

ナノスケール化による 高活性人工光合成触媒の開発

鳥取大学 工学部 化学バイオ系学科

准教授 辻 悦司

2022年10月13日

化石資源の利用とCO₂排出

化石資源



枯渇の危機

二酸化炭素
(CO₂)



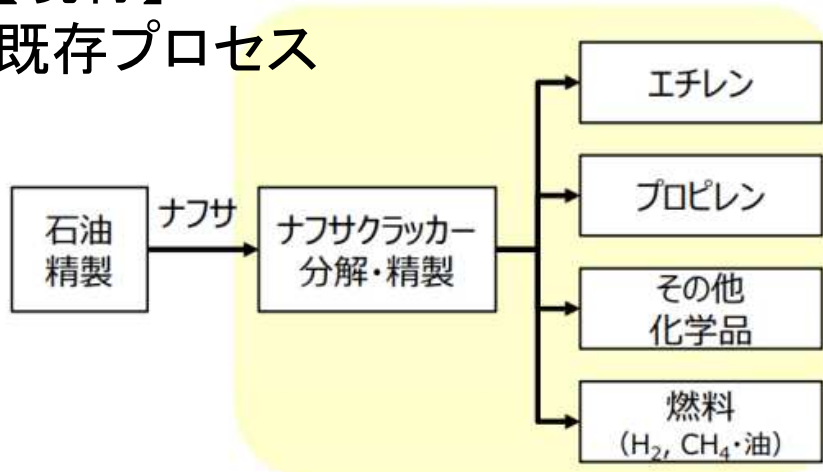
温室効果ガス
⇒ 地球温暖化

化学製品



CO₂利用

【現行】 既存プロセス



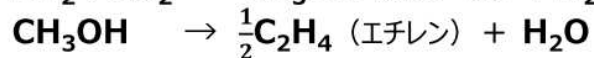
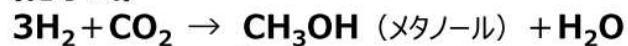
【今後】 グリーン(ブルー)水素 + 二酸化炭素



潜在需要量試算(エチレン生産全量転換)

<石油化学製品の製造方法>
従来：ナフサを分解・精製して製造
MTO (Methanol to Olefine) 技術：
水素とCO₂から製造したメタノールからオレフィンを製造

(化学式)



※エチレン収率37%、プロピレン収率53%

- 生産量：エチレン600万トン (同時にプロピレン860万トン)
- 必要水素量：約772億Nm³(約695万トン)

パリティコスト試算

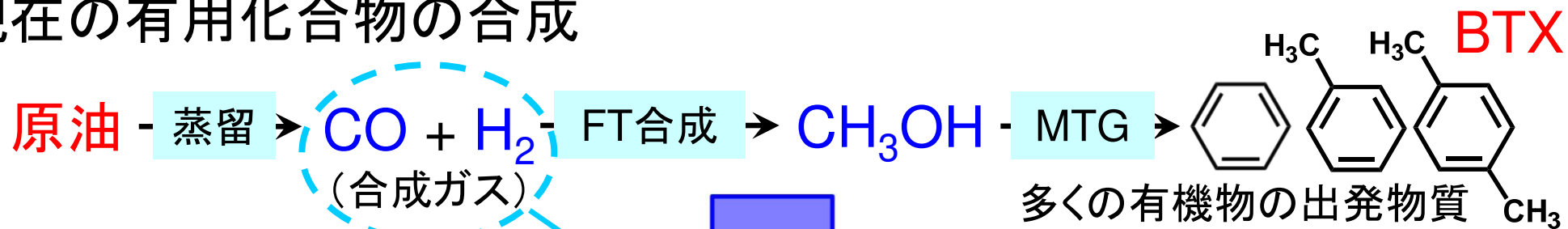
(試算条件)

- オレフィンの販売額からCO₂回収コストを除いて試算
- エチレン価格111.5円/kg, プロピレン価格94円/kg
- 膜分離によるCO₂回収コスト1000円/トン
- 新規設備製造コスト、プロセスコスト等は含まず

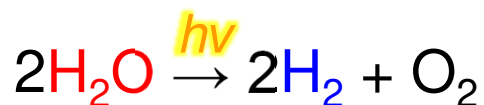
$$\begin{aligned} &(\text{エチレン,プロピレン販売額} - \text{CO}_2\text{回収コスト}) \div \text{水素量} \\ &= (6690 + 8084 - 510) \text{ 億円} \div 772 \text{ 億Nm}^3 \\ &= \mathbf{18.5 \text{ 円/Nm}^3} \end{aligned}$$

人工光合成

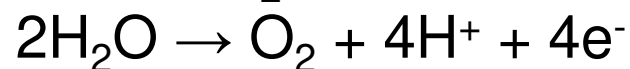
現在の有用化合物の合成



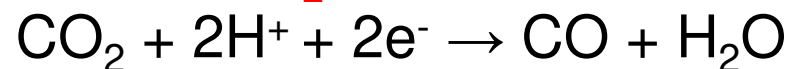
二酸化炭素 と 水 と 光 から 合成ガス を合成



酸化反応 (O_2 発生)



還元反応 (CO_2 還元)



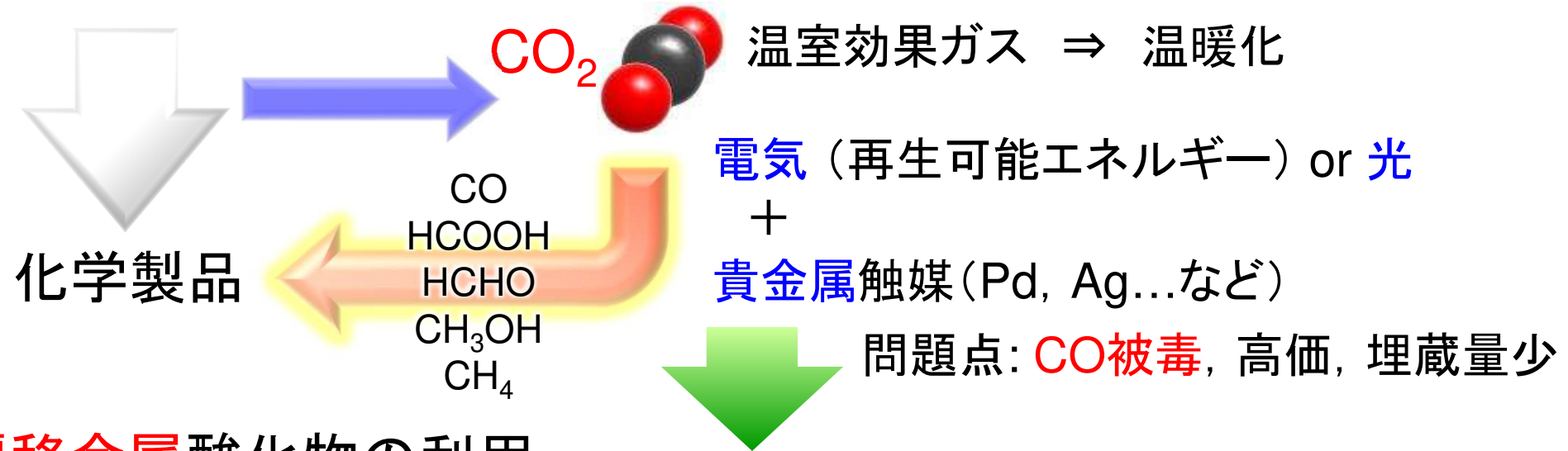
【究極のゴール】

二酸化炭素 と 水 と 光 から全ての有機物を合成

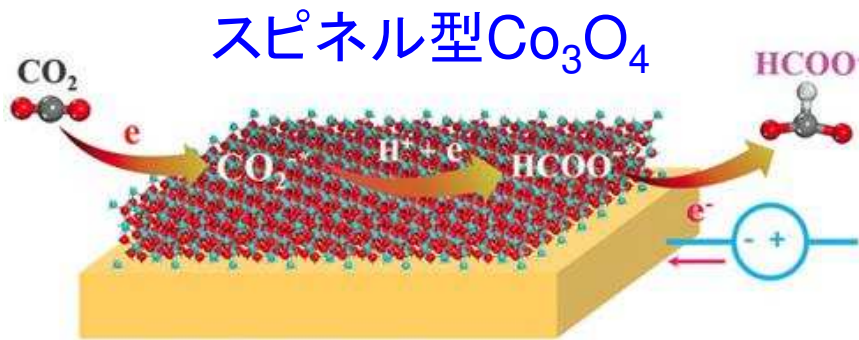


二酸化炭素還元触媒

化石燃料 ... 枯渇の懸念



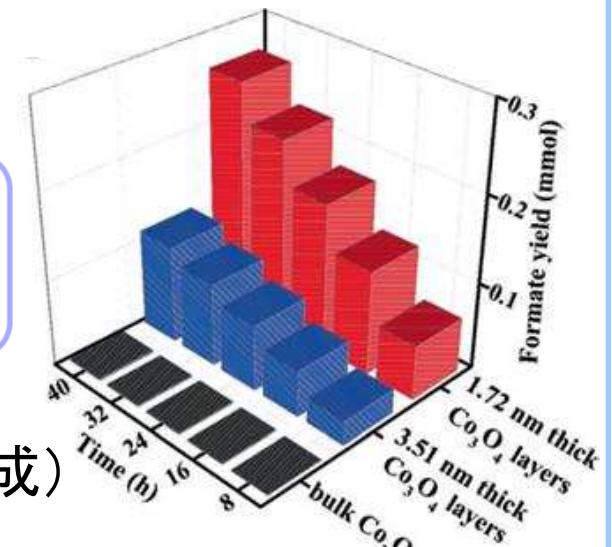
遷移金属酸化物の利用



1. 電気抵抗の低減
2. CO_2 吸着能の向上

構造 (膜厚) : バルク ⇒ $\sim 3.5 \text{ nm}$ 以下の薄膜 (水熱合成)

