

中低温二酸化炭素固定化触媒開発

千葉大学大学院理学研究院化学部門 准教授 大場 友則

1. 緒言

環境・エネルギー問題は世界規模の問題であり、科学技術革新による解決が望まれる最たるものである。特にわが国では、排出する温室効果ガスのうち CO_2 排出が全体の 95% を占めており、 CO_2 排出削減の取り組みは、今行うべき課題である。 CO_2 の削減技術に向けた様々な取り組みの中で、従来の CO_2 吸着・吸収後に地中または海底に貯留する CO_2 吸収貯蔵(CCS) 技術だけでなく、 CO_2 を有価物に変換する CO_2 吸収利用 (CCU) 技術が注目されている。その理由として、CCS 技術では貯留した CO_2 を適切にコントロールする必要があり、そのコストのため経済性は低くなるとともに、貯留した CO_2 の漏洩でハザードが起きるリスクが半永久的に付きまとうため、CCU 技術により有価物に変換することで将来的な安全性を担保出来ることが挙げられる。これまで CCU 技術として、図 1 中、白抜きシンボルで表した水素を利用して CO_2 からメタノールに変換する技術や CO への変換技術が報告されている。¹⁻¹² 一方で、水素をエネルギー源として利用しないケースだと、1000 K 以上の温

度が必要となっている (図 1 中、塗り潰しシンボル)。¹³⁻¹⁵ そのため、化学反応をいかに低エネルギーで行うかが重要な課題となっている。

それに対し、我々の開発している触媒は 700 K の熱のみをエネルギー源として利用し、高い CO_2 還元率を示す触媒である (図 1)。¹⁶ このナノ触媒は高級炭素 (固体の炭素材料) まで還元することを特徴としており、従来の低級炭素 (メタノールや CO

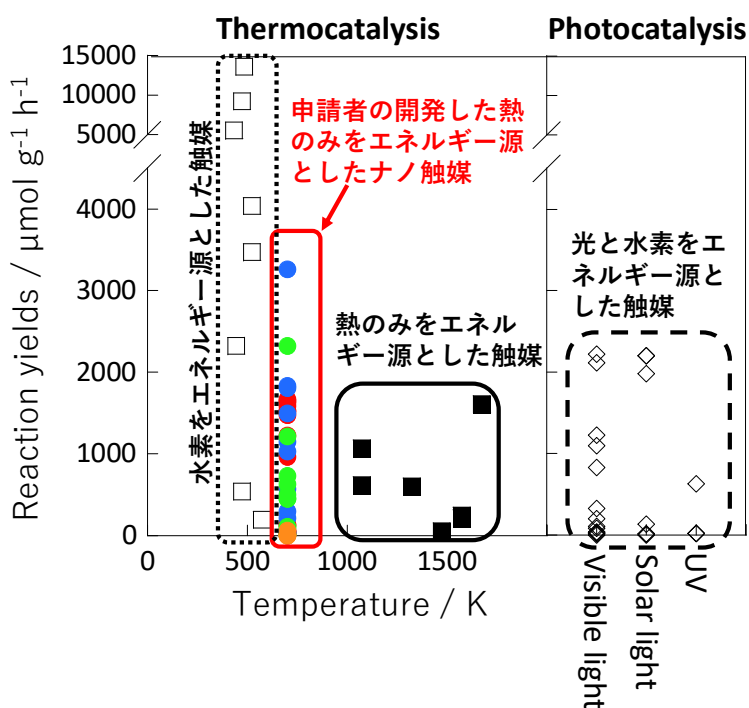


図 1 CO_2 還元触媒による反応率 (研究者が開発したナノ触媒は 700 K の熱のみで還元可能 (カラーシンボル)。その他の熱のみでの還元触媒は塗り潰しシンボル、水素をエネルギー源とした触媒を白抜きシンボルで表す。)

等) を合成する触媒とは一線を画している。また、CO₂ 熱還元触媒の変換効率はこの触媒のレコードバリュー以上 (100 μmol g⁻¹ h⁻¹) で、かつ 700°C 以下の低温での触媒能発現が可能である (通常 1000°C 以上)。

本研究では、これまで開発したナノ触媒の知見を基にしつつ、ナノ触媒の物理・化学構造の精密制御を軸とした新しいアプローチによる新規ナノ触媒の開発に取り組む。これにより、我々のナノ触媒が 700 K で CO₂ 還元がなされていたのを 300°C での CO₂ 還元に到達することを目標とする。¹⁷

