

「電気化学的・光電気化学的還元によるCO₂ガスの有効成分への変換」

研究期間：H12年度 - H13年度

研究代表者：吉田 章（産業技術総合研究所）
他3機関

研究の概要・目標

1. 何を目指しているのか
電気化学的還元では電流効率が全体の75%を達成する。また、見かけの電極電流密度を50 mA/cm²まで高める。太陽光による二酸化炭素の還元では、メタノールを合成する。

1年後の目標：電流効率75%
電極電流密度50 mA/cm², 太陽光エネルギーの10%をメタノールに変換する。

2. 何を研究しているのか

電気化学的還元では、多結晶銅及び銅合金の結晶方位、結晶子径を制御した電極による電解還元。炭素電極、無機高分子修飾電極によるエチレン収率の向上。メタノールを太陽光で合成できる光触媒の創製を行う。

3. 何が新しいのか

銅電極では、結晶配列や結晶子径制御を行っていること。炭素電極では微細組織を制御していること。無機高分子電極では、二酸化炭素の電極上濃縮。光触媒では、太陽光によるメタノールの合成を可能にすること。

諸外国等の現状

1. 現状 電気化学的還元では、日本、米国、英国、ドイツ、カナダ等で廣く研究されているが、多結晶銅電極では生成物に占めるエチレンの比率が低く、エチレンを選択的に合成した例はまだ、報告されてい。光触媒でも、人工光源（主として水銀ランプ等）による二酸化炭素の固定化は報告されているが、太陽光による合成は例がない。特に可視光による二酸化炭素の固定化は皆無である。

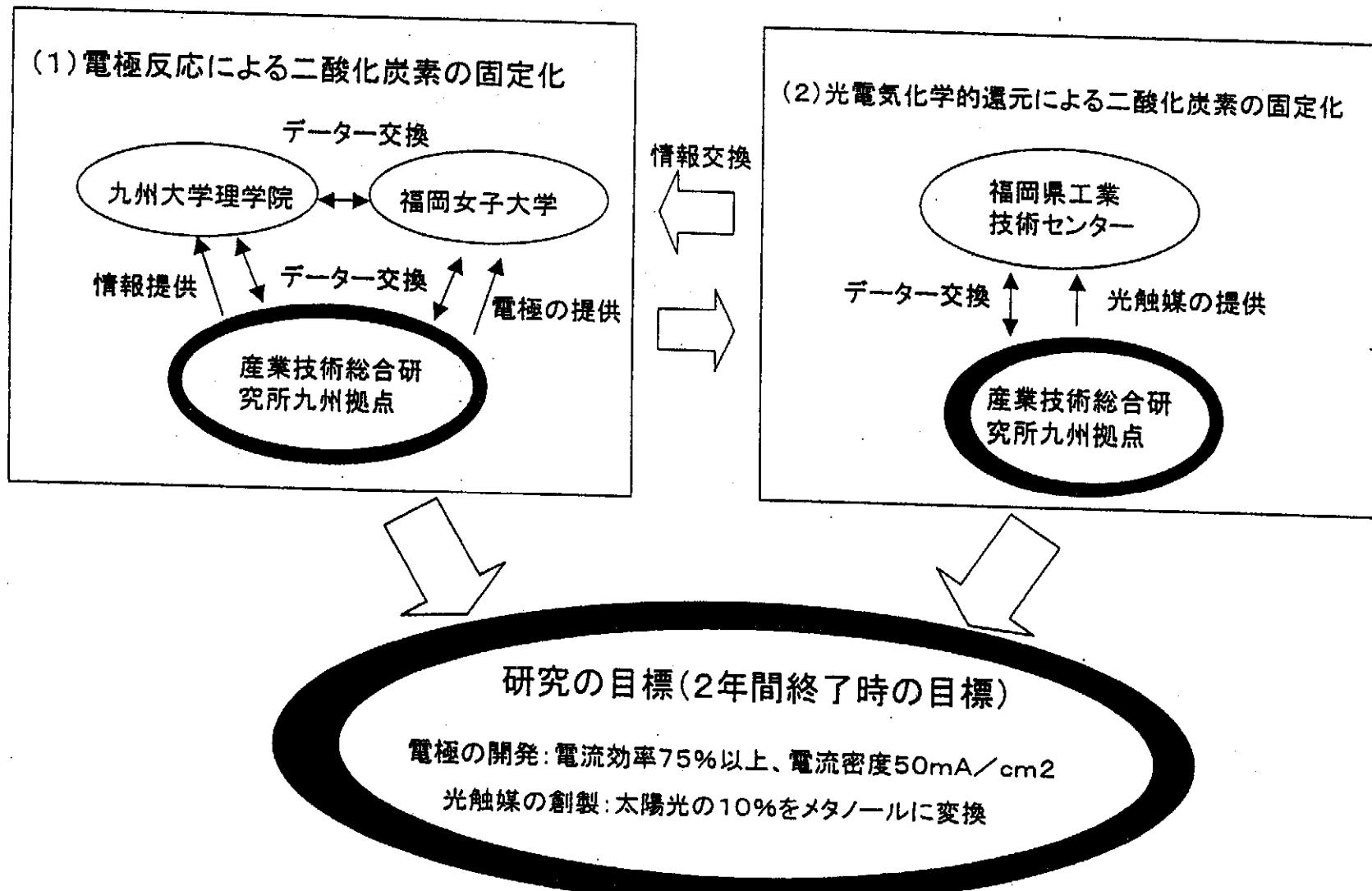
2. 我が国の現状 電気化学的還元では、日本は世界でもトップレベルにある。最近は主にエチレンの生成過程が明らかにされ、我々は多結晶の成長過程と過程の相関性を調べて、その結果を用いていた。また、過程の生成過程を明確化する。無機高分子電極では、二酸化炭素の還元を活性な水素原子のスピルオーバーを検討している。

