

二酸化炭素による地球温暖化の対策技術

—太陽光変換技術を中心として—

指宿堯嗣*

1. はじめに

二酸化炭素による地球温暖化が世界的な関心と呼ぶ中で、非炭素エネルギー、特に太陽エネルギーの積極的利用によるCO₂排出量低減の可能性が検討されている。

本年3月、国際エネルギー機構(IEA: International Energy Agency)は、米国コロラド州コロラドスプリングスで、「大気中のCO₂の再資源化のための太陽光変換プロセス(Solar Photoconversion Processes for Recycling Carbon Dioxide from the Atmosphere)」に関する専門家国際会議を開催した。

本会議の検討事項は、

- 1) 光合成, 人工光合成の理解度
 - 2) 可能な光変換プロセスの理論的, 実用的限界
 - 3) 産業規模での光変換プロセスの将来における実用可能性
 - 4) 光変換プロセス実用化によるCO₂固定の規模
 - 5) 必要な研究開発
 - 6) 国際協力の機会, 方法, 仕組み
- の6つを評価することであった。

検討された技術的なアプローチは、図1に示すように、①光合成機能をもつ藻類、バクテリアを

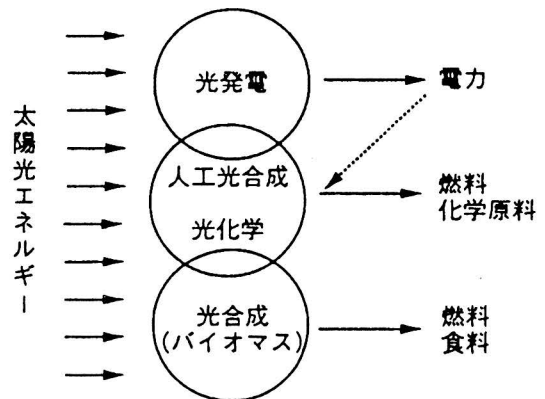


図1 CO₂の再資源のための太陽変換プロセスの概要

用いたCO₂の生物学的変換であり、②光電池(電気化学/光電気化学)、光化学によるCO₂の化学的変換の2つに大別される。

ここでは、CO₂対策のキーテクノロジーの一つである「CO₂の変換と利用技術」の現状と将来展望を、太陽光変換技術を中心に紹介したい。

2. CO₂の変換と利用技術の現状

2.1 CO₂の物理的, 化学的性質

CO₂は、常温、常圧では無色、無臭の気体である。圧縮により容易に液化することができ、この液化炭酸ガスを断熱膨張させることで、固体炭酸

* 公害資源研究所 大気環境保全部 汚染物質変換研究室
(原稿受付 1990. 10. 8)

ガス(ドライアイス)が得られる。

CO₂は炭素(C)の最終酸化生成物であり、直線状の分子(O=C=O)である。大きな結合解離エネルギーの値(CO₂→CO+O, 533KJ mol⁻¹)からわかるように、熱力学的に安定な化合物である。CO₂は水に溶けると(溶解度: 3.85gCO₂/l), H⁺を遊離して、重炭酸イオン(HCO₃⁻), 炭酸イオン(CO₃²⁻)を生じる。大気中のCO₂濃度(約350ppm)での平衡では、純水はpH 5.6と弱酸性を示す(余談ではあるが、酸性雨は、pH 5.6以下の雨ということになる)。これらのCO₂の基本的な性質を利用した種々の用途がある。

一方、化学的に安定なCO₂の変換には、①結合解離エネルギーに相当するエネルギー(真空紫外光など)を与える、②金属触媒等を用いてCO₂を活性化し、還元性の高い化合物と反応させる、あるいは、③塩基性(アルカリ性)の化合物と反応させる、必要がある。

2.2 CO₂の物理的利用

CO₂の物理的な利用用途は、次の4つに大別される。

- ① 不活性ガス: CO₂被包アーク溶接, 消火剤, 殺菌ガス(エチレンオキシドなど)の希釈剤, パージガスなど。
- ② 圧力源: 粉末消火器, エアゾールの噴射剤, 炭酸飲料・生ビールの押しだし剤, 医療用義手の動力源, プラスチックの加工, 粉碎, コンクリートの破壊, 救命ボートのガス源など。
- ③ 冷却剤: 食品の冷却, 急速冷凍, 原子炉用冷却剤, 工業機械の冷却, 配管の凍結工法, ゴム加工・バリ取り, 低温環境試験, 低温手術など。
- ④ 炭酸飲料