2. 実験

ナノ触媒として、これまでの研究からペロブスカイト系の触媒金属種によって大きな違いが出ていないことから、チタン酸バリウム系ナノ触媒に着目し、実験を行った。合成はアルコキシドのゾルゲル法により行い、400 K、24 時間反応容器中で加熱処理を行うことで合成を行った。合成後のナノ触媒を 700–1500 K で 24 時間焼成することにより、様々な粒子径を有するナノ触媒を合成した。得られたナノ触媒は Cu Kα 線を用いた X 線回折測定によって構造解析を行い (40 kV 40 mA; SmartLab、Rigaku Co. Japan)、結晶子サイズの評価は Scherrer 式を用いた。¹⁸ また、粒子径を 77 K での窒素吸着等温線 (Bellsorp-max、Microtrac-Bell Co., Japan)、透過型電子顕微鏡観察 (JEM-2100F、JEOL Co., Japan)、小角 X 線散乱 (SmartLab、Rigaku Co. Japan) 測定により調べた。CO₂ 還元反応評価は熱重量分析 (DTG-60/60A、Shimadzu Co., Japan)、質量分析計 (Canon-Anelva Co., Japan) による自作の反応触媒装置により解析を行った。

3. 結果・考察

図 2 に種々のナノ触媒の X 線回折測定結果と 77 K での窒素吸着等温線の結果を示す。

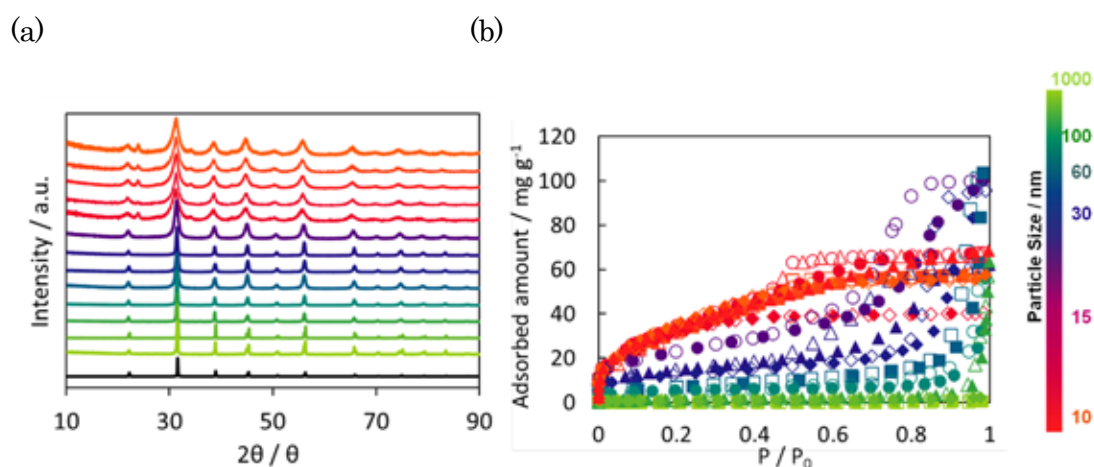


図 2 合成したナノ触媒の X 線回折測定結果(a)と 77 K の窒素吸着等温線結果(b)

図 2a からチタン酸バリウムのナノ結晶が合成されたことが明らかとなり、図 2b から 9~1200 nm の粒子が合成されたことが明らかとなった。その中で触媒活性評価におけるサイズ依存性をみるのに適していると考えられる 10、20、200 nm の結晶子サイズのナノ触媒をピックアップし、今後の構造・触媒活性評価を行った。ここで示した結晶子サイズは X 線回折を Scherrer の式を用いて求めたものであるが、大まかに透過電子顕微鏡像 (図 3) や小角 X 線回折結果とも一致した結果となった。ただし、これらで求めているものは粒子サイズとなり、200 nm の結晶子サイズのナノ触媒の粒子径は 1000~2000 nm と大きく異なった。

