

二酸化炭素を資源化する未来を目指して

生命体工学研究科生命機能応用工学専攻 准教授

高辻 義行(情生H21)



1 はじめに

私は、薬剤の研究を志して情報工学部生命情報工学科に入学しました。しかし、入学当時に目指していた研究室の教授はすぐに退職されるので、私が研究室配属される頃には研究室がなくなると聞き、配属研究室探しを一から始めることになりました。その中で生命体工学研究科生命機能工学専攻の春山哲也教授に行き、恩師である春山哲也教授と初めて会うこととなり、配属を希望し、研究生生活をスタートしました。当時、春山研究室ではバイオセンサーの研究を行っており、薬剤探索に役立つバイオセンサーの研究を行

うことができると楽しみにしていたと記憶しています。研究室に配属されてからは同期や先輩後輩にも恵まれ、研究にのめり込んでいき、修士1年生の時点で博士課程へ進むことを決意し、一生懸命に研究を推進して参りました。研究は実験も楽しかったが、同期や先輩とのディスカッションが楽しく時間を忘れて議論をしていたことを懐かしく感じます。今思えば、研究に向き合う基礎はこの時に形成されていったと思います。恩師である春山哲也教授には研究の世界の扉を開いていただいたことに感謝しかありません。修士、博士課程の間に海外に滞在して研究を行う経験もさせていただき様々な考え方やモノの見方を吸収していくことができ、より一層研究の楽しさを感じていました。博士課程で電気化学を学び、研究をした経験から大学院博士課程終了後は、博士研究員として先導的物質変換領域(ACTIC)のプロジェクトに従事する

こととなります。ここで現在研究を行っている二酸化炭素の資源化と出会うことになり、エネルギーと物質変換について興味を持ち、現在研究を進めている「金属電極触媒を用いた二酸化炭素の資源化」に関する研究を展開していくことになっていきました。

2 二酸化炭素の資源化

皆さんご存じの通り、二酸化炭素は温室効果ガスとして広く認知され、地球温暖化を進めている原因と考えられています。二酸化炭素は非常に安定な物質であり、還元するには大きなエネルギーが必要です。しかし、還元された物質は、二電子還元生成物の一酸化炭素、ギ酸や、さらに多電子還元されたメタン、エチレン、アルコール類などの炭化水素類まで、工業的に利用可能な資源として活用することが出来ます。二酸化炭素の排出量を減少させる研究が世界中で行われていますが、二酸化炭素を還元することができれば資源化することが出来ます。私は金属電極触媒を使い二酸化炭素を電気化学的に還元することにより、資源化する研究をしています。ここで使用する電気エ

ネルギーは太陽光発電や風力、地熱などの再生可能エネルギーや余剰エネルギーを使用することで二酸化炭素を資源化することができます。近年、蓄電の技術が大きく上昇しており、余剰エネルギーを貯めておき、二酸化炭素を還元することも可能となります。二酸化炭素を別物質に変換する研究は植物が光エネルギーを使ってグルコースなどの栄養を作ることになっており、「人工光合成」とも呼ばれています。人工光合成は一般的に光触媒である半導体電極を用いて行われていますが、光エネルギーによる電子励起と物質変換が同時に行われる必要があります。還元対象である二酸化炭素が受け取ることができなければ正孔と再結合して反応が進みません。前述した蓄電技術と金属電極触媒による還元を組み合わせることで、人工光合成と同じことが可能となりエネルギー変換と物質変換を同時に行わずに済むため、私は金属電極触媒による二酸化炭素の物質変換に注力して研究を進めています。

3 金属触媒電極による

二酸化炭素電解還元

金属電極触媒による二酸化炭素の

電解還元は、日本で1990年代に千葉大学の堀先生が網羅的に研究されています。金属種によって二酸化炭素およびその中間還元生成物と結合するエネルギーが異なるため、還元生成物が異なると考えられており、実験の結果だけでなく計算化学によるシミュレーションなど広く研究が展開されています。二酸化炭素を還元することができると金属種は大きく分けて3種類あり、金や銀、亜鉛などの一酸化炭素を主生成物とするものや、錫や鉛、ビスマスなどのギ酸を主生成物とするもの、銅だけが炭化水素類まで還元することが報告されています(図1)。一般的に二酸化炭素が還元され炭化水素類が生成する場合は、中間生成物として一酸化炭素を経由すると考えられており、計算化学のシミュレーション結果から反応経路が予測されています。他にも複数種類の金属からなる触媒電極などが提案および研究されており、私もめつき技術を応用した金属触媒電極を開発しています。めつきは電極表面の金属種を変化させることができ、異なる金属種を同時にめつきする合金めつきによって、二酸化炭素を効率的に還元できる触媒電極や、