CO_2 還元活性: 低活性 ⇒ 10倍以上に向上



S. Gao, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 698.

複合酸化物でのCO₂還元

スピネル型構造

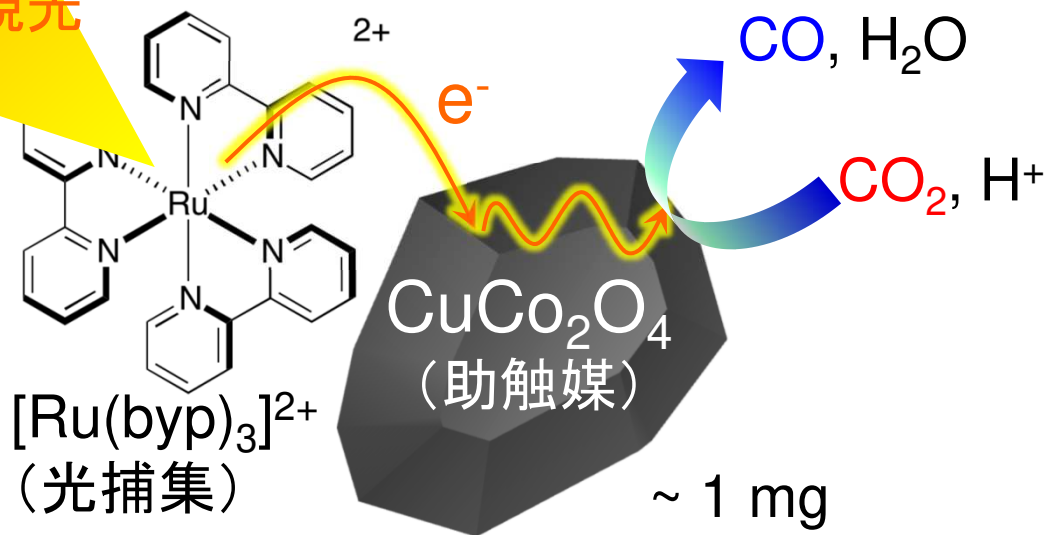
単純酸化物 Co_3O_4 , Fe_3O_4 ...etc.



複合酸化物 CuCo_2O_4 , MnCo_2O_4 ...etc.

【特徴】 元素の組み合わせが多彩 ⇒ 触媒設計, 高活性触媒

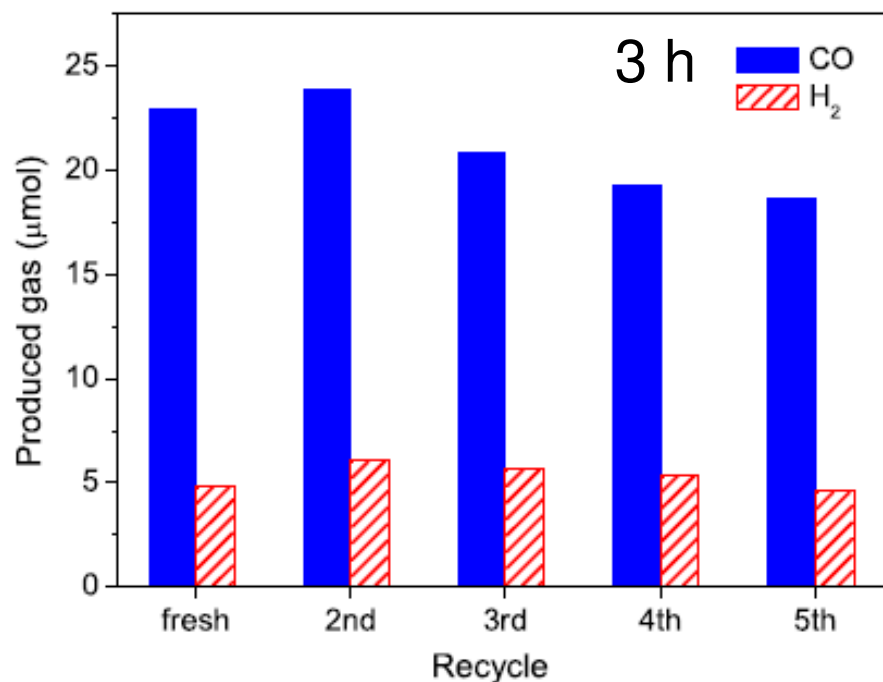
可視光



CO₂還元触媒として機能(CO生成)



数ナノメートルサイズへ



M. Jiang, et al., *Appl. Catal B* 2016, 198, 180.

従来技術とその問題点

- 二酸化炭素の還元触媒開発において、**一種類**の金属元素を含む**単純**酸化物触媒は**数nm**の超微粒子にすることで活性が**飛躍的に向上**する。
- 一方、**二種類以上の金属元素**を含む**複合**酸化物は、元素の組み合わせにより触媒活性を示すものが報告されているが、**超微粒子化**については**未知**であり、**超微粒子化技術**自体が**確立**されていない。

本研究の特徴

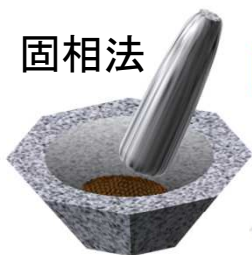
数ナノメートルの複合酸化物超微粒子に注目

スピネル型複合酸化物 (CuCo_2O_4 , MnCo_2O_4 ...etc.)

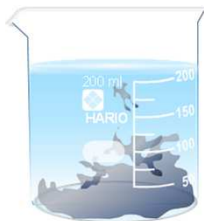
【利点】 元素の組み合わせが多彩 \Rightarrow 触媒設計, 高活性触媒

