

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02859

研究課題名 (和文) 海洋微細藻類からのエネルギー回収を目指した太陽光利用型光触媒システムに関する研究

研究課題名 (英文) Study on the photocatalytic system for energy recovery from marine microalgae by using sunlight

研究代表者

楊 英男 (YANG, Yingnan)

筑波大学・生命環境系・教授

研究者番号：50561007

交付決定額 (研究期間全体) : (直接経費) 13,800,000 円

研究成果の概要 (和文) : 藻類バイオ燃料の事業化は、将来的に効率的なエネルギー確保の手段として大きな期待が持たれている。

微細藻類のバイオエネルギー生産の効率化に欠かせない藻類の回収、オイル抽出、残渣処理などバイオ燃料生産の全プロセスの実現に太陽光を直接利用できる光触媒技術の提案は世界初であり、新規光触媒の開発及びこのプロセスを用いることで、微細藻類からの油分抽出の効率化及び残渣のバイオガス変換に着目した太陽光と光触媒を組み合わせた省エネルギー型微細藻類のオイル回収及び残渣からのバイオガス生産システムの構築に向け研究を進め、低コスト高効率の藻類エネルギー回収システムの確立が可能になった。

研究成果の概要 (英文) : The commercialization of microalgae biofuels is highly expected as a strategy of efficient energy security in the future.

The whole process of biofuel production from microalgae by using photocatalytic technology that can directly utilize sunlight has been proposed world first. The research focused on developing novel photocatalytic materials and investigating the technology of recovery of microalgae, oil extraction, residue treatment and biogas conversion from microalgae residues. The results showed that the photocatalytic technology process can facilitate low-cost, highly efficient microalgae energy recovery. It could be possible to establish a sustainable bioenergy recovery system.

研究分野：生物学

キーワード：光触媒 太陽光利用 微細藻類 物質循環システム バイオエネルギー変換 バイオガス化

1．研究開始当初の背景

藻類バイオ燃料の事業化は、将来的に効率的な燃料確保の方法として大きな期待が持たれている。特に最近、我々は海洋の有効利用と海洋における日本独自のエネルギー生産システム構築に着目してきた。海洋微細藻類を用いる最大の利点は海水を活用でき、すでに藻類の生育に必要な多くのミネラルを含む栄養塩を含有し、陸上に比べると培養に活用できる広大な面積を得やすい点である。しかし、実用化への本格的な検討はこれからの段階である。特に、微細藻の培養は乾燥藻類の重量に比べておよそ 10,000 倍の水を扱う必要があり、濃縮過程の高効率化が必須である。また、残渣処理や付加価値製品の生産などを併せて検討しなければならない。本研究は、これまでの研究成果を発展させるため、微細藻類のバイオエネルギー生産の効率化に欠かせない藻類の回収、オイル抽出、残渣処理などバイオ燃料生産の全プロセスの実現に向け、太陽光を直接利用できる光触媒技術を用いることで、微細藻類からの油分抽出の効率化及び残渣のバイオガス変換に着目した太陽光と光触媒を組み合わせた効率的な海洋微細藻類のオイル回収及び残渣のバイオガス生産システムの構築が可能であるとの仮説から本研究を着想するに至った。

2．研究の目的

本研究は太陽光を直接利用できる光触媒技術を用い、海洋微細藻類からの油分抽出の効率化及び残渣のバイオガス変換に着目し、最終的には太陽光と光触媒を組み合わせた効率的な微細藻類のオイル回収及び残渣のバイオガス生産法を実現させることが目的である。

3．研究の方法

太陽光に対する高い光触媒活性を有する材料の作製と特性解析、高活性光触媒材料膜作製条件の最適化及び太陽光を利用した光触媒固定型処理槽の作製関連の研究開発を

行い、光触媒固定型処理槽を用いた対象藻類膜の処理効果の最適化を検討する。また、可溶化した藻類残渣の水素・メタン発酵の効率化及びバイオエンジニアリング研究を行う。さらに、微細藻類からオイルの生産、高効率バイオガス生産の全体システムに対しての総合評価を行った。

4．研究成果

（１）太陽光に対する高い光活性と安定性を持つ、吸収可能な波長範囲は 300nm～800nm の新規光触媒材料（ $\text{P/Ag}_2\text{O/Ag/Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ ）の開発に成功した（図 1）。作製した材料の物理化学特性及び表面特徴の分析を行い、高い光活性を持つ原因を解明した（図 2、図 3）。また、長期使用に対する耐久性に優れた光触媒材料であることを証明した。実用化に向け、光触媒膜の活性と耐久性を保つ固定化条件を検討し、ガラス表面に固定化する場合は 400□、2 時間 3 層は最適であることが明らかになった。