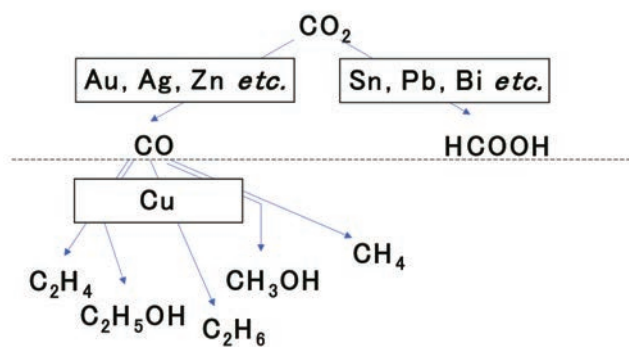


図1 金属電極によるCO₂電解還元反応経路

還元生成物を変化させることが可能です。私はこれまでに銅と錫、銅とコバルトの合金触媒電極について報告しています。

銅と錫からなる合金電極では、金属比率によって主生成物が大きく変化させることに成功しました。銅は二酸化炭素電解還元の主生成物が炭化水素ですが、錫が少量混合されることで銅を活性点とする還元反応の中間生成物の一酸化炭素の結合エネルギーが低下し、脱離することにより一酸化炭素が主生成物になることを報告しました。実験結果だけでなく計

算化学によるシミュレーションにより結合エネルギーの計算を行うため結合モデルを作り、要因の解明を行ったところ、錫原子は反応中間体との結合が弱く、ギ酸を生成する活性点としてのみ働くことが明らかとなり、水素と一酸化炭素の吸着量を現象させることがわかりました。これらの結果は銅が二酸化炭素を電解還元する際に炭化水素類を生成するために、中間体として一酸化炭素を経由していることを証明しただけでなく、活性点を減少させているため電流密度が上昇しないことを証明しました。

銅とコバルトの合金電極は、主生成物として炭化水素類を生成することとは変わりありませんが、炭化水素類のメタンとエチレンの生成比率が変化しました。コバルトは銅の結晶構造に置換固溶体として混合されいき、約15パーセント混合されたときにメタンの生成効率が最大になることが明らかになりました。コバルトは中間生成物である一酸化炭素との結合が強すぎるため被毒状態となり、一酸化炭素を脱離させることができずに、二酸化炭素電解還元活性点として働くことができません。

銅の結晶構造に置換固溶体として混合されたことで、炭素同士の結合を阻害するため、エチレンの生成経路が進まずにメタンの生成経路が選択されるようになったと考えられます。触媒の特性として、生成物の選択性が向上することは優れた特性の一つであるため非常に有用な結果であると考えられます。

めつき技術とは異なる金属触媒電極を作成するアプローチとして、陽極酸化による表面処理も行っています。陽極酸化処理はアルミニウムなどで良く用いられ酸化被膜を作る方法として用いられています。私は亜鉛電極を陽極酸化処理することにより、酸化亜鉛の被膜を形成し、その電極を還元することで亜鉛がキューブ状の結晶として析出した多孔質亜鉛電極を調製しました。多孔質化された亜鉛電極は、比表面積が大きくなるだけではなく、キューブ状の結晶を形成している亜鉛原子の場所によって、二酸化炭素の還元性能が大きく異なることが予想されます。図2のように、平面上の亜鉛原子とキューブ状のエッジやトップに存在する亜鉛原子は原子の配位数が異なるため、エッジやトップの方が高い