表1には¹⁾、液化炭酸ガスの用途別出荷高(わが国の出荷総量約60万トン/年)の推移を示した。溶接(CO₂被包アーク溶接)のシェアが40%と最も高く、冷却、飲料などが続く。いずれも、使用後はガスとして大気中に放出されることになり、CO₂の排出抑制にはならない。

2.3 CO₂の化学的利用

表2には²⁾、わが国で、化学工業原料として利用されているCO₂量を示す。水酸化ナトリウム

表1 液化炭酸ガス用途別出荷高(63年度12月現在)
(石油産業活性化センター, PEC-88T19, 1989より)

用途 \ 暦年	59年	60年	61年	62年	63年 1~6月計
鋳物	8% 36	6% 31	5% 26	5% 27	5% (14)
溶接	44% 200	45% 227	44% 228	42% 225	44% (125)
飲料	14% 65	11% 53	11% 57	14% 75	15% (42)
冷却	16% 72	15% 77	17% 88	14% 75	12% (34)
製鋼	その他に 含む	その他に 含む	その他に 含む	9% 48	9% (25)
その他	18% 82	22% 111	23% 118	17% 91	15% (43)
計	100% 458	100% 501	100% 519	100% 541	100% (283)

※下段の数字: 数量(千t)

表2 わが国における化学工業原料としてのCO₂消費量(川村幸雄, 地球環境技術研究委員会報告, 1989より)

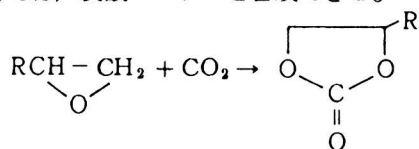
製品	生産量(87年)	CO ₂ 量
炭酸ナトリウム	1,100千トン	460千トン
尿素	700	510
炭酸カリウム	60	20
重炭酸塩	40	20
炭酸バリウム	25	6
炭酸マグネシウム	8	4

(1,020)

(苛性ソーダ)などアルカリ性化合物との反応による炭酸塩製造に, 合計51万トンが消費される。また, ほぼ同量のCO₂が, 尿素製造(アンモニアと高塩・高圧で反応)に使用されている。ただし, 炭酸塩, 尿素的の需要が, 今後, 飛躍的に伸びるとは考えにくく, CO₂の大量消費プロセスとしては期待薄である。

有機合成化学の観点からは, 種々の反応性の高い化合物との反応が, 盛んに検討されている。

例えば, アンモニアと同じように, 一級アミン(RNH₂), エチレンジアミンをCO₂と反応させ, リン酸エステルなどで脱水すると尿素誘導体が得られる。アルコール(ROH)やエポキシドとの反応では, 炭酸エステルを合成できる。

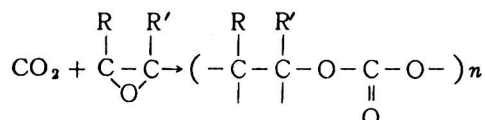


(環状炭酸エステル)

不飽和炭化水素との反応も知られており, ①電子吸引性の置換基をもつオレフィン(CH₂=CHCO₂Meなど)は, カルボン酸, ②アルキンやジエンは, CO₂を取り込んで環状のエステル類, などを与える。三員環などをもつ歪みの大きい化合物も, CO₂の付加反応が起きやすく, ラクトンなどの環状化合物が生成する。

CO₂の大量消費を図るうえで注目されるのは, 表3に示す種々のモノマーとCO₂の連鎖重合によるポリマーの合成である³⁾。

井上らは, ジエチル亜鉛を触媒とし, 2個以上の活性水素をもつ一級アミンやOH, COOH, SHで置換されたベンゼン誘導体を共存させること, エポキシドとCO₂がほぼ完全に共重合して, 分子量が1.5×10⁵に及ぶポリカルボナートが生成することを始めて示した。



この反応は室温付近の穏和な条件下でも進行し種々の置換基(R, R')をもつエポキシドとの共重合が報告されている。触媒も, 有機亜鉛ばかりでなく, Zn無機塩(CO₃, OAc), 有機マグネシウム, 有機アルミニウムなどがある。共重合物は, 150℃付近で加熱成型して, 透明なシートやフィルムにすることができる。