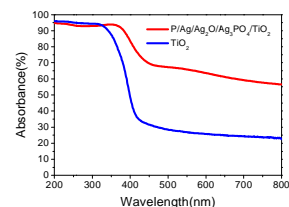


図 1 TiO_2 と $\text{P/Ag/Ag}_2\text{O/Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ の UV-vis 吸収スペクトル

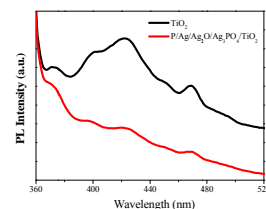


図 2 TiO_2 と $\text{P/Ag/Ag}_2\text{O/Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ の PL 吸収スペクトル

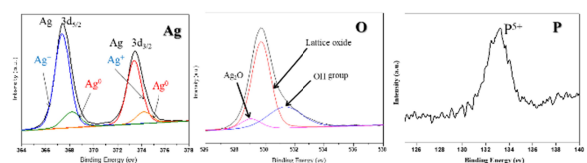


図3 P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ のXPS解析図(2)また、微細藻類のモデルとして、クロレラを使用し、人工太陽光照射循環システムにおける藻類の濃度、通過速度、時間による光触媒の細胞壁への破壊程度との関係を確認した(図4)。その結果、通常藻類培養環境20倍濃縮した藻類でも24時間の処理で細胞壁が破壊され、さらに48時間、72時間後の処理は藻類に含まれるオイル分も分解してしまったため、最適な光触媒処理時間は24時間であることが明らかになった(図5)。光触媒固定型処理槽を用いて、オイルを抽出した藻類残渣でメタン発酵を行い、光触媒処理でない条件に比べ、5倍のバイオガス転換効率が得られた。

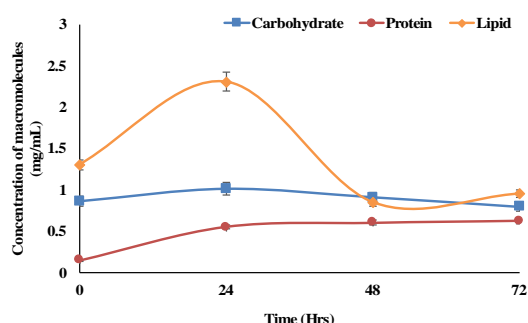


図4 光触媒藻類前処理した藻類溶液における各成分(炭水化物、タンパク質、脂質)濃度の経時変化

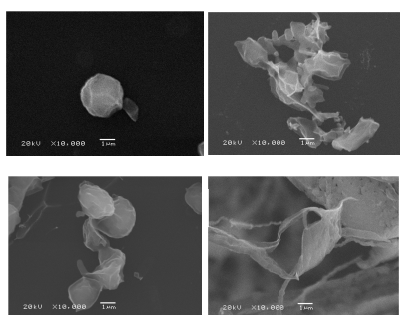


図5 藻類の光触媒システム処理による細胞壁変化のSEM写真(左上0h、左下24h、右上48h、右下72h)

(3)可溶化した藻類残渣の水素・メタン発酵の効率化及びバイオエンジニアリング研究を行い、水素発酵の効率化をアップするた

め、バイオリアクターにCPE固定床を設置することによって、通常より3倍も高い水素生成が得られた。水素を取り出された残渣でさらにメタン発酵を行い、光触媒の前処理しない微細藻類の発酵に比べ、メタン生成は5倍も高かった。また、最適条件における光触媒による藻類の細胞壁の破壊処理方法を用いて、115g/Lのバイオオイルを抽出し、低コスト・高効率・省エネルギー技術が実現できた。今まで開発した要素技術を統合させ、最適化を図ることによって、従来法の3-5倍のオイル抽出率と8倍のバイオガス生産効率の向上技術を確立した。

研究期間中において、研究成果は国際誌8報掲載、国際学会12回、国内学会12回で発表し、特許2件の実績を得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)全て査読有