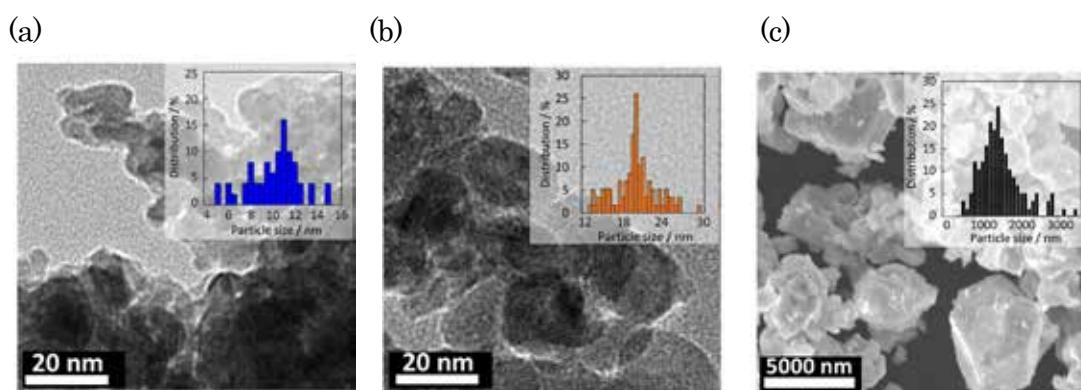


図 3 透過型電子顕微鏡像 (a) 10 nm の結晶子サイズのナノ粒子、(b) 20 nm の結晶子サイズのナノ粒子、(c) 200 nm の結晶子サイズのナノ粒子

図 4 は各ナノ触媒に対し、CO₂ 流入時の重量変化を示したものである。200 nm のナノ粒子はほとんど重量増加がみられないのに対し、20 nm、10 nm とナノ触媒のサイズが小さくなるに従い、重量増加量が増した。また、20 nm ナノ触媒の昇温と一定温での重量変化を比較すると、大まかに一致することが明らかとなった。しかし、昇温での重量変化では 900 K を超えると急激に重量が減少するのに対し、一定温での重

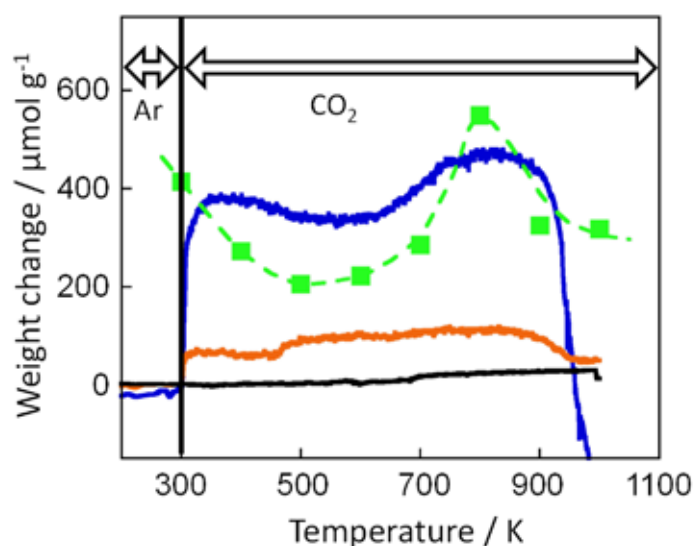


図 4 10 nm (青)、20 nm (オレンジ)、200 nm (黒) ナノ触媒の熱重量分析 (緑は 10 nm ナノ触媒での定温での CO₂還元による重量増加を示す)

量変化はそこまで大きな現象がみられない。これは、900 K を超えてくると粒子同士が凝集し、サイズが大きくなるとともに、界面の酸素官能基が除去されるためである。一定温の重量変化では酸素官能基の除去による重量減少が起きた後を重量変化のスタートとしているために、その分がカウントされないことにより違いがみられる。

300–500 K での重量増加は CO₂ の吸着等温線から、CO₂ 吸着によるもの大きいと考えられる (図 5)。吸着等温線から重量増加を評価すると、300 K では、重量増加のほとんどが CO₂ の吸着によるものと考えられ、温度上昇とともに、吸着の寄与は減少し、500 K、600 K では、吸着の寄与は半分以上となる。一方で、図 4 では 10 nm ナノ触媒は 600 K から、20 nm ナノ触媒では 500 K から重量変化が増加方向に動いており、CO₂ 吸着による重量増加は温度上昇とともに減少するため、CO₂ 化学吸着および還元反応が起きたと考える必要がある。