【欠点】 高温での焼成プロセスが必要 \Rightarrow 数十 nm以下にするのが困難

固相法



共沈法

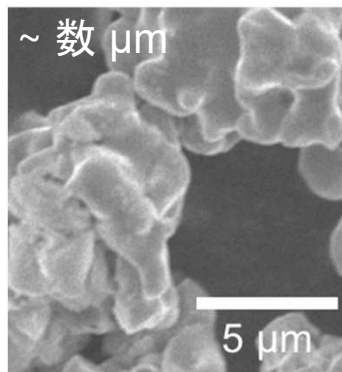


高温焼成
300°C以上

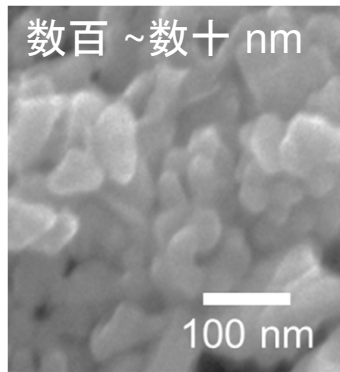
液相ゲル化法



~ 数 μm

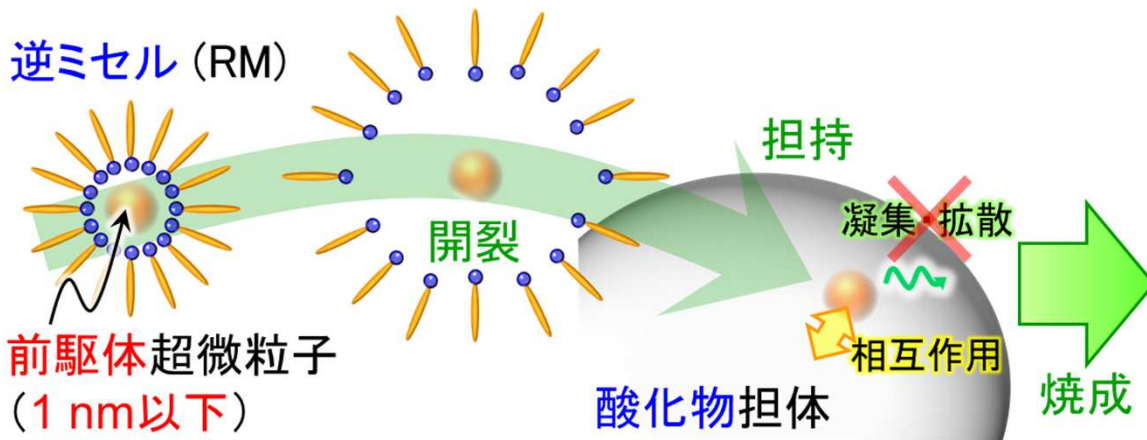


数百 ~ 数十 nm



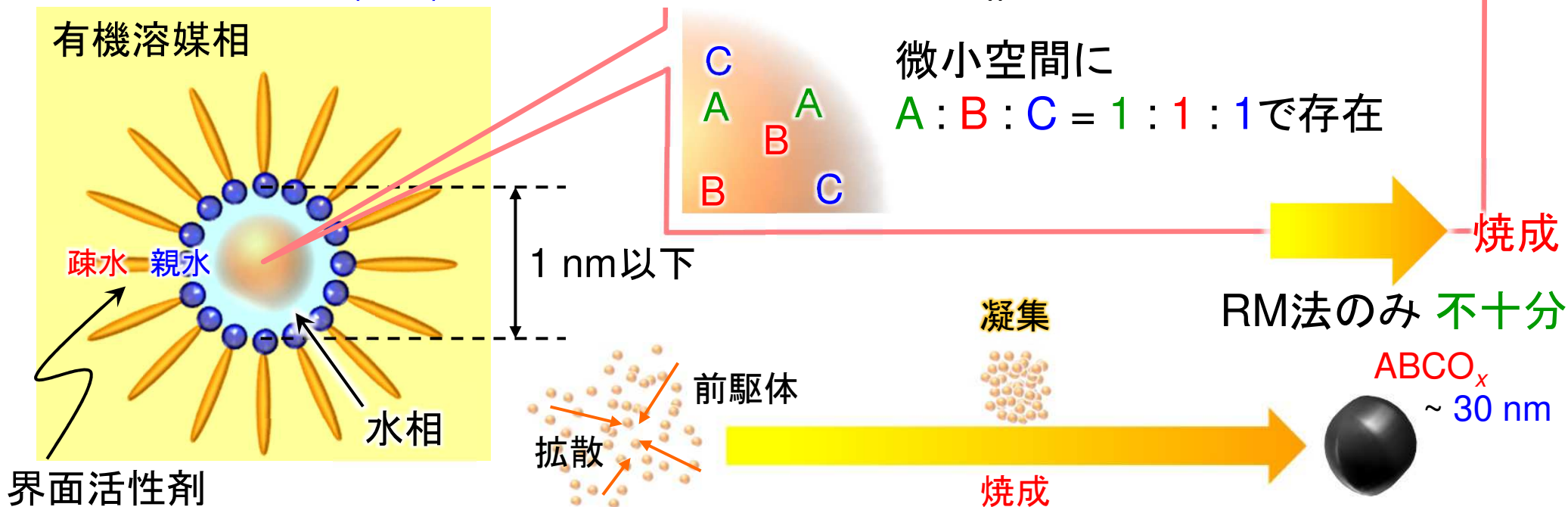
独自技術により数 nm \sim

逆ミセル (RM)



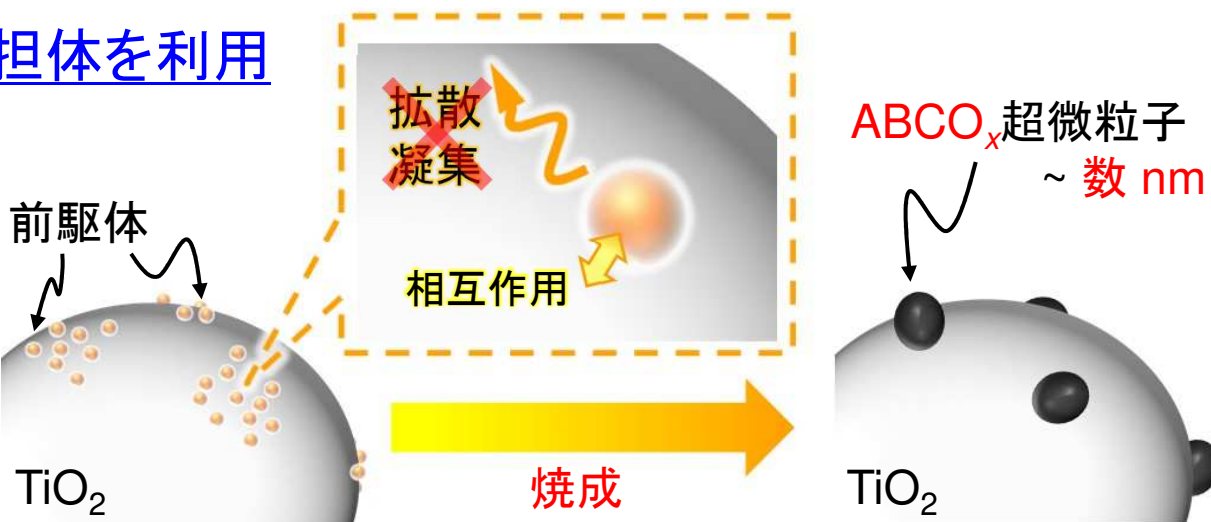
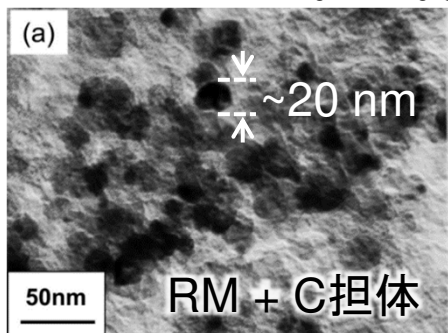
数 nmの複合酸化物合成

Point 1. 逆ミセル (RM) を利用



Point 2. 酸化物担体を利用

cf. PV-type $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$



新技術の特徴・従来技術との比較

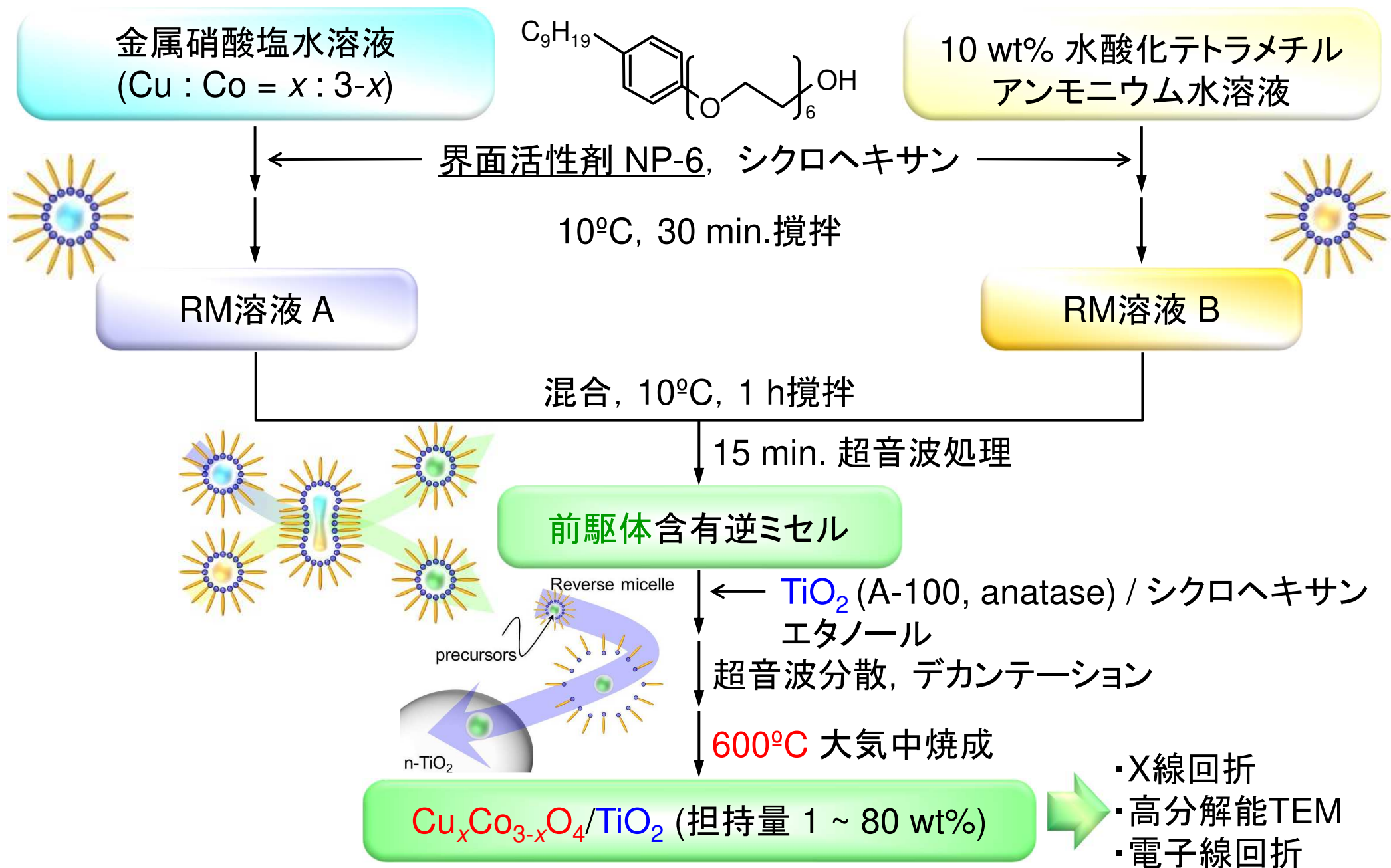
■ 新技術の特徴

- 5 nm以下の結晶性複合酸化物超微粒子の合成が可能。
- 目的に応じてさまざまな元素をさまざまな割合で含む超微粒子の合成が可能。
- 目的に応じてさまざまな結晶構造の超微粒子の合成が可能。