研究進展・成果がもたらす利点

1. 世界との関係 銅電極を用いる電気化学的還元では、日本はすでに世界で最も高い効率を発見した。しかし、エチレンの生成率が低い。これは、エチレンの選択率が低く、生成物に占めるエチレンの比率が低いためである。この問題を解決するためには、電極表面の構造を改善する必要がある。

2. おおきな効果 合成された二酸化炭素は、電極表面に吸着され、その活性化が促進される。この結果、電極表面での二酸化炭素の還元反応が促進され、電流効率が向上する。また、電極表面の活性化によって、電極表面での二酸化炭素の還元反応が促進され、電流効率が向上する。

「電気化学的・光電気化学的還元によるCO₂ガスの有効成分への変換」の研究体制



平成13年度科学技術振興調整費課題「電気化学的・光電気化学的還元によるCO₂ガスの有用成分への変換」の実施体制及び所用経費

研究項目	担当機関等	研究担当者	平成12年度 所用経費	(千円) 平成13年度 所用経費
1. 光電気化学的二酸化炭素の還元	経済産業省 産業技術環境局 独立行政法人産業技術総合研究所(委託)	吉田 章	10,168	9,692
1-2. Fe-Cu-K-Al2O3系二酸化炭素固定化触媒との複合化		木田徹也 宮国清		
2. 電気化学的還元による有用成分への変換		小松将博		
1. 光電気化学的二酸化炭素の還元	経済産業省 産業技術環境局 独立行政法人産業技術総合研究所(委託) 福岡県工業技術センター(再委託)	原田智弘 諫山宗敏	12,372	8,237
1-1. Cu/ZnO系二酸化炭素固定化触媒と光触媒の複合化				
1-2. Fe-Cu-K-Al2O3系二酸化炭素固定化触媒との複合化				
2. 電気化学的還元による有用成分への変換	九州大学大学院理学研究院	竹原 公	376	563
	経済産業省 産業技術環境局 独立行政法人産業技術総合研究所(委託) 福岡女子大学人間環境部(再委託)	合原 真	1,381	962
	Institute for Chemical Process and Environmental Technology,NRC	Barry MacDougal		
所用経費(合計)			24,297	19,454