図 6 は 10 nm ナノ触媒の CO₂ 還元反応前後の透過電子顕微鏡像とナノ触媒上に堆積した炭素被膜の厚みを調べたものである。400 K ではほとんど炭素の体積が確

認できず、図 4 の重量増加は CO₂ の吸着によるものと考えられる。一方、600, 800 K では明瞭な炭素の体積がみられ、還元反応が進行したと考えられる。また、1000 K ではナノ触媒の結晶成長がみられ、炭素体積量も減少した。

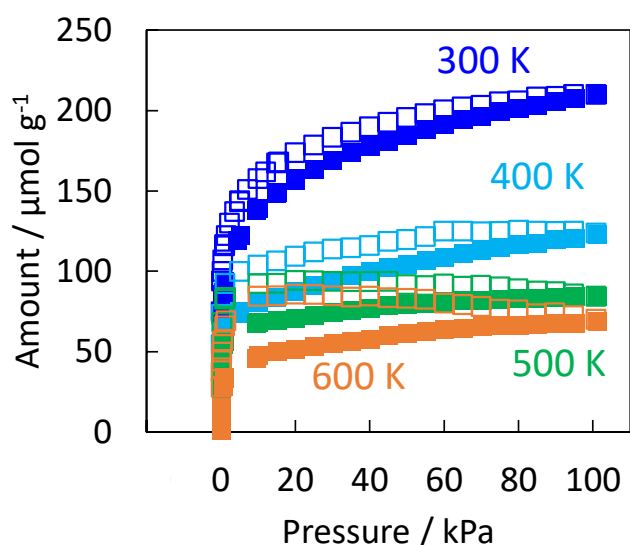


図 5 300–600 K での CO₂ 吸着等温線
(塗りつぶしシンボルは吸着過程、
白抜きシンボルは脱着過程を示す)