表3に示したその他のポリマーの合成も可能になっているが, CO₂の大量利用に結びつけるためには, 炭素バランスの評価とこれらポリマーの用途開発が重要になる。





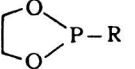
3. CO₂の分離と回収技術

現在, 大気中のCO₂を分離・固定することは可能ではあるが, 非常に多くのエネルギーを必要とし, 結果的にはCO₂の排出量は増加してしまうだろう。

2章で見てきたように, CO₂の物理的, 化学的利用は, 大部分, CO₂100%の形で行われている当面, CO₂が高濃度に存在する排ガス中からCO₂を分離, 回収し, それを大量に利用する体系を構築する必要がある。

天然ガス, 合成ガス, アンモニア合成用原料ガスなどの各種ガスから, CO₂を除去・回収する技

表3 CO₂を含む高分子合成(井上祥平, NEDO-P-8812, 1989より)

モノマー	生成物	代表的触媒
HCHC	ポリカーボネート	NR ₃
	ポリカーボネート	ZnEt ₂ /H ₂ O
	ポリカーボネート	R _m Sn X _{4-m} /塩基
	ポリチオカーボネート	ZnEt ₂ /H ₂ O
	ポリウレタン	PhOH, MnCl ₂
C=C-OR	ポリ(ケトン-エーテル)	M(OR) _n , 無触媒
C=C-C=C	ポリ(ケトン-エーテル)	無触媒
C=C-CN	ポリエステル	無触媒
		
H ₂ N-Ar-NH ₂	ポリ尿素	亜リン酸エステル/NR ₃ (当量)
MO-R-OM (M=Na, K) X-R'-X	ポリカーボネート	クラウンエーテル

術が開発されており、吸収法、吸着法、蒸留法、膜分離法などがある。問題は、これらの方法を、発電所などで排出される大量の排ガスに適用できるかである。

例えば、百万kW級の発電所(重油燃焼)からの排ガス量は、300万Nm³/h以上と膨大であり、約600トンのCO₂が一時間当り排出される。

処理プロセスとしては、ふんじん、SO₂などの前処理が、吸収液、吸着剤、膜などの性能維持に必要である。次に、吸収、吸着したCO₂の脱離(吸収液、吸着剤の再生)と回収、さらにCO₂の貯蔵(液化炭酸、固体炭酸など)を行う必要がある。

巨大な回収設備の建設と処理施設の運転に必要

な資材、エネルギーは膨大なものになる。図2には⁴⁾、スタインバーク(Steinberg)が試算した200MW火力発電所におけるCO₂処理のエネルギーおよびコスト評価の結果を示す。排ガス中のCO₂を化学吸収法(モノエタノールアミン)で90%除去し、500mの深海に投棄する場合には、発電量の半分以上がエネルギーとして消費され、発電コストは4倍以上になることがわかる。

エネルギー消費量が小さく、コンパクトな設備で済む回収技術の開発が、大きな研究課題である

4. CO₂の生物学的変換と利用技術の展望

4.1 光合成による大気中CO₂の固定

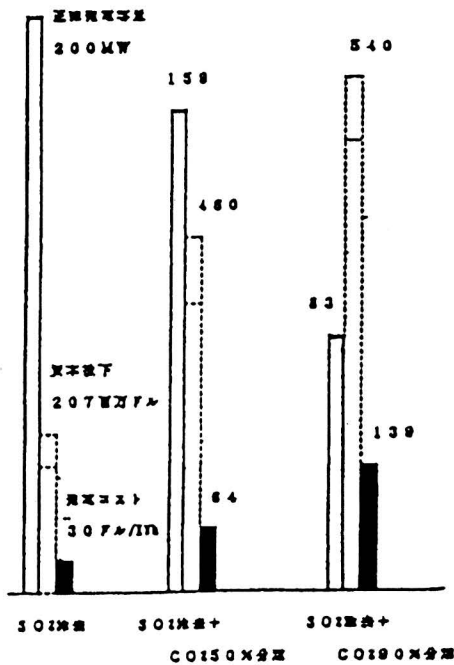


図2. 200 MW火力発電所における排ガス中のCO₂処理に要するエネルギー，コストの評価 (M. Steinberg et al., BNL 35666, 1984 より作成)

緑色植物，藻類などは太陽光を吸収し，大気中のCO₂と水から炭水化物，酸素などを合成している。陸域植物の光合成によって，およそ600億トン/年の炭素が固定されている。一方，森林破壊による土壌等からの炭素放出量は増加し，植物圏をCO₂のソース(12±6億トン)に変えてしまっている。森林破壊防止，植林の促進が，当面のCO₂濃度増加の重要な対策とされる理由である。