研究成果の概要<課題全体>

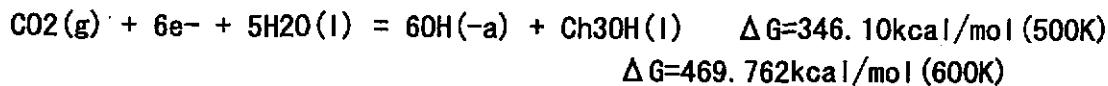
課題名（研究代表者）：電気化学的・光電気化学的還元による二酸化炭素の有効成分への変換（吉田 章）

【研究成果の概要】

電気化学的還元では、（メタン+エチレン）の生成に費やされる電流効率を70%まで達成出来た。残りの30%は水素と一酸化炭素であったので、100%気体成分とすることは達成出来た。検討した電極は、銅電極、銅修飾銀電極、合金電極（Cu-Ag系、Cu-Zn系、Cu-Sn-P系、及びCu-Be系）ガラス状炭素電極及び炭素繊維電極を試みた。銅電極では、（メタン+エチレン）の生成効率は62%に達し、エチレンの最高生成率は20%、メタンの最高生成率は56%であった。銅修飾銀電極でも、（メタン+エチレン）の生成効率は63%で、エチレンの最高生成率は21%で、メタンの最高生成率は57%であった。銅系の合金電極では、銅の含有率の高いものほど、（メタン+エチレン）の生成率が良かったが、なかでもCu-Sn-P（リン青銅）系で、（メタン+エチレン）の生成効率が70%に達した。メタンの最高生成率は60%を越え、エチレンの最高生成効率は12%であった。このほかに一酸化炭素も十数%生成した。エチレンの生成効率が最も良かったのは、炭素電極で、ガラス状炭素電極では、（メタン+エチレン）の生成効率は63%で、メタンの最高生成率は34.2%、エチレンの最高生成効率は28.6%であった。炭素繊維電極では（メタン+エチレン）の生成効率は57.5%と低かったが、メタンの最高生成効率は27.3%で、エチレンのそれは30.5%に達した。炭素電極の特徴はいずれもメタンおよびエチレンの最高生成率を出すアノード設定電位が明確に分離していることで、エチレンの選択的生成に極めて有利であることである。以上のように、電気化学的還元では、当初の目標の大略85%は達成出来たものと考えている。

光電気化学的還元では、水分解用のチタン系の半導体光触媒と、Fe-Cu-K-Al₂O₃系二酸化炭素固定化触媒、およびCu/ZnO系二酸化炭素固定化触媒の複合化による二酸化炭素還元用光触媒の創製を試みた。還元方法として、平板型太陽光受光セル、平行湾曲鏡によって集光した太陽光をペンシル型反応容器に照射する方法、及び直径20cmの凹面鏡で太陽光を集光し、2気圧の二酸化炭素を含む肉厚石英ガラス製の反応容器に照射する方法の三通りを試みた。二酸化炭素の固定では、反応温度が重要な要素となり、高温では反応が進行しやすい。平板型太陽光受光セルでは真夏の晴天下でも、65~68度Cが上限で、水素は生成するが、二酸化炭素の共存は水素の生成率の低下をもたらし、有機物の生成は微量のメタン、ホルムアルデヒド及び蟻酸しか生成しなかった。平行湾曲鏡を用いるペンシル型反応容器では、140度Cにまで達したが、生成物は蟻酸が生成するにとどまった。Fe-Cu-K-Al₂O₃系二酸化炭素固定化触媒と光触媒Pt/K₂Ti₆O₁₃の複合化触媒では、水銀ランプでも水素、メタン、ホルムアルデヒド及び蟻酸が生成し、キセノンランプでも水素、及びメタンが生成したが、アルコールは生成しなかった。これを凹面鏡で集光した太陽光で照射すると、534Kでトライス量のメタノールが生成し、562Kではメタン0.013μmol/h、蟻酸0.75μmol/h、メタノール0.69μmol/h及びエタノール0.18μmol/hが生成し、590Kでは、メタン0.014μmol/h、蟻酸3.88μmol/h、メタノール1.45μmol/h、エタノールが0.35μmol/h生成した。パイラノメーターで測定した太陽光量は、534Kで3.73kWh/m²、562Kでは4.32kWh/m²、590Kでは6.06kWh/m²であった。また、Cu/ZnO系の二酸化炭素固定化触媒とPt/K₂Ti₆O₁₃の複合化触媒では、水銀ランプ、キセノンランプの照射で生成する有機物は、メタン。ホルムアルデヒド及び蟻酸で、集光した太陽光の照射で、553Kではメタンが0.143μmol/h、ホルムアルデヒ