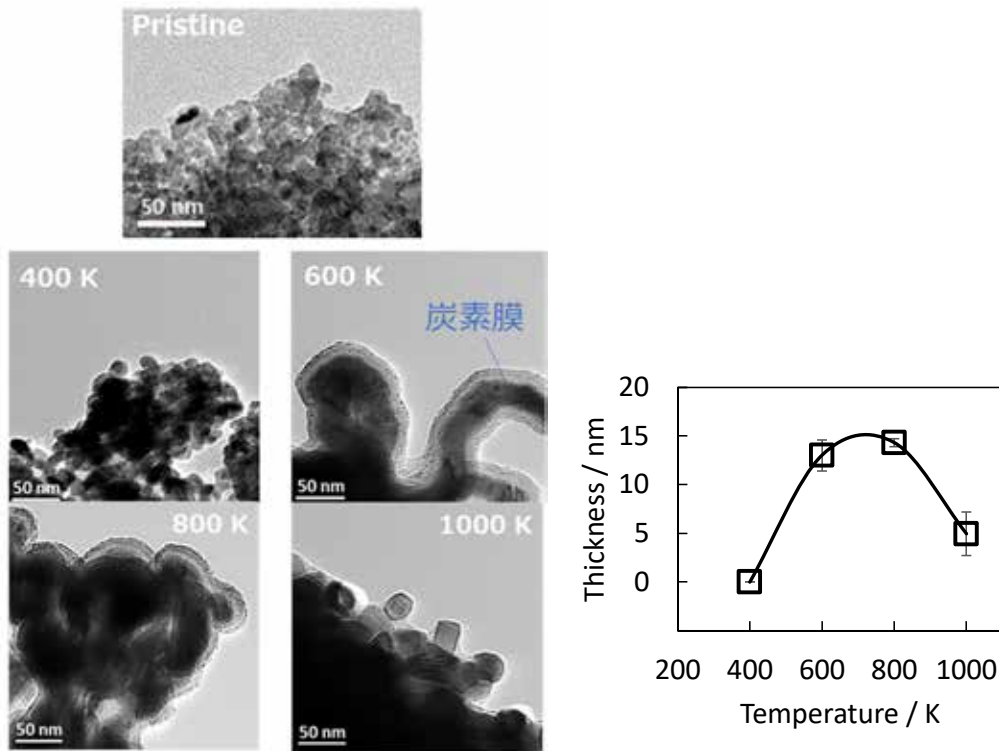


図6 10 nm ナノ触媒の CO₂還元反応後のナノ触媒の透過電子顕微鏡像（左）と透過電子顕微鏡像から見積もった炭素膜の厚さ（右）

図7に熱重量変化と質量分析計による CO₂還元反応による排出ガスの評価結果を示す。300～550 Kにおいて、CO₂の排出量は減少するが、CO や O₂はみられず、CO₂がナノ触媒上に化学吸着されていると考えられる。550～850 K では CO₂排出量が大きく減少した。また、このとき、O₂の生成が確認されたことから、化学吸着した CO₂が熱還元により、炭素と O₂に熱分解したことが示唆される。800～850 K では CO₂排出量はわずかに減少しており、CO も排出され始める。また、O₂の生成もみられることから、CO₂の部分還元が起きると考えられる。これは活性サイトが炭素でおおわれるために還元した炭素の部分酸化と CO₂の部分還元が起きていると考えられる。850 K 以上では堆積した炭素と CO₂との不均化反応により、CO₂がわずかに減少するとともに CO の生成がみられると考えられる。このように CO₂還元反応は温度によって、部分還元、完全還元がみられ、複雑な反応系となっているが、O₂が 550 K（～280℃）からみられることから、本研究の目標である 300℃での CO₂還元を実現することができたといえる。

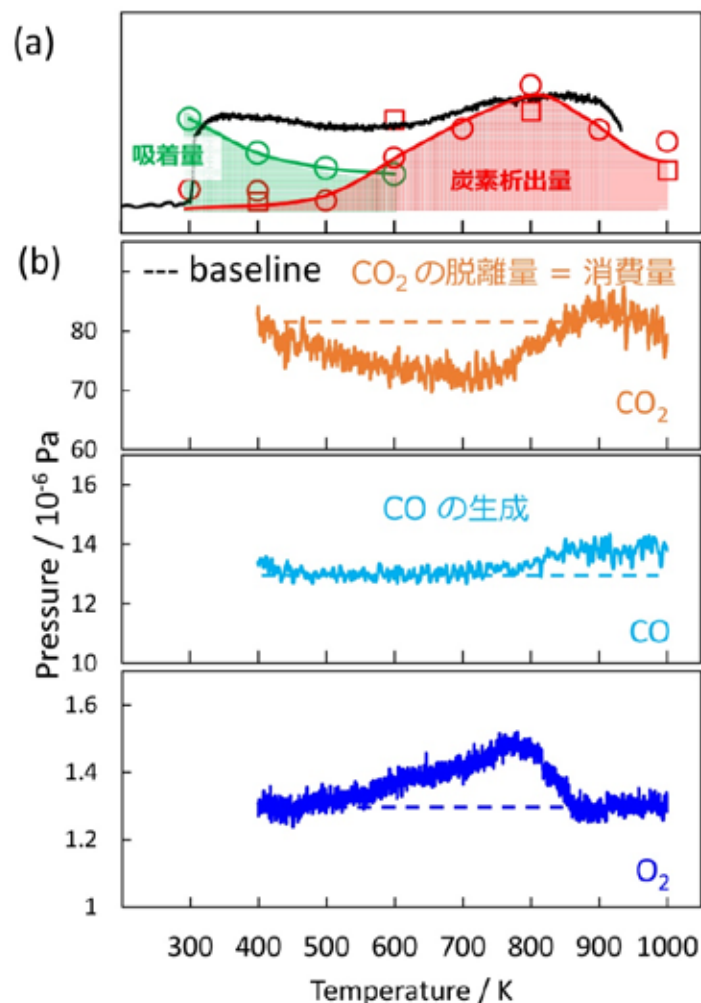


図7 (a) 10 nm ナノ触媒の熱重量変化 (図4と同じ)
 (緑は吸着量 (図5) から推測される重量増加、赤は透過型電子顕微鏡像の炭素体積量 (図6) から推測される重量増加) (b) 質量分析計による CO₂ 流入下での排出ガス評価

さらに、CO₂還元を行うナノ触媒として、金属ナノ触媒の合成を行い、CO₂還元性能の発現にもチャレンジしたが、残念ながら高い活性は発現しなかった。しかしながら、メタン分解触媒としては、高い活性を示したので、ここで端的に紹介する (図8)。¹⁹ 先行研究では Ni や Co の特殊な触媒で高いメタン分解および水素生成を実現している。²⁰⁻³⁰ それに対し、本研究ではシリカ担体上、シリカ細孔中でナノ触媒を合成することで、簡便な高活性触媒の合成を試みた。その中でも、シリカ細孔中で合成した Ni ナノ触媒は最も低い温度である 650 K でのメタン分解を実現しており、反応持続性が極めて高く、サイクル特性も良好である。これは、低温で反応させるために、炭素生成による失活を防ぐことができたためであると考えられる。