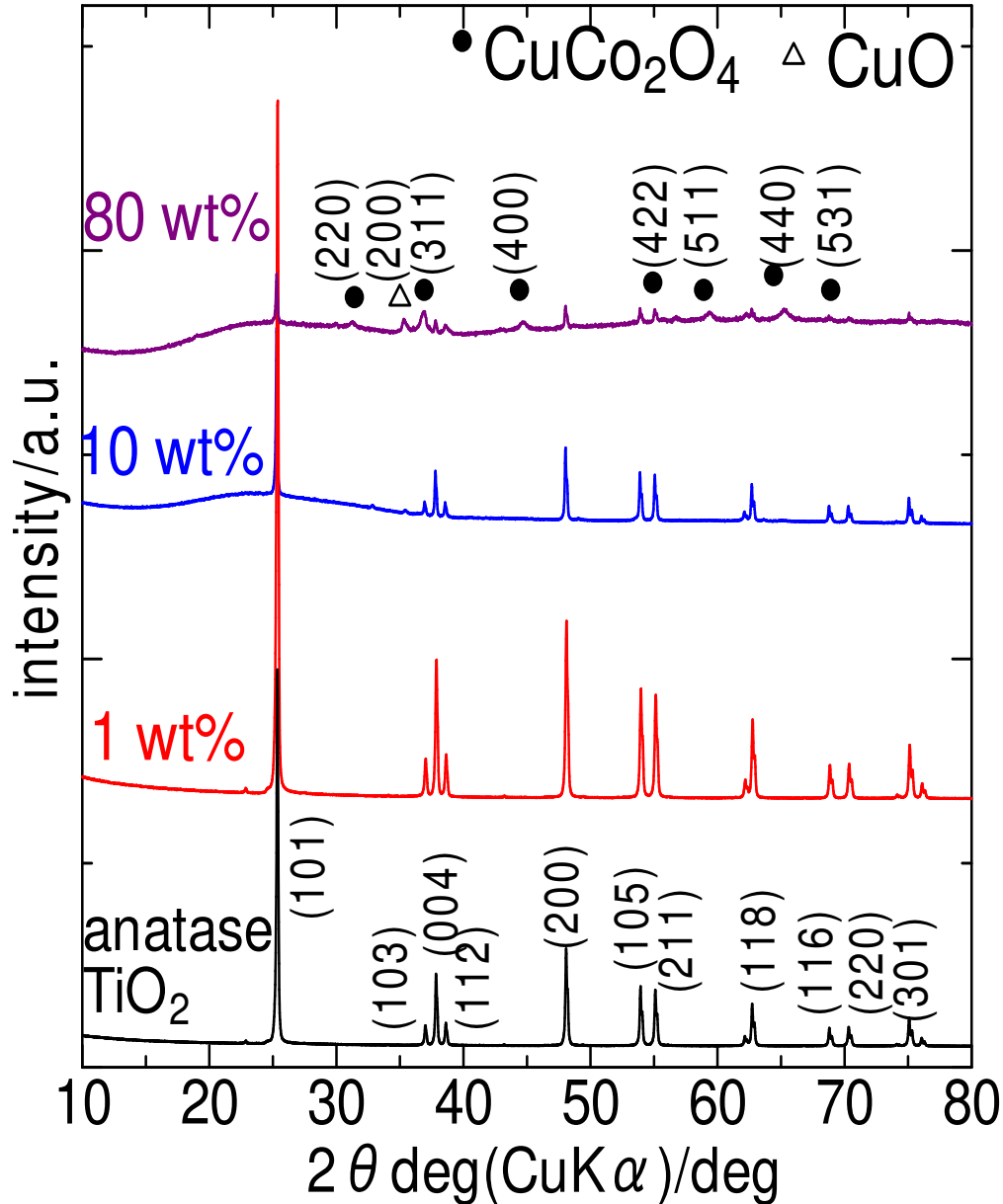
■ 従来技術との比較

- 通常数十nmまで結晶成長する結晶性複合酸化物を、5 nm以下の超微粒子にすることが可能。
- 5 nm以下の超微粒子化を行うことで、活性が単位表面積当たり20倍以上に向上。

RM法による超微粒子合成



結晶構造の解析



- 80 wt% $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{TiO}_2$
 →スピネル型 $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ と
 アナターゼ型 TiO_2 のパターン
 と一致

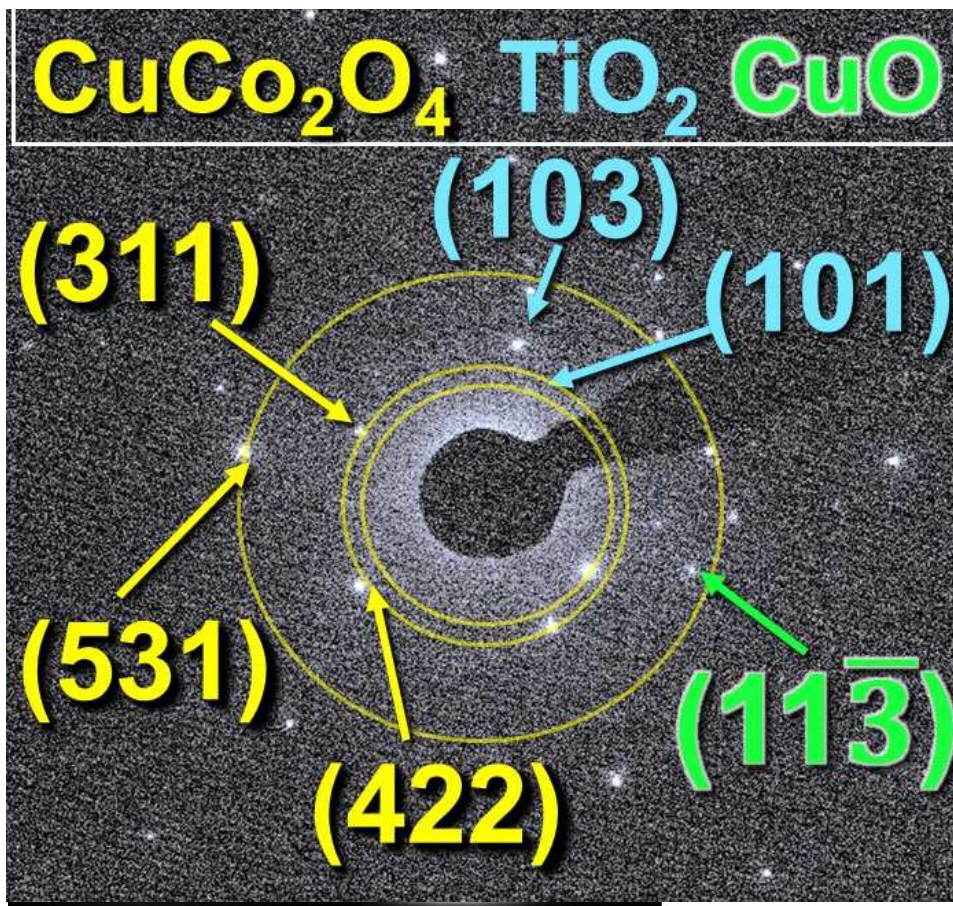
||

スピネル型 CuCo_2O_4 が合成
 不純物であるCuOも観察

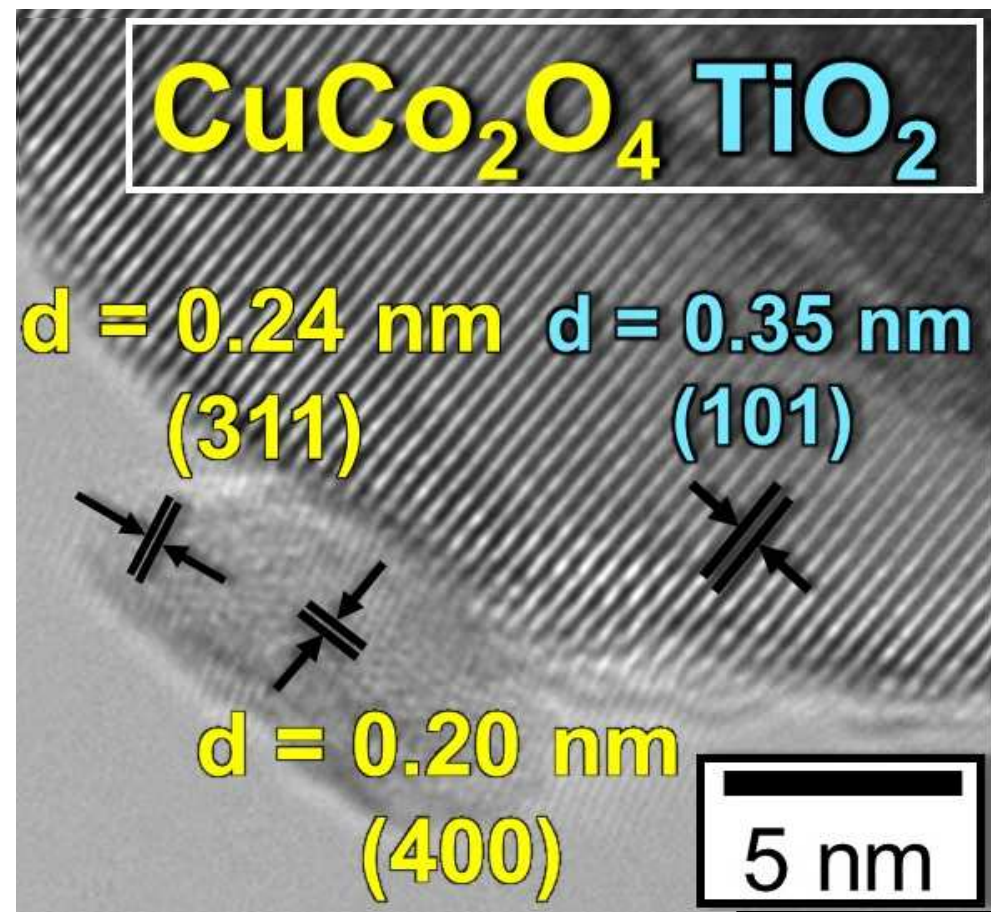
- 10 wt% $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{TiO}_2$
 1 wt% $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{TiO}_2$
 → TiO_2 のパターンしか見られず

