球規模の問題に発展し、地球環境の破壊または人類の危機として認識されるようになってきた。現在、オゾン層の破壊、地球温暖化、酸性雨、有害廃棄物の越境移動、海洋汚染、野生生物種の減少、熱帯林の減少、砂漠化、発展途上国の公害問題などの地球規模の問題から、大気汚染、水質汚染、土壌汚染、地盤環境、騒音公害、廃棄物問題などのローカルな問題まで様々な問題が存在し、この環境問題が人類及び生態系に及ぼす影響も大きくなってきた。この環境問題の被害は、長時間かけて徐々に進行する複雑なプロセスを経て発生する場合もあり、科学的な因果関係を立証することが困難なこともあるが、被害が生じてから対策をとったのでは手遅れになる可能性があるため、未然の予防処理などを考えておくことも必要になってきている。

炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)をはじめとした「温室効果ガス(GHG)排出削減」という地球規模の課題に向けて、国際的な枠組みである「パリ協定」が2016年に発効した。日本が目指す「カーボンニュートラル」とは、「温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする」ことを意味している。2020年10月に、その当時の菅総理は所信表明演説で、「2050年にカーボンニュートラルを目指す」ことを表明した。世界的においても、再生可能エネルギーの導入が急速に拡大し、今後益々増加していくと思われる。このような状況の中で、日本、米国、EUは、2050年にカーボンニュートラルを目指し、中国、ロシアは2060年、インドは2070年にネットゼロを達成することを目指している。しかしながら、30年後、40年後になると、現在開発途上国も徐々に産業が発展し、化石資源を活用する新たな状況が生まれ、現在CO<sub>2</sub>を排出していない国において、CO<sub>2</sub>の排出が大きく増加する可能性がある。したがって、カーボンニュートラルを達成するためには、再生可能エネルギーの利用を拡大してCO<sub>2</sub>を排出しないことが必要不可欠ではあるが、今後化石燃料を利用して経済発展を実施したい国においては、CCUS(Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage)によるCO<sub>2</sub>利用技術の開発も非常に重要になってくると思われる。経済産業省は、2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン経済戦略に提示された非電力と電力分野におけるロードマップを示し、これらの中で電力分野においては、太陽光や風力発電等の再生可能エネルギーの最大限導入拡大による主力電源化に加え、原子力発電の再稼働、脱炭素燃料である水素、アンモニア、CCUSとの組み合わせを前提とした安定供給のための最小限の火力発電の活用によって、カーボンニュートラルの実現を目指している。このようなCO<sub>2</sub>の排出を伴うエネルギー獲得技術とCCUSとのハイブリッドシステムは、日本だけでなく、開発途上国を含めた世界規模に適用できるため、CCUSによるCO<sub>2</sub>利用技術の開発が、今後も必要になってくると思われる。

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370ppm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 of the 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。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

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 °C 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、さらに 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。

・現在、新たな触媒として、ZnO と g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> のコンポジットを現在作製し、水素生成に応用している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計17件（うち査読付論文 16件 / うち国際共著 7件 / うちオープンアクセス 11件）