- Stanislaus, M. S., Zhang, N., Yuan Y., Zheng, H., Zhao, C. Y., Hu X., Zhu, Q., Yang, Y. N.: Improvement of Biohydrogen Production by Optimization of Pretreatment Method and Substrate to Inoculum Ratio from Microalgal Biomass and Digested Sludge, *Renewable Energy*. 127, 670-677 (2018)
DOI: 10.1016/j.renene.2018.05.022
- Zhu, Q., Liu, N., Zhang, N., Song, Y. Y., Stanislaus, M.S., Zhao, C. Y., Yang, Y. N.: Efficient Photocatalytic Removal of RhB, MO and MB Dyes by Optimized Ni/NiO/TiO₂ Composite Thin Films under Solar Light Irradiation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6 (2), 2724-2732 (2018).
DOI: 10.1016/j.jece.2018.04.017
- Nghia, N. M. Hue, N. T. Negishi, N.: Enhanced Adsorption and Photocatalytic Activities of Co-Doped TiO₂ Immobilized on Silica for Paraquat, *J. Electron. Mater.*, 47, 692-700 (2018).
DOI: 10.1007/s11664-017-5838-5
- Hu, X., Zhu, Q., Gu, Z., Zhang, N., Liu, N., Stanislaus, M.S., Li, D. W., Yang, Y. N.: Wastewater treatment by sonophotocatalysis using PEG modified TiO₂ film in a circular Photocatalytic-Ultrasonic system, *Ultrasonics sonochemistry*. 36, 301-308 (2017)
DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.12.008

5. Zhu, Q., Hu, X., Stanislaus, M.S., Zhang, N., Xiao, R., Liu, N., Yang, Y. N.: A novel P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ composite film for water purification and antibacterial application under solar light irradiation, *Science of the Total Environment*. 577, 236-244 (2017)
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.170
 6. Stanislaus, M.S., Zhang, N., Zhao, C. Y., Zhu, Q., Li, D. W., Yang, Y. N.: *Ipomoea aquatica* as a new substrate for enhanced biohydrogen production by using digested sludge as inoculum. *Energy*. 118, 264-271 (2017)
DOI: 10.1016/j.energy.2016.12.042
 7. Zhang, N., Stanislaus, M.S., Zhu, Q., Zhao, C. Y., Hu, X., Li, D. W., Yang, Y. N.: Strategy of mitigating ammonium-rich waste inhibition on anaerobic digestion by using illuminated bio-zeolite fixed-bed process. *Bioresource Technology*. 222, 59-65 (2016)
DOI: 10.1016/j.biortech.2016.09.053
 8. Hu, X. H., Zhu, Q., Wang, X., Kawazoe, N., Yang, Y. N.: Nonmetal-Metal-Semiconductor-Promoted P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ Photocatalyst with Superior Photocatalytic Activity and Stability. *Journal of Materials Chemistry A*. 3, 17858-17865 (2015)
DOI: 10.1039/C5TA05153C
- 〔学会発表〕(計 24 件)
1. Sharma A., Zheng H., Zhu Q., Liu N., Zhao C., Zhang N., Stanislaus, M. S., Yang, Y. N.: Effect of salinity on degradation of organic pollutants using PEG-P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ photocatalyst. 83rd SCEJ Annual meeting, (2018).
 2. Zhao Chenyu, Zhang Nan, Zheng Hanying, Zhu Qi, Yang, Y. N.: Improvement of bio-hydrogen production by using zeolite-CPE fixed-bed reactor. 83rd SCEJ Annual meeting, (2018).
 3. Zhao, C. Y., Stanislaus, M.S., Zhang, N., Yang, Y. N.: Development of Fixed-Bed Bioreactor Process to Improve Bio-Hydrogen Production. The 10th China-Japan-Korea Graduate Student Forum, (2017)
 4. Sharma, A., Stanislaus, M. S., Zhu, Q., Zhao, C. Y., Zhang, N., Yang, Y. N.: Enhanced biogas production from *Chlorella vulgaris* using photocatalytic pretreatment. 69th SBJ Annual meeting, (2017).
 5. 永井 大地, 祝祺, 劉ナ, 楊 英男: 異なる焼成温度で作製した P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ 光触媒の太陽光下における水分解活性の比較. 69th SBJ Annual meeting, (2017).
 6. Negishi, N., Suzuki, T., Wang, Z., Yang, Y. N., S. Kato, Influence of HCO₃⁻ with various counter ion in aqueous phase against photocatalysis, Europacat2017, (2017)
 7. 根岸信彰: 太陽光で水を浄化(途上国の飲料水環境を改善するための光触媒技術) JST 新技術説明会、(2017)
 8. 楊 英男: 太陽光を励起光源とする水中細菌の光触媒処理メカニズムの解明と殺菌システムの開発、平成 28 年度つくば産学連携強化プロジェクト成果発表会、(2017)
 9. Yang, Y. N.: Development of Highly Efficient Visibal-light-driven P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ Photocatalyst. Shanghai University International Cooperation Symposium, (2017).
 10. Ma, Q. S., Hu, X. H., Yang, Y. N.: Preparation of Ag-Based Bi₂WO₆ Thin Film with Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Wastewater. つくば医工連携フォーラム 2017, (2017).
 11. Nagai, D., Zhu, Q., Yang, Y. N.: Comparing the Water Splitting Efficiency of Photocatalytic Composite Prepared Under Different Calcination Temperature by Hydrothermal Method. つくば医工連携フォーラム 2017, (2017).
 12. Zhu, Q., Hu, X. H., Stanislaus, M.S., Yang, Y. N.: Physico-chemical Properties of Visible Light-responsive TiO₂-Based Nanophotocatalyst with Silver Dopant and Improved Photocatalytic Ability by Hydrothermal Method. つくば医工連携フォーラム 2017, (2017).
 13. 楊 英男: 可視光利用型新規光触媒材料の研究開発、第 14 回環境研究シンポジウム、(2016)
 14. Yang, Y. N., Hu, X. H., Zhang, N., Stanislaus, M.S.: Development of Highly Efficient Visibal-light-driven TiO₂ Photocatalyst. The 12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII), (2016).
 15. Zhu, Q., Hu, X. H., Mishma, S. S., Yang, Y. N.: Improvement of silver modified TiO₂ solar-light-driven photocatalyst by hydrothermal method. 68th SBJ Annual Meeting, (2016)
 16. Ma, Q. S., Dong, Z. T., Zhu, Q., Hu, X. H., Yang, Y. N.: Development of P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ thin film modified by polyethylene glycol for water treatment. 68th SBJ Annual Meeting, (2016)
 17. Zhu, Q., Hu, X. H., Stanislaus, M.S., Yang, Y. N.: Effect of Hydrothermal Treatment on Physico-chemical Properties of Visible Light-responsive P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ Photocatalyst. The 9th Korea-China-Japan