局所構造解析

粒子40個程度の制限視野電子回折



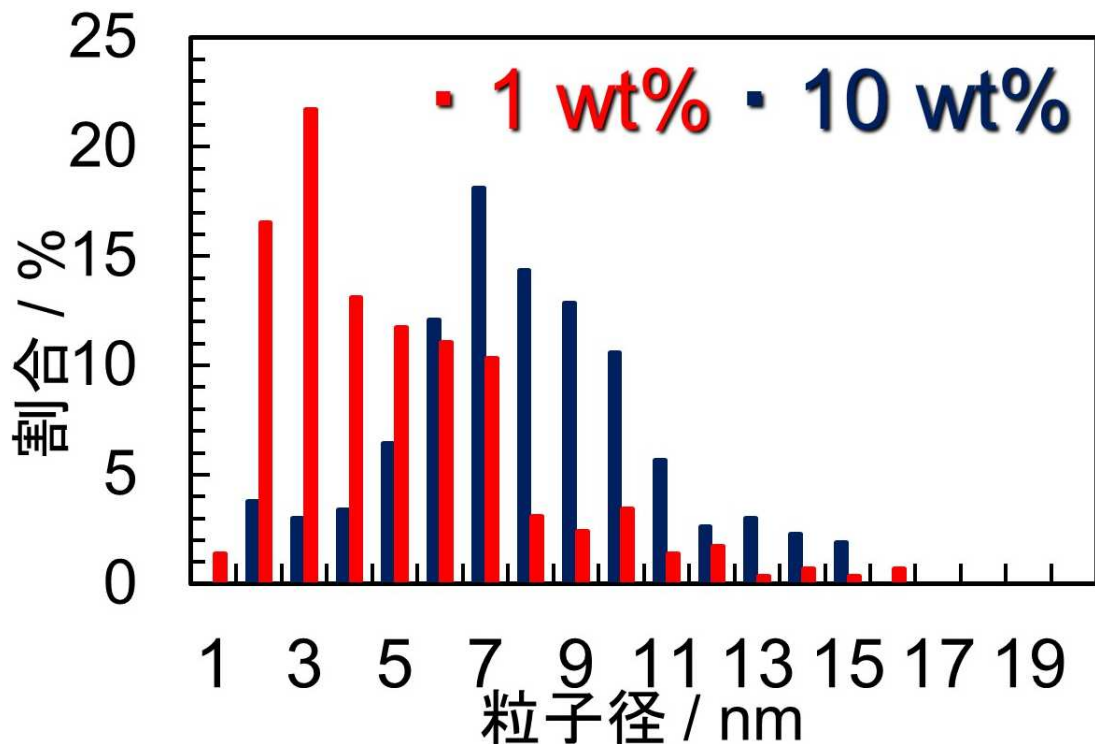
スピネル型 $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ とアナターゼ型 TiO_2 の回折パターンに帰属



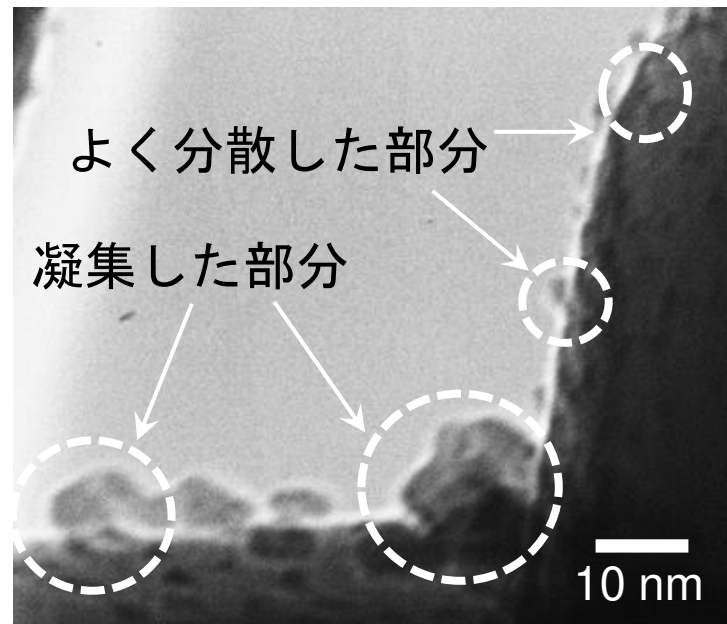
スピネル型 $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ とアナターゼ型 TiO_2 の面間隔に帰属

TiO₂上にスピネル型 $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 超微粒子が形成

粒子径分布



1 wt% $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4 / \text{TiO}_2$

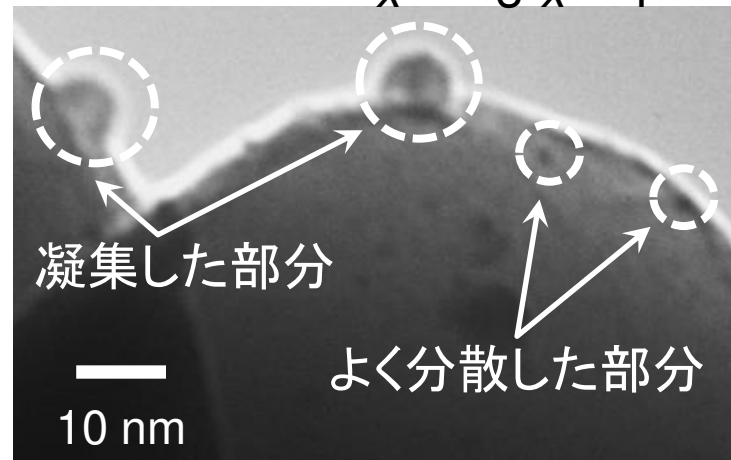


1 wt% $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$
平均粒子径 4.5 nm

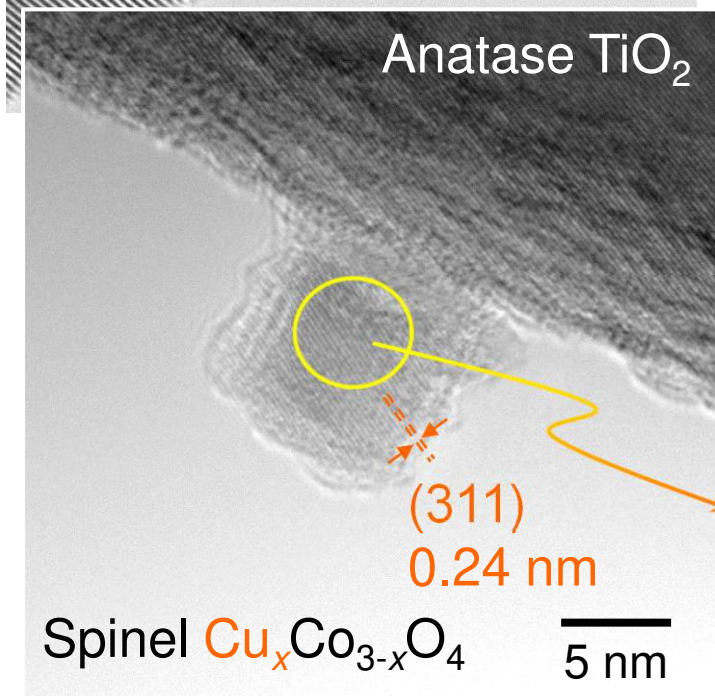
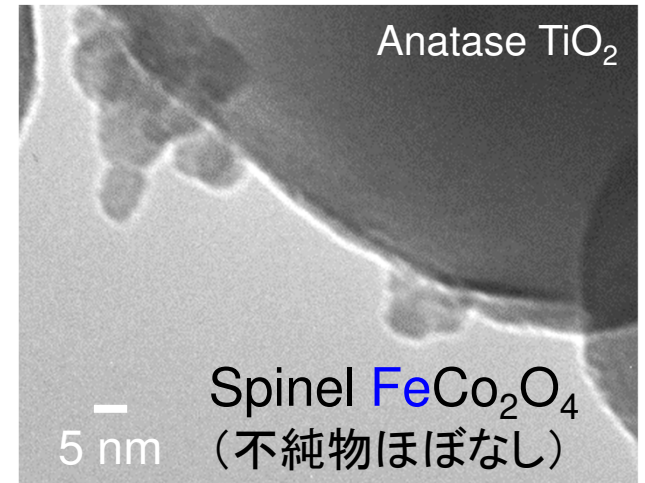
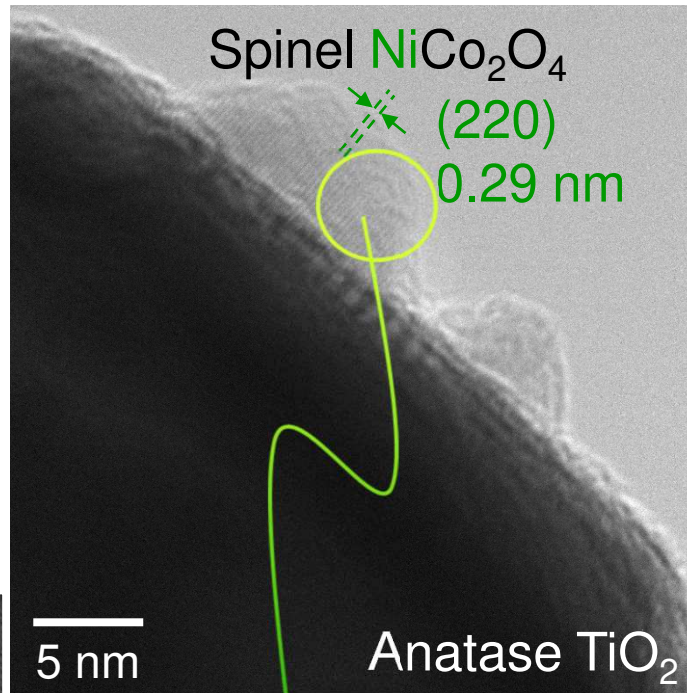
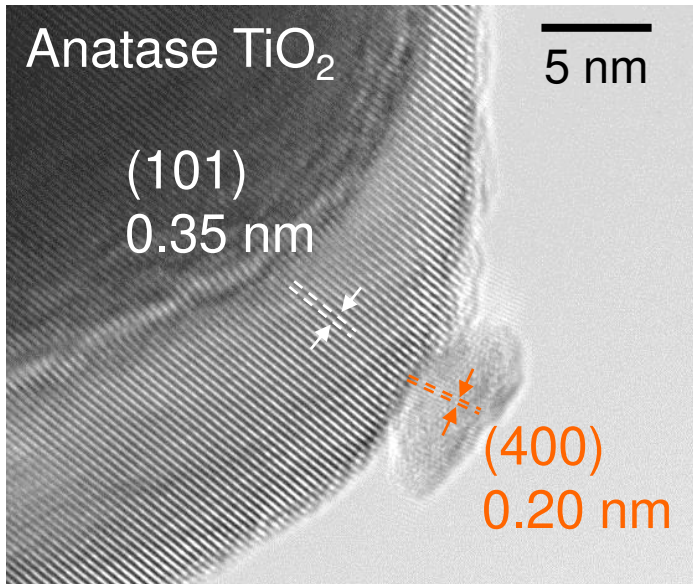
10 wt% $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$
平均粒子径 7.4 nm