10億トンの炭素を固定するためには，英独仏の国土を合わせた面積の植林が必要と試算されている。植林には，樹種の種類，窒素供給源との組合せ，水の供給，得られるバイオマスの収穫，運搬などを考慮する必要がある。

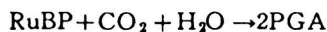
バイオマスをエネルギー源として考える場合には(エネルギー農業)，最小の窒素(タンパク質)

含有量で，炭素収量が最大になる品種の選択・改良が求められる。

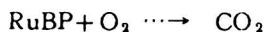
カルビンは⁵⁾，ラテックス乳液の形で炭化水素を生産する *Euphobia* (トダイグサ属) を，石油生産農園用植物として注目している。*Euphobia-lathyris* (ホルトソウ) からは，乾燥重量の8%が油(テルペン)として得られる。その熱分解によって，石油の熱分解で得られる炭化水素と同じような一連の物質が生成することも確かめられている。樹木としては，フィリピンに生育する *Pittosporum* (トベラ科) (木の実に豊富な軽油分を含む) やブラジルの *Copaifera multijuga* (マメ科) (C₁₀ の炭化水素を含む樹液が，6ヶ月毎に25 l回収) などが候補として挙げられている。

陸域植物の光変換効率率は，1-3%程度であり，その効率の向上は，植林あるいは農業によるCO₂固定量の増加に役立つ。このためには，光合成メカニズム：①明反応(水の分解による酸素と電子，プロトンの発生，迅速な電子伝達とNADPH，ATPの合成)および②暗反応(CO₂固定と糖への変換)，の解明が重要である。

コロラドの会議で筆者が一番興味をもったのは，RuBisCo(リブローズ二リン酸カルボキシラーゼ)に関する研究である。RuBisCoは，次式に示すように，カルビン回路の最初のステップ(リブローズ二リン酸，RuBPにCO₂が付加し，2分子のホスホグリセリン酸，PGAを生成する)の触媒である。



一方，RuBisCoは，RuBPのCO₂への酸化反応(光呼吸)の触媒(オキシダーゼ)でもある。



両反応の結果として，CO₂固定反応に限界が生じることになる。

CO₂固定反応と酸化反応の比は，生物種によって異なることが知られている。CO₂固定化活性が変わらず，酸化活性の低い生物種の発見，遺伝子工学による創造ができれば，光合成による大量の大気中CO₂固定が可能になる。現在，RuBisCo

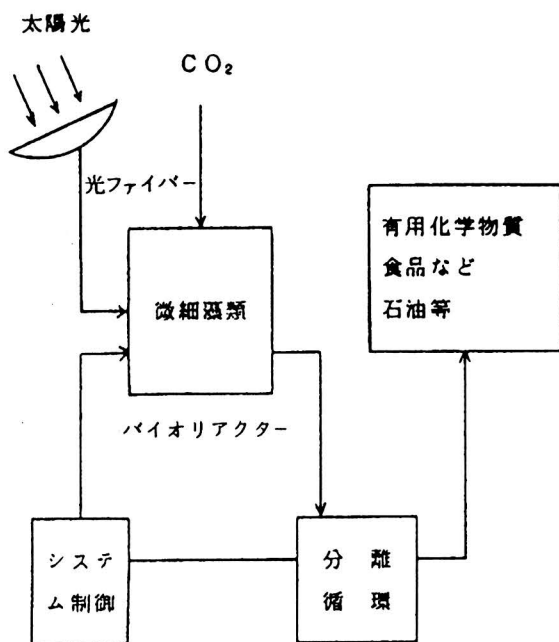


図3 微細藻類によるCO₂光固定バイオリアクターのシステム
(軽部ら, I E Aシンポジウム資料, 1990より)

の構造解析と反応活性中心の研究が精力的に行われている段階であり、高効率光合成植物の創製には、まだ長い時間がかかる。

4.2 固定発生源CO₂の生物学的変換と利用技術

固定発生源からの高濃度CO₂を効率よく固定し、燃料や有用物質の生産を図る技術の開発が検討されている。

クロレラの生産はその代表的な例であり、培養池(オープンプール)を用い、CO₂を適宜供給している(20g/m²・日)。

スピルリナは、藍藻に属する長さ300から500ミクロン、幅8ミクロンほどの多細胞藻類である。栄養価の高いことが注目され、健康食品として、小規模ながら培養、販売されている。太陽光照射下、重炭酸ソーダ溶液中でCO₂を吹き込むことで