- Graduate Student Forum, (2016).
18. Zhu, Q., Hu, X. H., Mishma, S. S., Yang, Y. N.: Enhancement of P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ Solar-light-driven Photocatalyst by Hydrothermal Method. Ag-ESD Symposium 2016, (2016)
 19. Dong, Z. T., Zhu, Q., Hu, X. H., Yang, Y. N.: Synthesis of PEG Modified P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ Photocatalyst. Ag-ESD Symposium 2016, (2016)
 20. Hu, X. H., Shen, H. X., Zhu, Q., Yang, Y. N.: Optimization of H₂ and O₂ Generation in Water-splitting Process by P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ photocatalyst under Solar Light. Ag-ESD Symposium 2016, (2016)
 21. Ma, Q. S., Hu, X. H., Zhu, Q., Yang, Y. N.: Preparation of Ag-based Bi₂WO₆ Thin Film on Glass Substrate with Enhanced Photocatalytic Activity for Decomposition of Organic Dye. Ag-ESD Symposium 2016, (2016)
 22. Nagai, D., Zhu, Q., Shen, H. X., Yang, Y. N.: Comparing the Water Splitting Efficiency by Using Different Temperature of Hydrothermal Synthesis of Photocatalytic Composite under Solar Light. Ag-ESD Symposium 2016, (2016)
 23. Dong, Z. T., Zhu, Q., Hu, X. H., Yang, Y. N.: Effect of PEG Modified P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ on Degradation of RhB. Ag-ESD Symposium 2015, (2015)
 24. Zhu, Q., Hu, X. H., Li, D. W., Yang, Y. N.: Efficient photocatalytic ability of novel P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ thin film on glass substrate for decomposition of recalcitrant organic waste under simulated solar light. The 8th Japan-China-Korea Graduate Student Forum, (2015).

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

名称：可視光で利用できる光触媒

発明者：楊英男、呼小紅

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2016-218918 号

出願年月日：平成 28 年 11 月 9 日

国内外の別：国内

名称：光触媒粒子及びその製造方法、当該粒

子を含む材料、並びに当該材料を含む製品

発明者：楊英男、祝祺（ZHU QI）

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2018-026386 号

出願年月日：平成 30 年 2 月 16 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

（1）研究代表者

楊 英男（YANG, Yingnan）

筑波大学・生命環境系・教授

研究者番号：50561007

（2）研究分担者

根岸 信彰（NEGISHI, Nobuaki）

国立研究開発法人 産業技術総合研

究所・環境管理研究部門・上級主任

研究員

研究者番号：90270694