担持量： 低 ⇒ 粒子径： 小

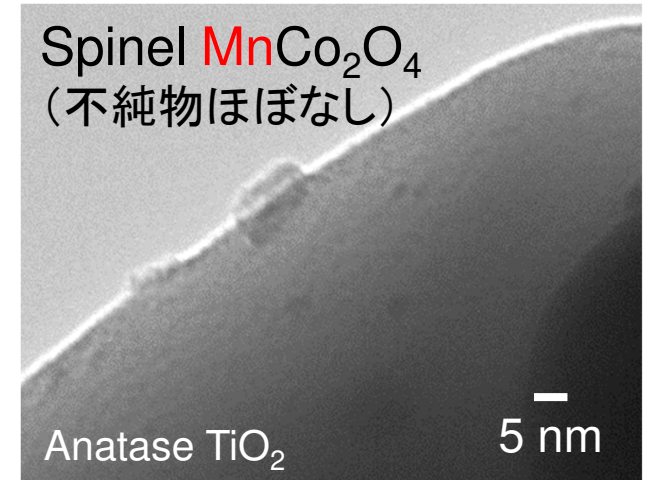
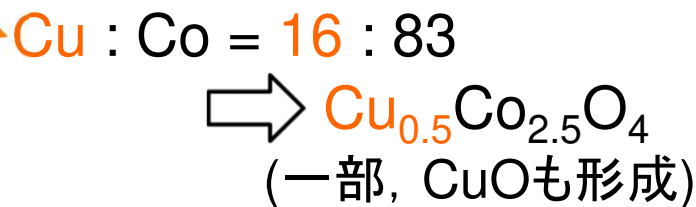
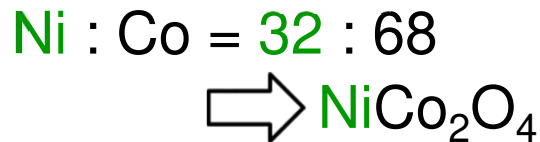
10 wt% $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4 / \text{TiO}_2$



化学組成



元素分析
(EDX)



TiO_2 上に数 nmのスピネル型 $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 超微粒子が形成

CO₂光還元反応

- 10 μmol [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O
- 溶媒(5 mL, アセトニトリル : 水 = 3 : 2)
- 7.8 mmol トリエタノールアミン (TEOA)

1, 10 wt% Cu_xCo_{3-x}O₄ / TiO₂ 25 mg

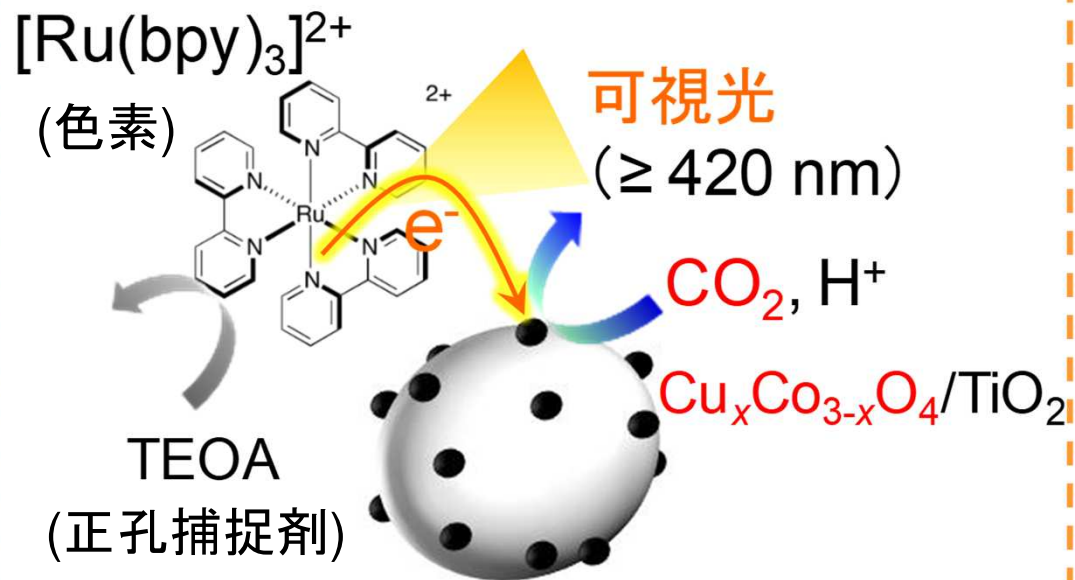
CO₂バブリング(20 min)

暗幕の中で攪拌(30 min)

可視光照射(100 mW cm⁻²)

発生した気体をシリンジで回収
(1.00 mL) (0, 15, 30, 60, 120, 180,
240, 300, 360 min)

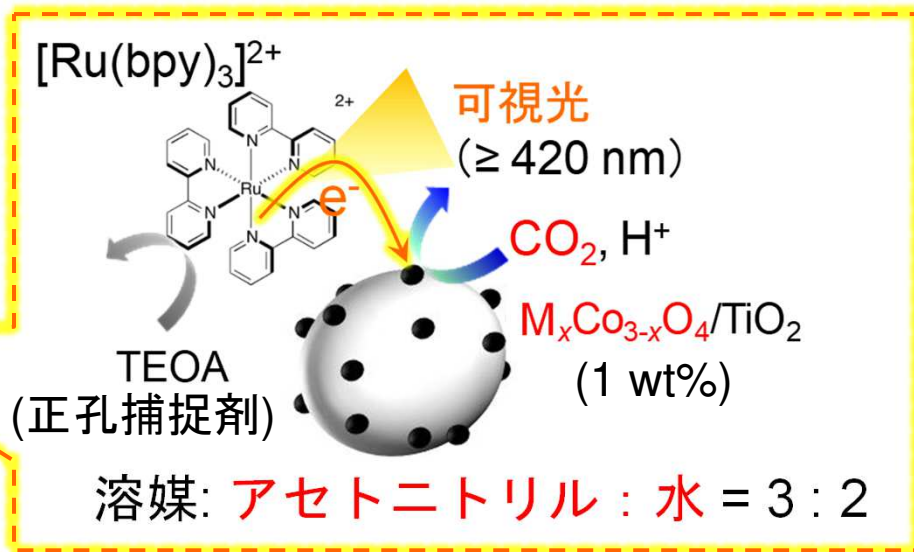
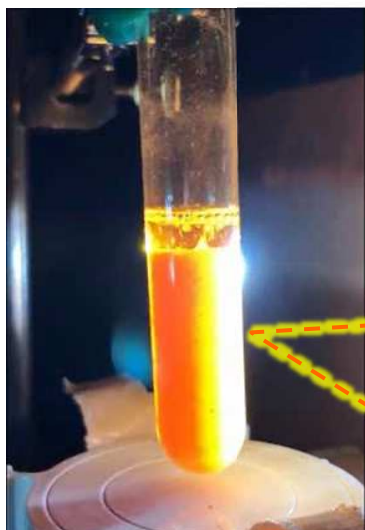
TCD-GCにより測定