成育を促進させることができる。

最近、図3に示すような太陽光集光、伝達、照射システムと人工光(ハロゲンランプと蛍光灯)照射システムを併用し、連続的なスピルリナ培養が検討されている。従来のオープンプール方式に比べて、約2.4倍の培養効率を得られており、実用スケールのバイオリアクターを設計する上に必要なデータの集積が行われている。

一方、ボツリオコッカス・ブラウニはオーストラリアで発見された緑藻である。細胞間壁に炭化水素を溜める性質があり、その含有量は乾燥重量の50%にもなる。バイオマスの生産量は約10g/m²・日程度であり、大量培養による炭化水素の生産が期待されている。実用化のため、培養池への他の微生物の混入防止、藻からの炭化水素抽出方法の確立、炭化水素抽出後の残分の処理、利用方法などが検討されている。

今後、生物を利用したCO₂の大量消費を目指すためには、

- 1) 光合成機能の優れた藻類、バクテリアなどの探索、遺伝子工学による合成
- 2) 太陽光の集光効率向上、リアクターへの光の伝達・照射効率の向上
- 3) リアクターの構造、培養条件の制御
- 4) 生産物の効率的な収穫
- 5) システム全体の最適制御、

などの多くの技術要素を検討し、さらにスケールアップに伴う多くの課題(発生源からのCO₂供給量と培養速度など)を解決していく必要がある。

5. CO₂の化学的変換と利用技術の展望

既に述べたように、大気に放出されているCO₂量に比べると、現在、炭酸飲料や冷媒用のCO₂、炭酸ソーダ、尿素などを製造する原料としてのCO₂使用量は微々たるものである。

CO₂を炭素資源として大量に消費(利用)するには、大量に存在する資源(水など)をCO₂の反応相手とし、太陽光などの非炭素エネルギーをべ

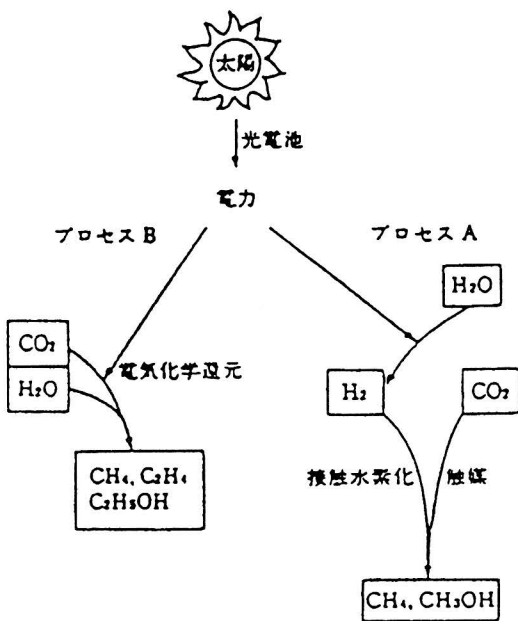


図4 CO₂の太陽エネルギーによる変換方式
(坪村, I EAシンポジウム資料, 1990
より)

ースにした反応で、メタノール、メタンや炭化水素などに変換することが理想的である。

図4には、坪村が提案した太陽光発電をベースにしたCO₂変換プロセスを示す。プロセスAは、水の電気分解で得た水素とCO₂の接触(触媒)反応によるメタン、メタノールの合成であり、プロセスBはCO₂の電気化学還元によるメタンなどの合成である。

現在までに達成されている光電変換効率(15%)を含めたプロセスA全体の効率は13%であり、プロセスBの7.5%に優ると計算されている。

ここでは、最初にCO₂の接触水素化反応、次にCO₂の電気化学、光電気化学的還元、最後にCO₂の光化学的還元(人工光合成)について、紹介する。

5.1 CO₂の接触水素化反応(メタノールの合成)

CO₂の接触水素化により、メタノール、メタン、CO、各種炭化水素、アルコール、ギ酸などを合成することができる。なかでも、メタノールは化学品の中間原料として重要であり、また、低公害自動車燃料としての利用も期待され、その需要は将来大きく伸びる可能性がある。また、常温で液体であり、運搬、ハンドリングが容易な特徴がある。



の反応は、 ΔH (標準エンタルピー) = -131 kJ/mol (CO₂)の発熱反応であり、適当な触媒を用いることでCO₂の水素化は進行する。反応に伴う発熱を回収・有効利用できれば(これ自体が大きな研究テーマであるが)、エネルギー変換効率はほぼ100%になると期待されている(図4参照)。

