



多田 昌平

(北海道大学 大学院工学研究院 応用化学部門)

金属カチオンの固溶現象に着目した CO₂ 水素化触媒の創製

CO₂ 水素化反応による有用物質合成 (CH₄、CH₃OH、DME、オレフィンなど) は再生可能エネルギー (水電解の水素) の化学エネルギー化と CO₂ の基幹化学品への再資源化に寄与する重要な技術である (Carbon Capture & Utilization)。CO₂ は化学的・熱的に非常に安定であるため、活性化に苛烈な条件を課さねばならず、より低温 (300°C 以下) にて CO₂ を活性化できる触媒の開発が待たれている。本研究では、触媒表面における金属カチオンの固溶挙動が CO₂ 活性化能に及ぼす影響を体系的に評価し、固溶状態を制御することで反応特性を高度に精緻化できることを明らかにしてきた。とりわけ、固溶によって形成される局所的な化学環境が、CO₂ の初期活性化段階において決定的な役割を果たすことを示し、これに基づく新たな触媒設計指針を提示した。以下に、これまでに得られた知見とその意義について概説する。

(1) 還元析出法による金属ナノ粒子形成: Mg_{1-x}Cu_xAl₂O₄, Cu/ZrO₂, Cu/Mn/Zn/Zr oxide

メタノール合成用 Cu 触媒の性能向上を図るには、金属 Cu と塩基性担体との界面から成る反応場を拡大することが重要であり、そのためには活性金属種の高分散化が不可欠と考えた。こうした観点から、還元析出法に着目した触媒開発を進めてきた。還元析出法は、まず鑄型として機能する金属酸化物に異種金属 (M^{n+}) を固溶させて複合酸化物 (触媒前駆体) を調製し、その後、水素還元により目的とする金属 (M) 微粒子のみを選択的に析出させる手法である。この手法により、金属 Cu ナノ粒子と塩基性酸化物との界面が多数形成され、反応に適した局所環境が創出されることで、高活性触媒の調製が可能となった。(図 1a)

(2) CO₂還元を促す酸素欠陥サイトの創出: Ni/CeO₂

これまでに、Ni/CeO₂触媒が高いCO₂メタン化活性を示すこと、そしてその起源がNiとCeO₂の界面に形成される特異な酸素欠陥にあることを明らかにしてきた。界面では、Ni種がCeO₂中に固溶して複合金属酸化物（Ni-Ce複合酸化物）層が形成され、この層内に生じる酸素欠陥（Ni-V_{ox}-Ce）においてCO₂が容易にCOへ還元されるため、高いCO₂活性化能が発現する。こうした挙動は、Ni種が固溶していないCeO₂上の酸素欠陥（Ce-V_{ox}-Ce）には見られない特異な性質である。さらに、Ni/CeO₂にRuカチオンを固溶・導入することで、Ni-V_{ox}-Ceサイト数を制御でき、これがさらなる活性向上につながることも見出している。（図1b）

(3) 複合金属酸化物中に形成される異種金属界面を反応に活用: ZnZrO_x

M種（M = Al, Mn, Cu, Zn, Ga, In）がZrO₂格子中に固溶した金属酸化物固溶体MZrO_xを触媒として検討した結果、ZnZrO_xが高いメタノール合成能を有することを明らかにした。一方、ZrO₂上にZnOナノ粒子を担持した触媒では、十分な活性は得られなかった。そのため、金属酸化物固溶体ZnZrO_x中に形成されたZn²⁺-O-Zr⁴⁺サイトが良好な活性点として作用していることが示唆される。このサイトの原子レベルでの実態は、X線吸収分光測定、UV-Raman測定、DFT計算を駆使することで解明している。（図1c）

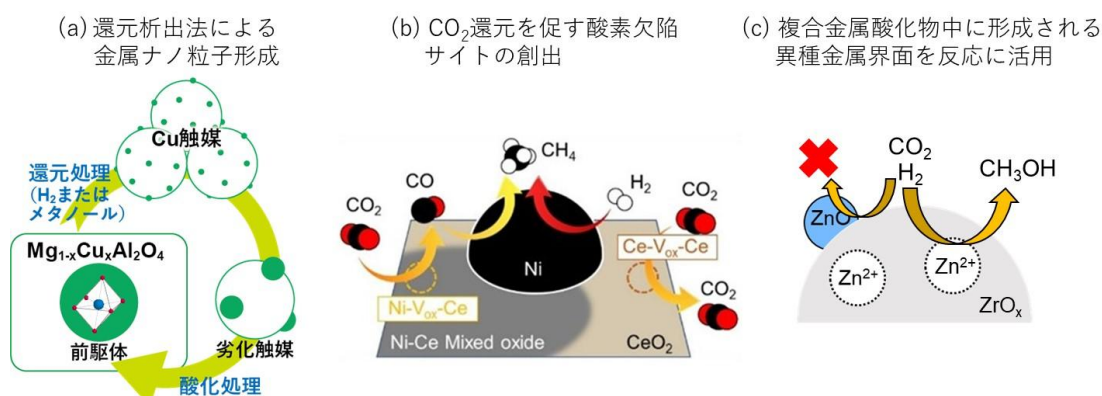


図1 複合金属酸化物に着目したCO₂水素化触媒の開発研究.

謝辞 本研究は北海道大学大学院工学研究院・化学システム工学研究室において実施されたものである。ご指導を賜った菊地隆司教授、ならびに学内外の共同研究者各位に深く感謝申し上げます。また、日々の実験を支えてくれている学生の皆様の貢献にも、厚く御礼申し上げたい。本奨励賞を励みとして、触媒化学の発展に寄与すべく、今後も一層研鑽を重ねていく所存である。