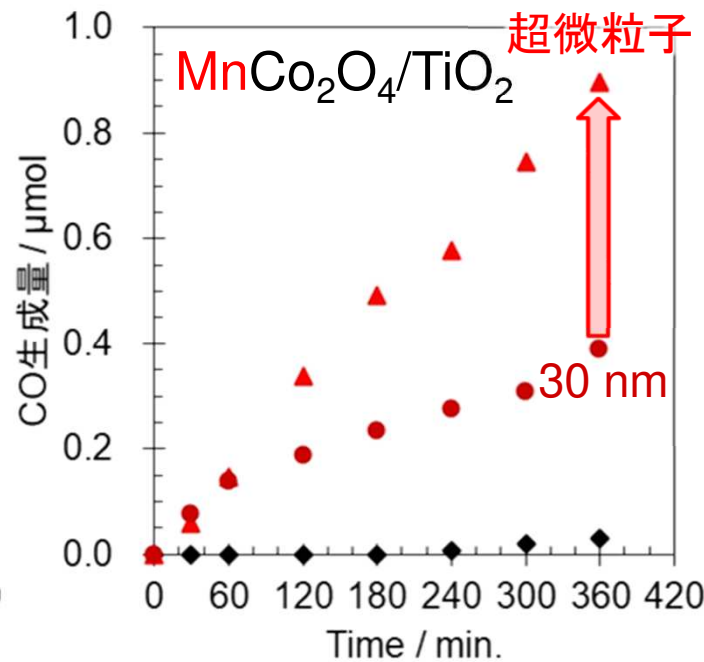
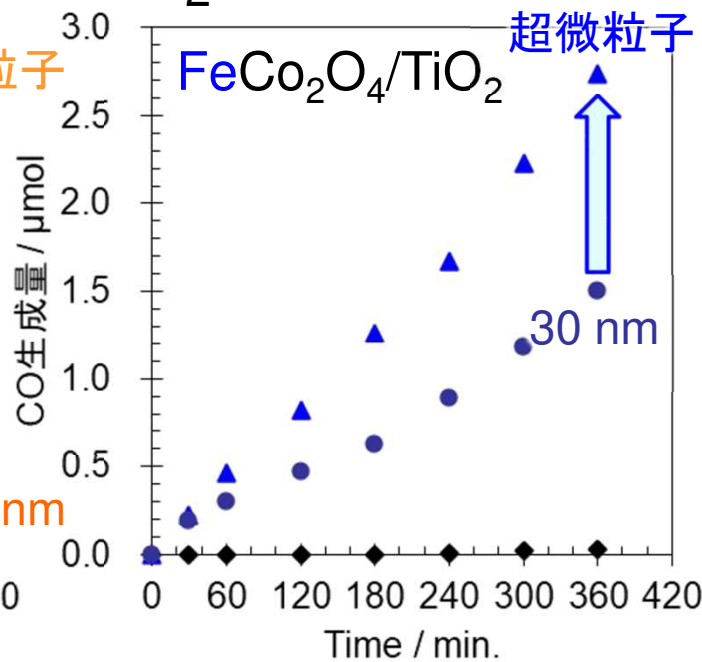
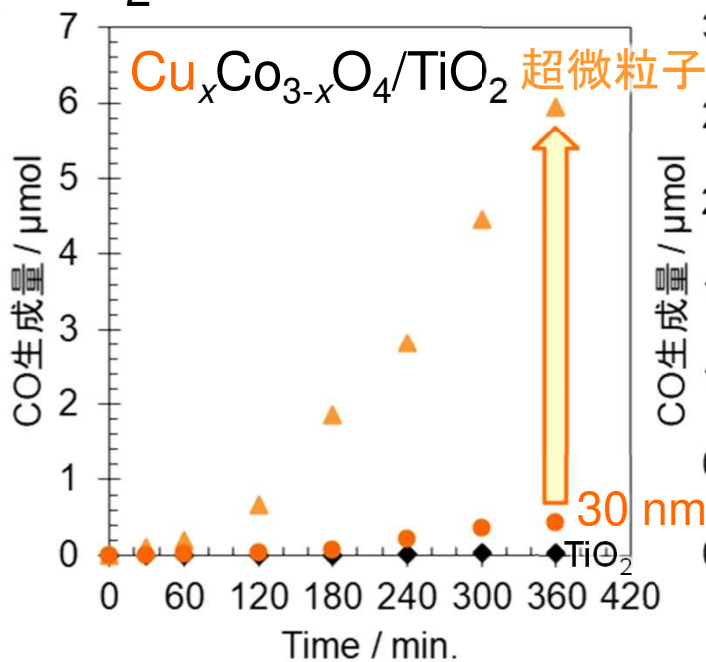
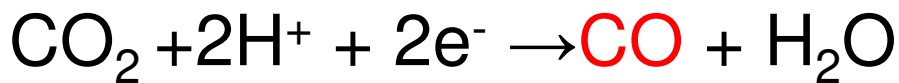
可視光

500 W超高压
Xeランプ

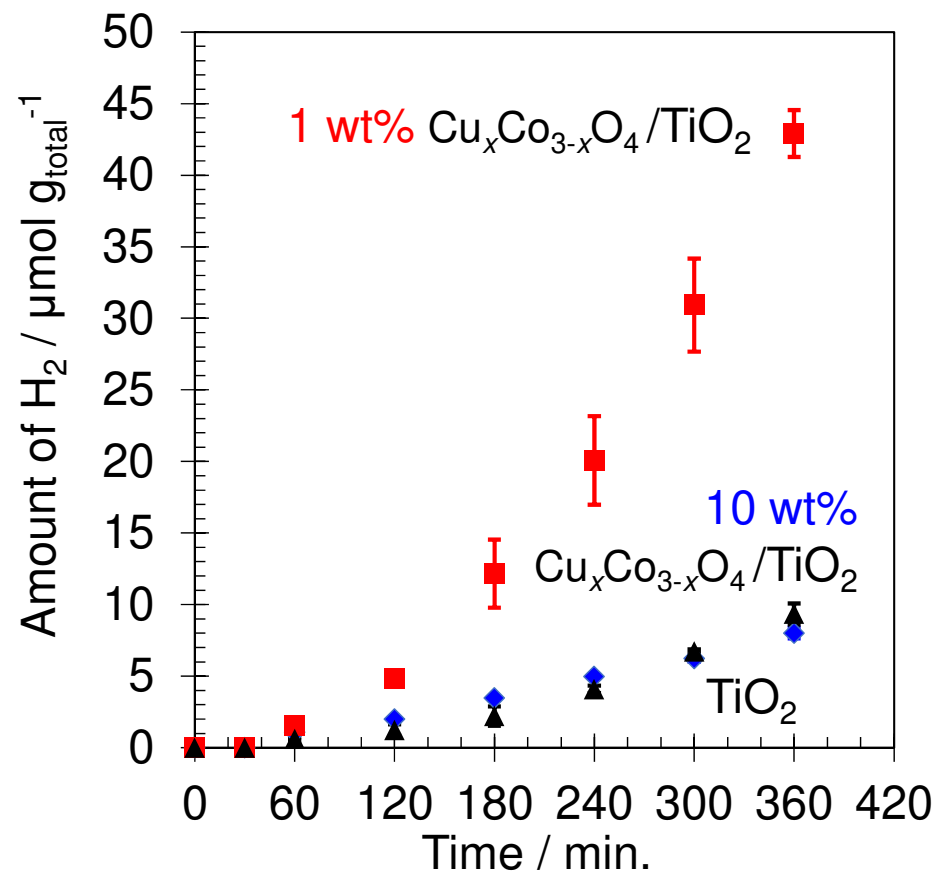
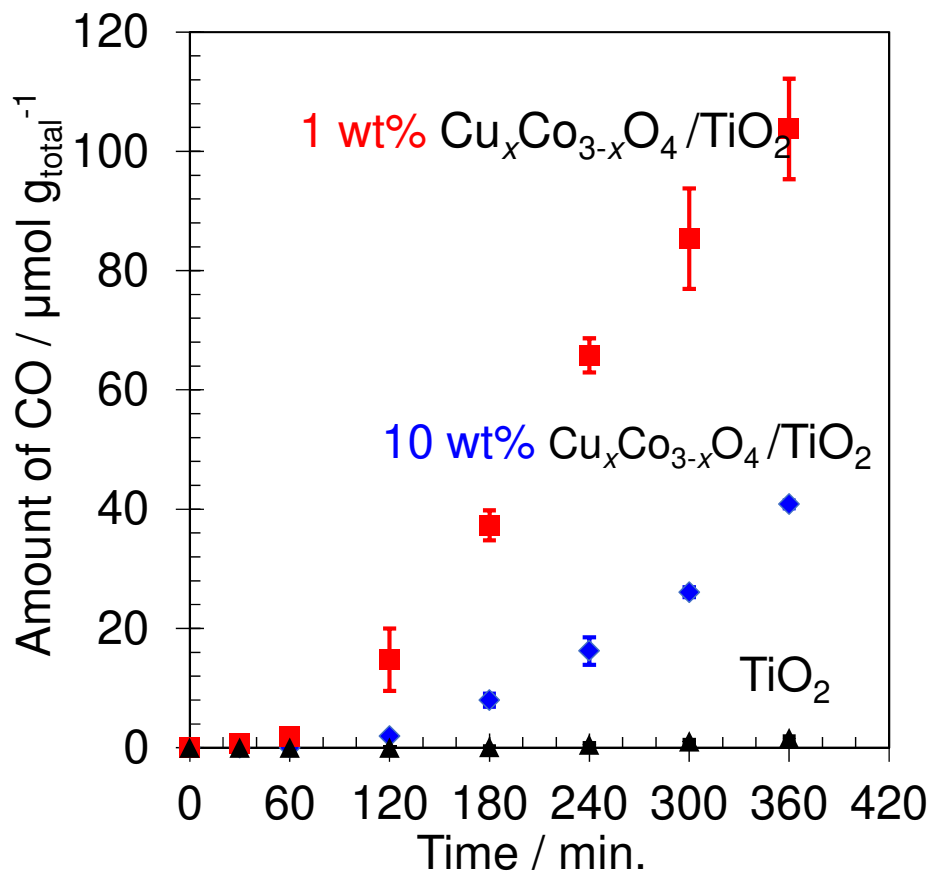
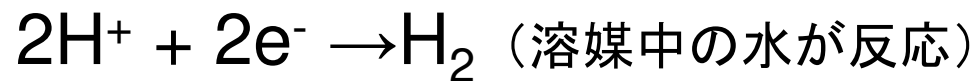
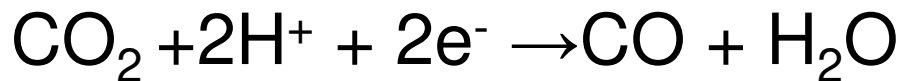
CO₂還元触媒活性①