ドが $1.828 \mu\text{mol}/\text{h}$ 、蟻酸が $7.245 \mu\text{mol}/\text{h}$ 、メタノールが $3.155 \mu\text{mol}/\text{h}$ 生成したが、エタノールは生成しなかった。この時の太陽光量は $5.41\text{kW}/\text{m}^2$ であった。Cu/ZnO系二酸化炭素固定化触媒をK2Ti6O13と混合し、この混合物に白金を担持したものでは、556Kでメタンが $0.288 \mu\text{mol}/\text{h}$ 、ホルムアルデヒドが $2.287 \mu\text{mol}/\text{h}$ 、蟻酸が $9.545 \mu\text{mol}/\text{h}$ 、メタノールが $5.338 \mu\text{mol}/\text{h}$ 生成し、この時の太陽光量は $5.51\text{kW}/\text{m}^2$ であった。メタノールを水と炭酸ガスと電子から生成する時のギブスの自由エネルギーは、



である。自由エネルギーと温度(K)の関係は、下に突の緩やかな曲線になるが、これを直線で近似すると、534Kでは 388.145kcal/mol (1624kJ/mol)、553Kでは 411.67kcal/mol (1722.43kJ/mol)、556Kでは 415.35kcal/mol (1737.82kJ/mol)となる。590Kでは1時間で 2181.6kJ/m^2 なので、 1m^2 あたり1時間で 11.4mol のメタノールを生成出来るエネルギーを照射したことになる。直径 20cm の反射鏡の面積は 314.15cm^2 で、 0.031415m^2 であるから、生成量を m^2 単位で計算すると、メタン $0.4456 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、蟻酸 $0.1235\text{mmol}/\text{m}^2$ 、メタノール $46.15 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、エタノール $11.14 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ で、生成効率が極めて悪いことが判る。今後は、この生成効率を高める研究をする必要がある。また、触媒寿命が極めて短いのは、水から水素を生成すると、発生期の酸素原子が生成して、これが二酸化炭素固定化触媒を酸化するためであり、これに対する方策も検討しなければならない。しかし、太陽光のみでメタノール及びエタノールが合成出来たことは、特筆に値する成果であったと考える。

研究成果公表等の状況<課題全体>

課題名（研究代表者）：電気化学的・光電気化学的還元による二酸化炭素の有効成分への変換（吉田 章）

【研究成果発表等】

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合 計
国内	件	1 件	14件	15件
国外	7 件	件	4件	11件
合計	7 件	1 件	18件	26件

(注：既発表論文について記載し、投稿中の論文については括弧書きで記載のこと)

【特許出願等】 12件 (国内10件、国外2件)

**【受賞等】 件 (国内 件、国外 件)
 ○○○賞 (平成 年 月) ○○大 ○○
 :**

【主要雑誌への研究成果発表】

Journal	Impact Factor	サブテーマ 1	サブテーマ 2	サブテーマ 3	合計
Solar Energy Materials & Solar Cells	1.097		1		1
Mol. Cryst. and Liq. Cryst.	0.885		1		1
J. Materials Sci. :	0.701		2		2
Applied Catalysis B:Environmental	3.026		1		1
J. Photochem. and Photobio. A	0.940		1		1
主要雑誌小計			6		6
発表論文合計			7		7