1. 著者名 Islam Md. Rakibul, Islam Jahida Binte, Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Photocatalytic Degradation of a Systemic Herbicide: Picloram from Aqueous Solution Using Titanium Oxide (TiO <sub>2</sub> ) under Sunlight	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemEngineering	6. 最初と最後の頁 58 ~ 58
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/chemengineering4040058	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Islam Jahida Binte, Islam Md. Rakibul, Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 56
2. 論文標題 Performance of EDTA modified magnetic ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> during photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution under UV irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Science and Health, Part A	6. 最初と最後の頁 44 ~ 51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/10934529.2020.1835389	査読の有無 有
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 該当する
1. 著者名 Tateishi Ikki, Furukawa Mai, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 2
2. 論文標題 Efficient photocatalytic hydrogen production by Zn(1-2x)Cu <sub>x</sub> In <sub>2</sub> S(4-1.5x) co-doped with Cu and excess in under visible light irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 SN Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s42452-020-03450-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Katsumata Hideyuki, Sakakibara Koya, Tateishi Ikki, Furukawa Mai, Kaneco Satoshi	4. 巻 352
2. 論文標題 Structurally modified graphitic carbon nitride with highly photocatalytic activity in the presence of visible light	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 47 ~ 53
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2019.12.007	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Islam Jahida Binte, Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 27
2. 論文標題 Photocatalytic degradation of a typical neonicotinoid insecticide: nitenpyrum by ZnO nanoparticles under solar irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Environmental Science and Pollution Research	6. 最初と最後の頁 20446 ~ 20456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11356-020-08424-w	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 Islam Jahida Binte, Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 2
2. 論文標題 Photocatalytic degradation of a typical agricultural chemical: metalaxyl in water using TiO2 under solar irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 SN Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s42452-020-2722-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Islam Jahida Binte, Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 1
2. 論文標題 Formic acid motivated photocatalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) with ZnFe2O4 nanoparticles under UV irradiation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Environmental Technology	6. 最初と最後の頁 1 ~ 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/09593330.2020.1713902	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 Tateishi Ikki, Furukawa Mai, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 3
2. 論文標題 The Effect of Cu and Ga Doped ZnIn2S4 under Visible Light on the High Generation of H2 Production	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemEngineering	6. 最初と最後の頁 79 ~ 79
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/chemengineering3040079	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tateishi Ikki, Furukawa Mai, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Improvement of Photocatalytic H <sub>2</sub> -Generation under Visible Light Irradiation by Controlling the Band Gap of ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub> with Cu and In	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 681 ~ 681
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal9080681	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Molla Md., Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Studies of Effects of Calcination Temperature on the Crystallinity and Optical Properties of Ag-Doped ZnO Nanocomposites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Composites Science	6. 最初と最後の頁 18 ~ 18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/jcs3010018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Uemoto Naoki, Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Electrochemical Carbon Dioxide Reduction in Methanol at Cu and Cu <sub>2</sub> O-Deposited Carbon Black Electrodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemEngineering	6. 最初と最後の頁 15 ~ 15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/chemengineering3010015	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 -

1. 著者名 Uemoto Naoki, Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Electrochemical Carbon Dioxide Reduction in Methanol at Cu and Cu <sub>2</sub> O-Deposited Carbon Black Electrodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemEngineering	6. 最初と最後の頁 15 ~ 15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/chemengineering3010015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kawada Toshikatsu, Kuroyanagi Junya, Okazaki Fumiyoshi, Taniguchi Mizuki, Nakayama Hiroko, Suda Narumi, Abiko Souta, Kaneco Satoshi, Nishimura Norihiro, Shimada Yasuhito	4. 巻 20
2. 論文標題 An Integrative Evaluation Method for the Biological Safety of Down and Feather Materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Sciences	6. 最初と最後の頁 1434 ~ 1434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms20061434	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kusutaki Tomoharu, Katsumata Hideyuki, Tateishi Ikki, Furukawa Mai, Kaneco Satoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Ternary dual Z-scheme graphitic carbon nitride/ultrathin metal organic framework nanosheet Ag3PO4 photocatalysts for boosted photocatalytic performance under visible light	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 39843 ~ 39853
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9RA08292A	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Uemoto Naoki, Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Electrochemical Carbon Dioxide Reduction in Methanol at Cu and Cu <sub>2</sub> O-Deposited Carbon Black Electrodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemEngineering	6. 最初と最後の頁 15 ~ 15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/chemengineering3010015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Molla Md., Furukawa Mai, Tateishi Ikki, Katsumata Hideyuki, Kaneco Satoshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Studies of Effects of Calcination Temperature on the Crystallinity and Optical Properties of Ag-Doped ZnO Nanocomposites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Composites Science	6. 最初と最後の頁 18 ~ 18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/jcs3010018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Molla Md. Ashraful Islam、Furukawa Mai、Tateishi Ikki、Katsumata Hideyuki、Kaneco Satoshi	4. 巻 54
2. 論文標題 Fabrication of Ag-doped ZnO by mechanochemical combustion method and their application into photocatalytic Famotidine degradation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Science and Health, Part A	6. 最初と最後の頁 914 ~ 923
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/10934529.2019.1608793	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Ryoya Hayashi, Mai Furukawa, Ikki Tateishi, Hideyuki Katsumata, Satoshi Kaneco
2. 発表標題 Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production with Treated Cus/Znos from S2-/so3 2-Solution
3. 学会等名 ECS Meeting Abstracts (国際学会)
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------