スピネル型M_xCo_{3-x}O₄
超微粒子化で活性向上



CO₂還元触媒活性②



CO₂還元活性 1 wt% > 10 wt%
表面積 1 wt% << 10 wt%

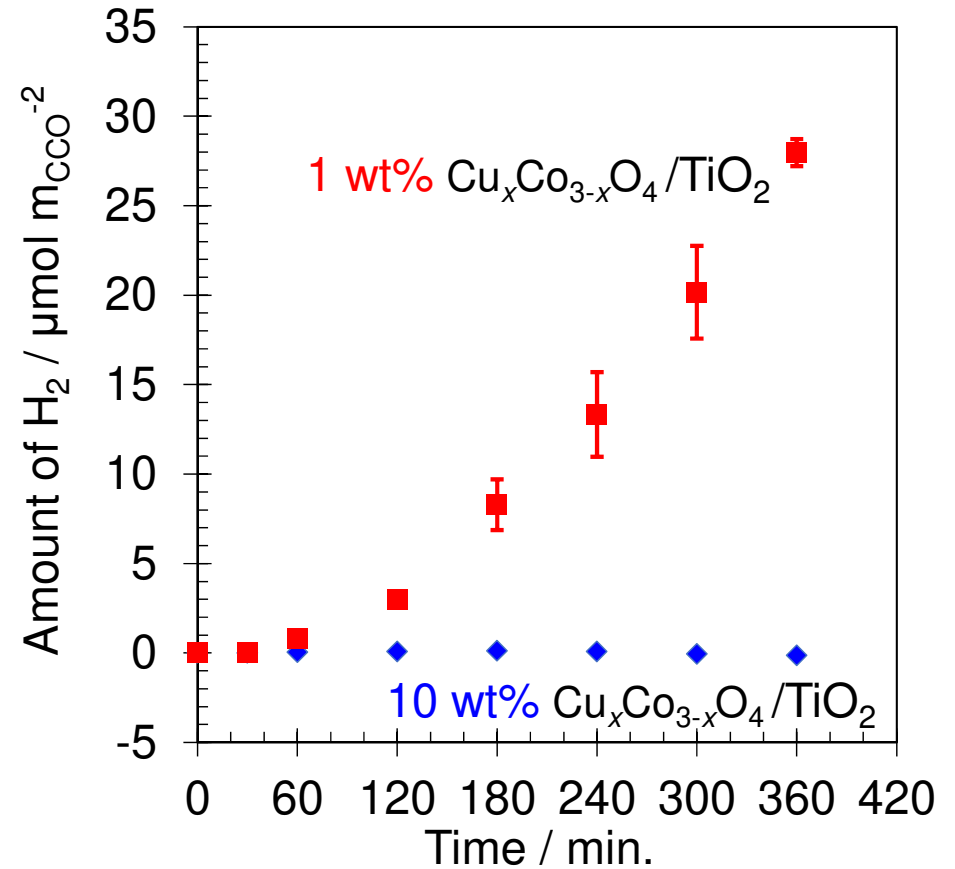
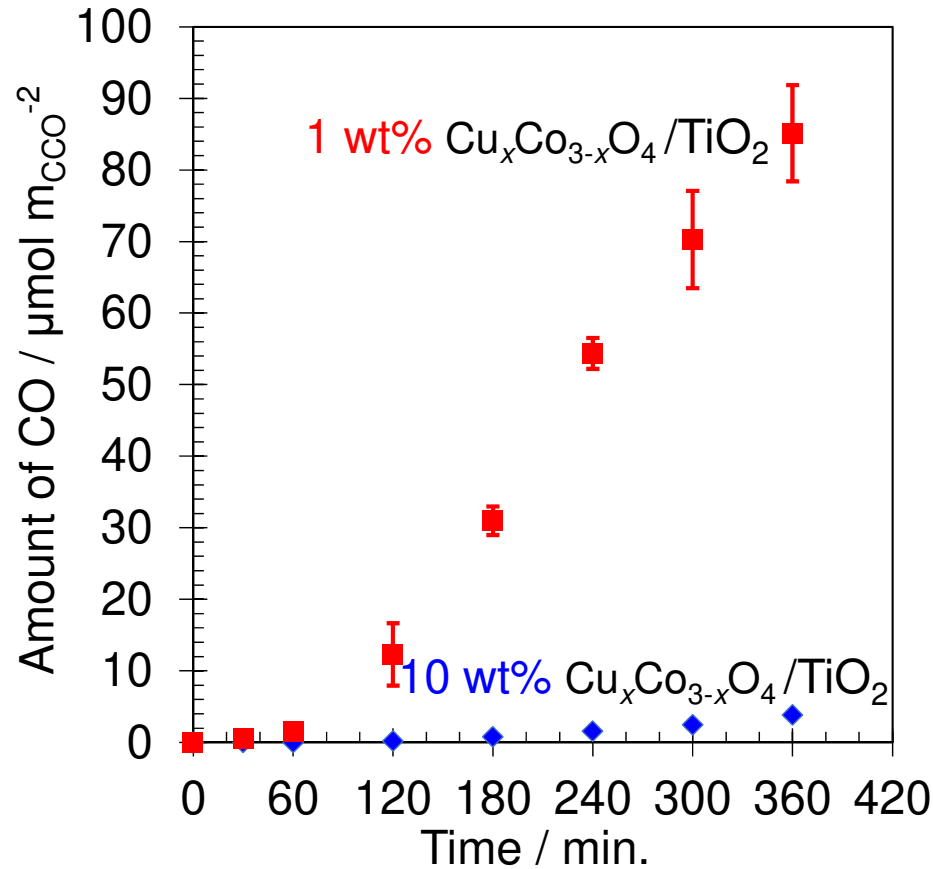
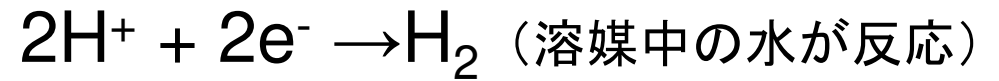
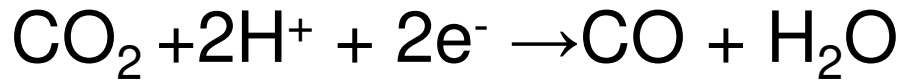
H₂発生活性 1 wt% >> 10 wt% (≒0)

1 wt% CuCo₂O₄/TiO₂ 1gあたり 1.2 m²
10 wt% CuCo₂O₄/TiO₂ 1gあたり 10.2 m²

粒子径5 nm以下
⇒ 大きく活性向上

CO₂還元触媒活性③

CuCo₂O₄単位表面積あたりに換算



※ TiO₂での発生量は補正済み

想定される用途

- カーボンニュートラルに向けて今後必要となる光触媒を利用した人工光合成技術への利用が期待される。
- 上記以外に、複合酸化物を用いている電気化学分野（電解，めっき，次世代蓄電池 etc.），固体触媒分野，磁性材料分野，蛍光体・顔料分野への展開も可能。

実用化に向けた課題

- ラボレベルのgスケールでの合成には成功しているが、kg以上の大スケールでの合成技術はまだ確立できていない。
- 人工光合成の反応プロセスの開発が必要。

期待される効果・発展性

【CO₂還元】

これまで ... 金属, 単純酸化物中心

本研究

スピネル型

多元系遷移金属酸化物

(CuCo₂O₄, MnCo₂O₄など)

逆ミセル法

シングルナノメートル化

還元活性の向上

将来

多元系遷移金属酸化物

ペロブスカイト型 ガーネット型

層状酸化物

CO₂還元活性について未開拓

(触媒材料探索が飛躍的に広がる可能性あり)

応用可能

他の分野への
技術転用

光水素製造, 電極材料, 熱触媒, 磁性材料, 光学材料, 顔料 ... etc.

企業への期待

- kg以上の大スケールでの合成技術や設計指針を持つ企業との共同研究を希望。
- また、人工光合成に限らず無機材料を利用している企業（例えば、電解、めっき、電池、固体触媒、磁性材料、蛍光体、顔料など）には、本技術導入の有効性が期待される。

本技術に関する知的財産権

・ 発明の名称 : 金属酸化物含有複合体およびその製造方法, ならびにそれを用いた二酸化炭素還元方法

出願番号 : 特開2021-023840

出願人 : 鳥取大学

発明者 : 辻悦司, 藤田悠平, 松本直也,
菅沼学史, 片田直伸

お問い合わせ先

国立大学法人 鳥取大学
研究推進機構

TEL 0857-31-5703

FAX 0857-31-5571

e-mail sangakucd@ml.cjrd.tottori-u.ac.jp