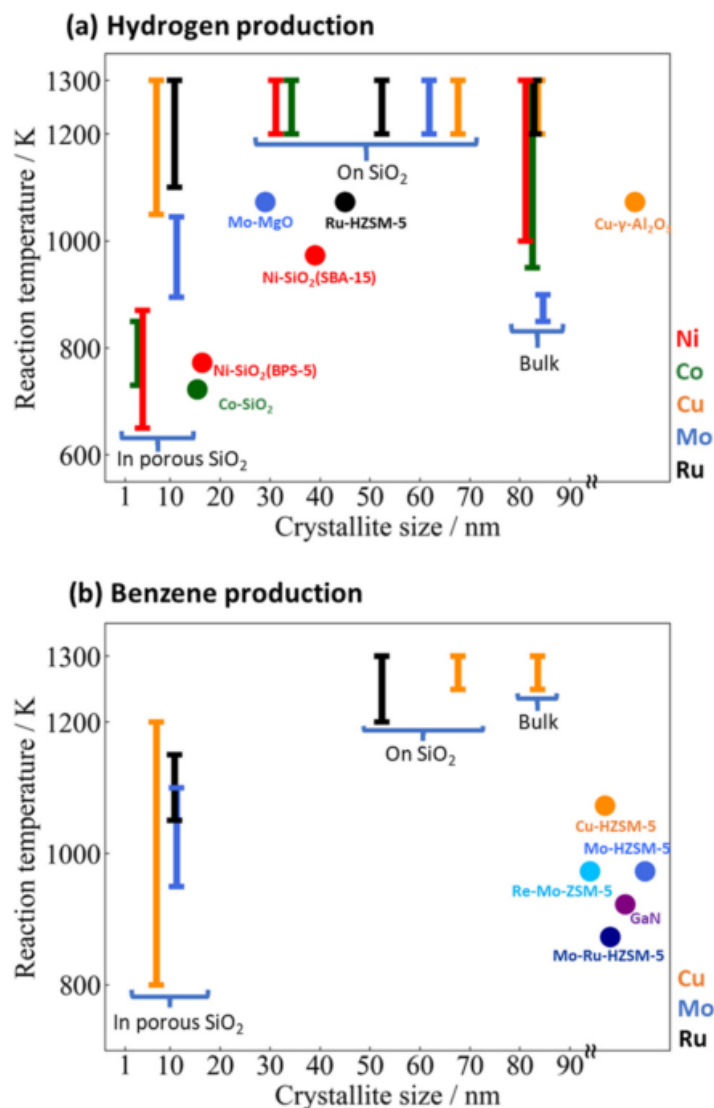


図8 Ni, Co, Cu, Mo, Ru ナノ触媒を用いたメタン分解温度 (バーで示したものが本研究で合成したナノ触媒、シンボルは先行研究の結果)

4. まとめ

本研究では、これまで開発したナノ触媒の知見を基にしつつ、ナノ触媒の構造制御を軸とした新しいアプローチによる新規ナノ触媒の開発に取り組むことで、より高活性の CO₂還元ナノ触媒の合成に取り組んだ。これまで、熱のみをエネルギー源とする CO₂還元反応は 1000 K 以上の温度が必要であったが、700 K での熱還元を可能とするナノ触媒の合成に成功していた。本研究の実施により、その温度を 550 K にまで 150°C 削減することに成功した。しかしながら、さらなる低温化に向けたチャレンジや反応量を増やすことが必要不可欠である。また、CO₂還元によって堆積された炭素を効率的に除去する手法の開発が

望まれており、高活性ナノ触媒の開発に成功したものの多くの課題が残っている。また、メカニズム解明のための計算化学的アプローチも行えていない状況にあり、今後、様々な研究者との協奏的な研究展開が必要であると考えられる。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」からの 2021 年度技術研究助成の支援を受けて実施されました。心より感謝申し上げます。

参考文献

1. He, Z.; Qian, Q.; Ma, J.; Meng, Q.; Zhou, H.; Song, J.; Liu, Z.; Han, B., Water-Enhanced Synthesis of Higher Alcohols from CO₂ Hydrogenation over a Pt/Co₃O₄ Catalyst under Milder Conditions. *Angewandte Chemie International Edition* 2016, 55 (2), 737-741.
2. Lingampalli, S. R.; Ayyub, M. M.; Rao, C. N. R., Recent Progress in the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *ACS Omega* 2017, 2 (6), 2740-2748.
3. Raziq, F.; Qu, Y.; Humayun, M.; Zada, A.; Yu, H.; Jing, L., Synthesis of SnO₂/B-P codoped g-C₃N₄ nanocomposites as efficient cocatalyst-free visible-light photocatalysts for CO₂ conversion and pollutant degradation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 201, 486-494.
4. Ong, W.-J.; Putri, L. K.; Tan, Y.-C.; Tan, L.-L.; Li, N.; Ng, Y. H.; Wen, X.; Chai, S.-P., Unravelling charge carrier dynamics in protonated g-C₃N₄ interfaced with carbon nanodots as co-catalysts toward enhanced photocatalytic CO₂ reduction: A combined experimental and first-principles DFT study. *Nano Research* 2017, 10 (5), 1673-1696.
5. Kuriki, R.; Yamamoto, M.; Higuchi, K.; Yamamoto, Y.; Akatsuka, M.; Lu, D.; Yagi, S.; Yoshida, T.; Ishitani, O.; Maeda, K., Robust Binding between Carbon Nitride Nanosheets and a Binuclear Ruthenium(II) Complex Enabling Durable, Selective CO₂ Reduction under Visible Light in Aqueous Solution. *Angewandte Chemie International Edition* 2017, 56 (17), 4867-4871.
6. Guo, K.; Zhu, X.; Peng, L.; Fu, Y.; Ma, R.; Lu, X.; Zhang, F.; Zhu, W.; Fan, M., Boosting photocatalytic CO₂ reduction over a covalent organic framework decorated with ruthenium nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 2021, 405, 127011.
7. Maeda, K.; An, D.; Kumara Ranasinghe, C. S.; Uchiyama, T.; Kuriki, R.; Kanazawa, T.; Lu, D.; Nozawa, S.; Yamakata, A.; Uchimoto, Y.; Ishitani, O., Visible-light CO₂ reduction over a ruthenium(ii)-complex/C₃N₄ hybrid photocatalyst: the

- promotional effect of silver species. *Journal of Materials Chemistry A* 2018, 6 (20), 9708-9715.
8. Lee, S.; Jeong, S.; Kim, W. D.; Lee, S.; Lee, K.; Bae, W. K.; Moon, J. H.; Lee, S.; Lee, D. C., Low-coordinated surface atoms of CuPt alloy cocatalysts on TiO₂ for enhanced photocatalytic conversion of CO₂. *Nanoscale* 2016, 8 (19), 10043-10048.
 9. Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu, X.; Li, Z., An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition* 2012, 51 (14), 3364-3367.
 10. Zhang, H.; Wei, J.; Dong, J.; Liu, G.; Shi, L.; An, P.; Zhao, G.; Kong, J.; Wang, X.; Meng, X.; Zhang, J.; Ye, J., Efficient Visible-Light-Driven Carbon Dioxide Reduction by a Single-Atom Implanted Metal–Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition* 2016, 55 (46), 14310-14314.
 11. Wang, S.; Guan, B. Y.; Lu, Y.; Lou, X. W. D., Formation of Hierarchical In₂S₃–CdIn₂S₄ Heterostructured Nanotubes for Efficient and Stable Visible Light CO₂ Reduction. *Journal of the American Chemical Society* 2017, 139 (48), 17305-17308.
 12. Xu, Y.-F.; Yang, M.-Z.; Chen, B.-X.; Wang, X.-D.; Chen, H.-Y.; Kuang, D.-B.; Su, C.-Y., A CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dot/Graphene Oxide Composite for Photocatalytic CO₂ Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139 (16), 5660-5663.
 13. Qingqing, J.; Zhenpan, C.; Jinhui, T.; Min, Y.; Zongxuan, J.; Can, L., Direct thermolysis of CO₂ into CO and O₂. *Chemical Communications* 2017, 53, 1188-1191.
 14. Wang, L.; Ma, T.; Dai, S.; Ren, T.; Chang, Z.; Dou, L.; Fu, M.; Li, X., Experimental study on the high performance of Zr doped LaCoO₃ for solar thermochemical CO production. *Chemical Engineering Journal* 2020, 389, 124426.
 15. Nair, Mahesh M.; Abanades, S., Experimental screening of perovskite oxides as efficient redox materials for solar thermochemical CO₂ conversion. *Sustainable Energy & Fuels* 2018, 2 (4), 843-854.
 16. Watanabe, T.; Ohba, T., Low-Temperature CO₂ Thermal Reduction to Graphitic and Diamond-like Carbons Using Perovskite-Type Titanium Nanoceramics by Quasi-High-Pressure Reactions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021, 9 (10), 3860-3873.
 17. Watanabe, T.; Ohba, T., Temperature-dependent CO₂ sorption and thermal-reduction without reactant gases on BaTiO₃ nanocatalysts at low temperatures in the range of 300-1000 K. *Nanoscale* 2022, 14 (23), 8318-8325.
 18. Patterson, A. L., The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 1939, 56 (10), 978-982.