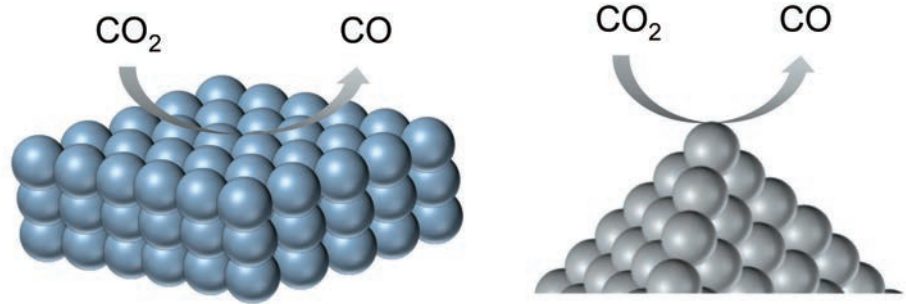


図2 多孔質亜鉛電極の異なる原子配位数による二酸化炭素触媒変化

触媒活性能を持つと考えられます。陽極酸化処理した亜鉛電極は、小さな投入エネルギーで非常に高い効率(80パーセント以上)を示しました。報告されている亜鉛電極の中で最も高い二酸化炭素還元特性を持つ電極であることがわかりました。また、二酸化炭素電解還元反応場を世界

で初めて可視化することに成功し、キューブ状のエッジ部分で選択的に二酸化炭素を還元していることを明らかにしました。この研究テーマは公益財団法人鉄鋼環境基金の環境助成研究として助成していただき、鉄鋼技術賞を受賞することができました。

また、異なる条件で亜鉛電極を陽極酸化処理した場合、酸化被膜を形成せずにイオン化させて溶かすことが可能です。私はこの方法で電圧を制御することで露出する結晶面を変化させ、二酸化炭素電解還元の主生成物を一酸化炭素からギ酸へ変化させることに成功しました。亜鉛電極でギ酸を生成させる報告は2例しかなく、大きな印加電位が必要でしたが、私が調製した陽極酸化亜鉛電極では通常一酸化炭素を主生成物とする電位でギ酸が主生成物となり、その要因は $Zn(10\bar{1})$ が露出していることであると提案し、論文として受理されました。

金属触媒電極の開発をめつきや陽極酸化などの技術で展開することは、二酸化炭素の資源化を実現するため、工業化を視野に入れた取り組み

であると考えています。そのため、貴金属(レアメタル)ではなく卑金属(ベースメタル)を中心に研究を進めています。加えてめつき技術は貴金属を使用する場合でも、貴金属を表面のみに析出することも可能であるため工業化を目指すために非常に有効な技術です。更にこれらの技術を深化させ工業化が実現可能な金属電極の開発を進めて参ります。

4 おわりに

私の研究は、二酸化炭素を電解還元し、資源化することのできる金属触媒電極を「めつき技術」と「陽極酸化技術」を駆使して開発することです。

現在、生命体工学研究科の恩師である春山哲也教授、前田憲成教授、村上直也教授と元素循環をコンセプトにした循環可能化学コースを立ち上げて研究を推進しております。世界的に温暖化が進み二酸化炭素が多く排出され、問題視されている世の中で、SDGsを化学的な視点から解決していくような人材を世に送り出すことのできるコースとなっています。また、コースの構成教員が中心となって「SDGsと化学 元素循

環からのアプローチ(丸善出版)」を上梓しました。本書では、大気と水の元素循環をコンセプトに、その元素循環化学によっていくつかの目標達成することを企図しています。その実現のための科学技術を3章にわたって詳説しています。加えて行政と社会におけるSDGsへの取り組みも1章を設けて解説しています。本書が、化学に関心がある方や、SDGsに取り組む人々にとって、有用な参考書となれば幸いです。

最後に、私を研究の道に出合わせ、育てていただいた九州工業大学で、少しでも恩返しができるように「技術に堪能なる士君子」を世に送り出していけるように、日々精進していく所存です。これから何が起るかわからない世界で答えのない問題に立ち向かい、解決していく人材が求められています。私は、まだ答えの出ない研究を通して、問題や課題を解決していく人財を世に送り出していくことが自分自身の使命であると考え、教育・研究に励んでまいります。