

## CO<sub>2</sub>を活用した資源化に向けたキー触媒

### ◆CO<sub>2</sub>の資源化と太陽光パネルリサイクルの同時実現が期待される

2022年5月30日、横浜国立大学の本倉健教授らの研究チームは、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) のギ酸・メタノール等への触媒的合成に成功したと発表した。

カーボンニュートラルに向け、CO<sub>2</sub>の有効活用は喫緊の課題であり、ギ酸やメタノールなど資源として活用可能な有機化合物の合成研究は重要である。

CO<sub>2</sub>の有機物合成反応には、還元剤と触媒が必要で、今回、還元剤として太陽光パネルの製造工程で排出されるシリコンウエハ（金属ケイ素）をマイクロレベルに粉砕して粉状にしたシリコンパウダー、触媒としてフッ化テトラブチルアンモニウム (Tetrabutylammoniumfluoride:TBAF) を採用した。シリコンパウダーと触媒量のTBAFをCO<sub>2</sub>雰囲気下において混合し、150℃で加熱することで、CO<sub>2</sub>が消費されて、ギ酸が生成されていることを確認した。ギ酸の収率は68%であった。

これらの反応はTBAFを添加しないと全く進行せず、フッ化物が重要な触媒となっていることを確認した。また、生成したギ酸がCO<sub>2</sub>の炭素由来であることを確認するために、同位体<sup>13</sup>Cで置換した<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>を用いて触媒反応を行い、生成したギ酸に同位体<sup>13</sup>Cが90%以上含まれていることを確認した (図.1)。過去の例では、シリコンをナノレベルまで特別に調製した粉末に有毒なフッ化水素酸 (HF) を大量に加えシリコン表面を活性化させる必要があったが、本プロセスではマイクロレベルの粉末でも触媒量レベルの少量のフッ化物で反応が活性化されるため、安全性と経済性での優位性がある。

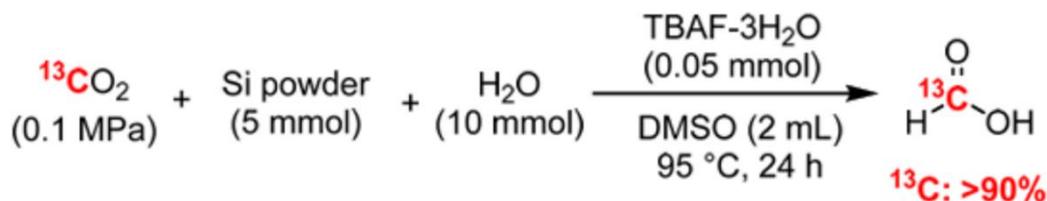


図.1 ギ酸の炭素原子由来確認実験

出典：横浜国立大学

### ◆鉄さびで二酸化炭素を再資源化

22年5月16日、東京工業大学の前田和彦教授らの研究グループは、鉄さびの主成分であるα型酸水酸化鉄 (α-FeOOH) からなる固体触媒で、CO<sub>2</sub>から水素の

キャリア物質の可能性を持つギ酸を高選択率で得ることに成功したと発表した。

光エネルギーを利用してCO<sub>2</sub>から有用物質を得る「人工光合成」の研究において、従来は貴金属や希少金属からなる固体触媒が用いられており、資源的制約の観点から代替材料の開発が求められている。今回、鉄系の土壌鉱物（ $\alpha$ -FeOOHなど）がCO<sub>2</sub>の吸着能力を有する点に着目し、 $\alpha$ -FeOOHを基盤とした固体触媒を開発した結果、CO<sub>2</sub>のギ酸への還元的変換反応において、 $\alpha$ -FeOOHをアルミナに担持した触媒が特に高性能を有し、塩化トリスルテニウム(II) [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>と光増感剤としての1-ベンジル-1, 4-ジヒドロニコチンアミド(BNAH)存在下で80～90%の高い選択率でギ酸を得ることを示した。この触媒は、可視光エネルギーのアシストにより常温常圧で繰り返し使用することが可能である。

◆ギ酸は水素キャリアの候補として注目の物質

CO<sub>2</sub>資源化で生成されるギ酸は、適切な触媒を用いれば、水素とCO<sub>2</sub>に分解できるため、貯蔵や輸送に困難を伴う水素のキャリア物質としても注目されている。

産総研の創エネルギー研究部門ではギ酸から簡便なプロセスで安価に水素を取り出す脱水素化触媒を研究している。開発された触媒は、イリジウムに含窒素有機化合物が結合した錯体である。水に溶けて80度以下で反応が起こることが特徴で、100度以上で発生する一酸化炭素を不純物として取り除く必要がない。そのため、ギ酸水溶液に本触媒を入れて加熱するという簡便な操作できれいな水素を

取り出せる。また、水素と同時に発生するCO<sub>2</sub>を分離する方法には、高压のCO<sub>2</sub>は冷却すると液化するという性質を利用した気液分離法を使う。今回の触媒は密閉容器の中で使用すると、発生したガスによって圧力が100メガパスカル以上に上がるので、CO<sub>2</sub>

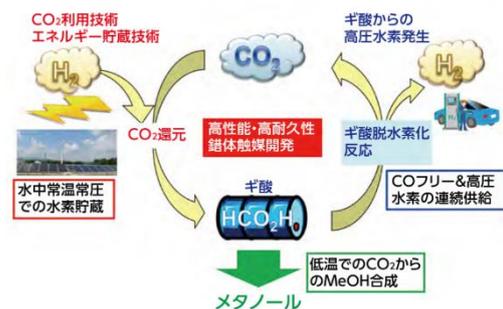


図.2 ギ酸サイクルの概念図

出典：産総研

をより少ないエネルギーで水素と分離することができる。-78℃まで冷却することで得られる水素ガスの純度は96%、水素の回収率は98%を達成している。

水素ガスを燃料電池車で使用する場合には、82メガパスカルまで加圧する必要があるが、密閉容器から取り出し別のエネルギーを使って加圧する必要もない。

大量のCO<sub>2</sub>を安価で資源化できるような、触媒性能向上に期待する。【成田誠】