19. Fujimoto, Y.; Ohba, T., Size-dependent catalytic hydrogen production via methane decomposition and aromatization at a low-temperature using Co, Ni, Cu, Mo, and Ru nanometals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022, 24 (47), 28794-28803.
20. Dutta, K.; Li, L.; Gupta, P.; Gutierrez, D. P.; Kopyscinski, J., Direct non-oxidative methane aromatization over gallium nitride catalyst in a continuous flow reactor. *Catal. Commun.* 2018, 106, 16-19.
21. López-Martín, A.; Sini, M. F.; Cutrufello, M. G.; Caballero, A.; Colón, G., Characterization of Re-Mo/ZSM-5 catalysts: How Re improves the performance of Mo in the methane dehydroaromatization reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 2022, 304, 120960.
22. Liu, Y.; Zhang, H.; Wijpkema, A. S. G.; Coumans, F. J. A. G.; Meng, L.; Uslamin, E. A.; Longo, A.; Hensen, E. J. M.; Kosinov, N., Understanding the Preparation and Reactivity of Mo/ZSM-5 Methane Dehydroaromatization Catalysts. *Chemistry – A European Journal* 2022, 28 (5), e202103894.
23. Hassan, A.; Sayari, A., Highly active, selective and stable Mo/Ru-HZSM-5 catalysts for oxygen-free methane aromatization. *Applied Catalysis A: General* 2006, 297 (2), 159-164.
24. Li, S.; Zhang, C.; Kan, Q.; Wang, D.; Wu, T.; Lin, L., The function of Cu(II) ions in the Mo/CuH-ZSM-5 catalyst for methane conversion under non-oxidative condition. *Applied Catalysis A: General* 1999, 187 (2), 199-206.
25. Awadallah, A. E.; Deyab, M. A.; Ahmed, H. A., Mo/MgO as an efficient catalyst for methane decomposition into CO_x-free hydrogen and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021, 9 (5), 106023.
26. Pudukudy, M.; Yaakob, Z.; Akmal, Z. S., Direct decomposition of methane over Pd promoted Ni/SBA-15 catalysts. *Applied Surface Science* 2015, 353, 127-136.
27. Ammendola, P.; Chirone, R.; Lisi, L.; Ruoppolo, G.; Russo, G., Copper catalysts for H₂ production via CH₄ decomposition. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2007, 266 (1-2), 31-39.
28. Tanggarnjanavalukul, C.; Donphai, W.; Witoon, T.; Chareonpanich, M.; Limtrakul, J., Deactivation of nickel catalysts in methane cracking reaction: Effect of bimodal meso–macropore structure of silica support. *Chemical Engineering Journal* 2015, 262, 364-371.
29. Harun, K.; Adhikari, S.; Jahromi, H., Hydrogen production via thermocatalytic decomposition of methane using carbon-based catalysts. *RSC Advances* 2020, 10 (67), 40882-40893.
30. Silva, R. R. C. M.; Oliveira, H. A.; Guarino, A. C. P. F.; Toledo, B. B.; Moura, M. B.

T.; Oliveira, B. T. M.; Passos, F. B., Effect of support on methane decomposition for hydrogen production over cobalt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016, 41 (16), 6763-6772.