Cu-ZnO-La₂O₃を触媒とし、温度300℃、圧力100 atm (H₂/CO₂ = 3)の条件で、CO₂転化率約30%が達成され、約半分がメタノールとして得られる。実用化には、転化率と選択性の向上が必要であり、通商産業省では今年度から触媒開発のプロジェクトを開始している。

本反応プロセスの大きな課題は、水素の供給である。当面、余剰電力を利用した水の電気分解で供給される水素を対象としているが、太陽エネルギーを利用した水からの水素製造技術の実用化、大規模化による安価な水素供給を図る必要がある。以下、光発電について簡単にまとめておく。

光電池による直接発電は、比較的近い将来実用化する技術であろう。光発電のコストは光電池材料に大きく依存しており、効率がよく安価な材料の開発が続けられている。シリコン系の半導体(単結晶、アモルファス)、ヒ素、ガリウムの結晶あるいは混晶体などがあり、薄膜化技術も検討されている。

光電池の性能は最近10年間で大きく向上し、シリコン結晶では15%、アモルファスシリコンでは10%程度の変換効率が達成されている。最高出力

1 W当りの光電池モジュールの価格も急減し、出荷量が急増している。現在、遠隔地での小規模な電力供給、家庭用電化製品などに使用されている。米国では、3～300 kWの実験プラントが数十か所稼働し、1000 kW級のプラントも実験中である。わが国では、四国の西条市で1000 kW級プラントの実験研究が進められている。

発電コストの低下とともに、太陽光発電は世界各国に普及すると期待されており、21世紀半ばには、15億 kWの発電量が予測されている。

5.2 CO₂の電気化学・光電気化学的還元

表4に示すように、CO₂の一電子還元電位(CO₂ + e⁻ → CO₂⁻)は、約-2 V (vs. 標準水素電極, NHE)であり、水の電解電位とほぼ等しい。そのため、水溶液中での電解還元による単純な一電子移動反応では、水素の発生が競争的に起こり、CO₂を選択的に還元することは容易ではない。この直接還元法では、電極として水銀、鉛などの水素過電圧の高いもの(表5)が検討されてきた。

一方、表4に示したCO₂の多電子還元プロセス(2電子以上による還元)は、熱力学的に有利であり、ギ酸からメタンまでの生成物が得られる。

CO₂に多電子を効率よく注入するために、電極を含む触媒や電子伝達剤が検討されている(表5)。触媒は、溶液に溶ける単量体錯体(均一系)触媒と、固体あるいは高分子に固定されたもの(不均

一系触媒、化学修飾電極)に大別される。

錯体触媒系では、生成物はCO、ギ酸など2電子還元生成物が主であるが、ファラデー効率の高いのが特徴である。一方、金属電極では、メタン、メタノールなどの高還元生成物が得られるが、ファラデー効率は低い。

最近、注目されているのは堀らが報告したCu電極の例である(図4での評価に使用された)。メタン、エチレンが主として生成し、エタノール、プロパノールなどの高級アルコールも生成する。電解質の濃度や種類(KHCO₃, KCl, KClO₄など)によって、生成物の選択性、効率が大きく変化する。また、Cuで被覆したグラッシーカーボン電極を用いると、メタン生成効率が低温(1℃)で60%に達する結果もある。Cu電極によるメタン生成の中間体としてのCOが推定されているが、Cu電極のこのような特異的な還元特性の解明は、今後の研究進展に非常に重要である。

種々の半導体電極に光照射をすると、光起電力を生じるのは周知の通りであり、その光電流を利用して電気化学反応を行うことができる。

n型半導体である二酸化チタン(TiO₂)を光アノード(陽極)、白金(Pt)をカソード(陰極)として、水の光分解をはじめて報告したのが本多らである。この他の光電気化学還元を行う組合せとしては、p型半導体(カソード) - 金属電極(アノード)とn型半導体(アノード) - p型半

表4 CO₂の還元電位

CO ₂ 一電子還元反応		
CO ₂ + e ⁻ → CO ₂ ⁻	E_{A} (vs. NHE) - 2 V	(1)
CO ₂ 多電子還元反応		
	E_{A} (vs. NHE) / V	
CO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → HCOOH	- 0.61	(2)
CO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → CO + H ₂ O	- 0.52	(3)
CO ₂ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻ → HCHO + H ₂ O	- 0.48	(4)
CO ₂ + 6 H ⁺ + 6 e ⁻ → CH ₃ OH + H ₂ O	- 0.38	(5)
CO ₂ + 8 H ⁺ + 8 e ