

## 銅の簡便な微細化で CO<sub>2</sub> からメタノールへの変換効率高める触媒を新開発

茨城大学大学院理工学研究科の多田 昌平 助教、東京大学大学院工学系研究科の菊地 隆司 准教授、同大学院総合文化研究科の内田 さやか 准教授、山形大学学術研究院の藤原 翔 助教、高輝度光科学研究センター(JASRI)の本間 徹生 主幹研究員らの研究グループは、銅の微粒子形成過程における銅イオンの配位構造に着目して、簡便な新たな方法による銅粒子の微細化に成功し、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を高効率にメタノールに変換する触媒を開発しました。さらにこの触媒が、空气中焼成によって再生可能であることを実証しました。

これは、銅粒子の微細化という形で触媒の反応場を幾何学的に広げるアプローチであり、今後は、触媒反応場を化学的に修飾して反応場そのものの性能を向上させる方法と組み合わせて、さらに効率よくメタノールを合成する触媒の開発をめざします。

気候変動対策として二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の排出削減が世界規模で重要な課題となっており、日本においても、2050年までにゼロ・エミッション社会を実現するという目標を政府が表明しています。ゼロ・エミッションの実現のためには、CO<sub>2</sub>を効率よく回収・変換し、有効利用する技術が必要不可欠ですが、なかでも近年、CO<sub>2</sub>からメタノールを効率よく合成する触媒の開発が盛んに進められています(図1)。これは、再生可能エネルギー由来の電力を用いた水の電気分解によって水素を製造し、その水素とCO<sub>2</sub>からメタノールを合成する試みです。メタノールは燃料や化学製品の原料として重要なだけでなく、化学エネルギーとして貯留が可能で、気象や環境の条件によって影響を受ける再生可能エネルギーに比べて、安定的なエネルギー供給にもつながります。

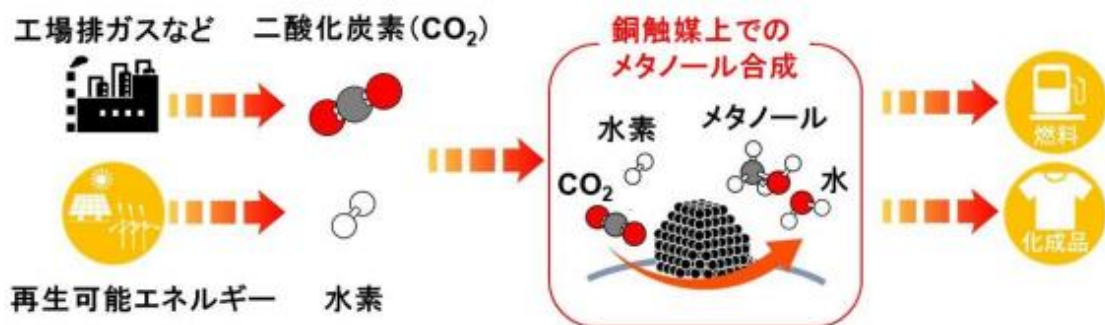


図 1 CO<sub>2</sub> と再生可能エネルギーを活用したゼロ・エミッション社会の構想.

CO<sub>2</sub> を原料としたメタノール合成には、触媒として、銅(金属 Cu)の粒子を金属酸化物の表面に配置・固定した固体触媒が使用されます。この反応が、銅の表面あるいは銅と金属酸化物の界面で進行すると考えられているためです。このとき、銅の粒子を微細化(10 nm(ナノメートル)以下)することで、銅表面や銅と金属酸化物の界面が幾何学的に広がり、反応場が拡大して、メタノール合成効率のより高い触媒をつくることができます。しかし、銅の熱不安定な性質上、反応条件下(200-300 °C、10 気圧以上)で簡単に凝集してしまうため、微細な銅粒子を形成することは困難です。

## ■ 研究成果

### 【良好な触媒前駆体の発見】

本研究グループでは触媒前駆体中の銅イオン(Cu<sup>2+</sup>)の配位構造に着目しながら銅の微粒子形成過程を調べる中で、良好な触媒前駆体として Mg<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を発見しました。これを水素中で高温処理することで、5nm 前後の銅粒子をアルミン酸マグネシウム(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)表面上に配置させた触媒を作ることに成功しました(図 2(a))。貴金属ナノ粒子では 5 nm 程度のものは多く報告されていますが、卑金属である銅について簡便かつ安定的に 5 nm 以下の粒子を作る方法を見出したことには大きな意義があるといえます。

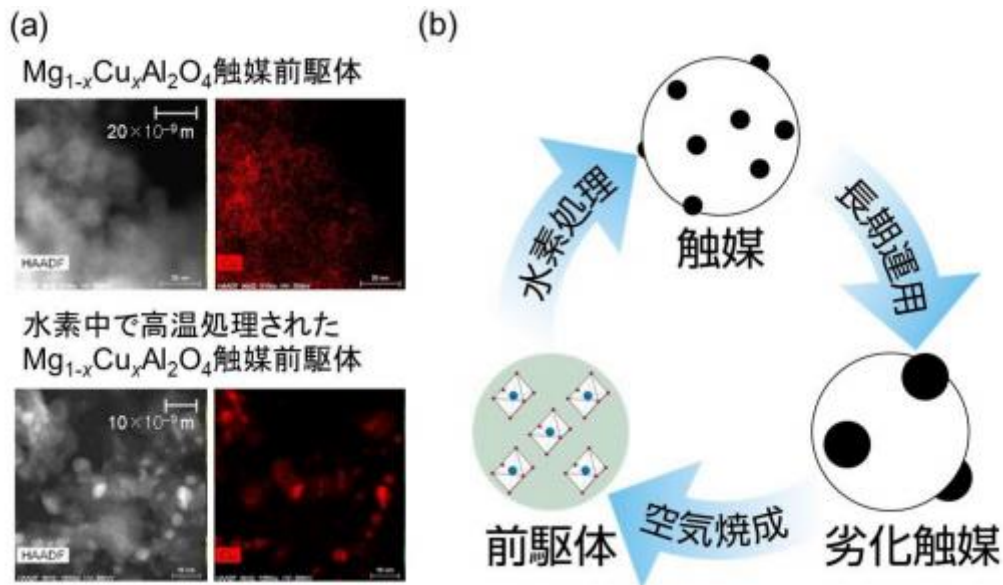
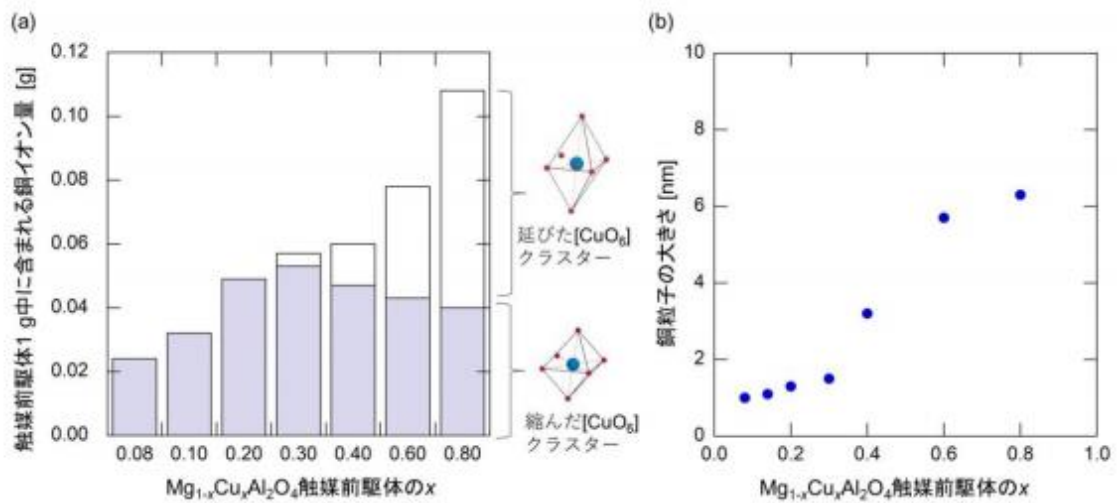


図 2 (a) 水素処理前後における  $Mg_{1-x}Cu_xAl_2O_4$  触媒前駆体の電子顕微鏡像. (b) 開発した触媒および触媒前駆体中の Cu 種.

## 【2 種類の八面体[CuO6]クラスターの発見】

大型放射光施設 SPring-8 のビームライン(BL14B2)を活用し触媒の検討を進めたところ、銅イオンの導入量の違いにより、伸びた形状と縮んだ形状の 2 種類の八面体 [CuO6]クラスターが存在することがわかりました(図 3(a))。特に、 $Mg_{1-x}Cu_xAl_2O_4$  触媒前駆体中の銅イオン量が少ないとき( $x < 0.3$ )は、縮んだ[CuO6]クラスターのみが形成されます。この縮んだ[CuO6]クラスターだけを含んだ  $Mg_{1-x}Cu_xAl_2O_4$  触媒前駆体を水素処理することで、2nm より小さな銅粒子の形成が可能となることをつき止めました(図 2(b)・図 3(b))。これは、一般的な銅粒子(10~100 nm)よりも微細であり、高いメタノール合成能を付与した触媒の開発につながるものです。反応場そのものを広げる幾何学的アプローチのみによって、化学的修飾で最適化された商用触媒と同等の性能を達成したことになります。



3 (a) Mg<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒前駆体中に含まれる銅イオン量. (b) 触媒前駆体を水素処理した後に形成される銅粒子の大きさ.

### 【開発した触媒の再生処理】

あわせて、研究チームでは、今回開発した触媒の再生処理方法を見つけました。触媒は使用に伴って刻々と劣化してしましますが、これを空気中で焼成することにより、元の Mg<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒前駆体に戻ることを実証しました(図 2(b))。使用後に壊れてしまう触媒も多い中、基礎研究段階で再生処理方法まで明らかにされている触媒は珍しく、本研究成果について今後の研究の発展および実用化に期待を寄せることができます。

### 論文情報

タイトル Development of CO<sub>2</sub>-to-Methanol Hydrogenation Catalyst by Focusing on the Coordination Structure of the Cu Species in Spinel-Type Oxide Mg<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

雑誌 ACS Catalysis

DOI: 10.1021/acscatal.0c02868

### 日本語発表資料

<https://www.ibaraki.ac.jp/news/2021/01/21011075.html>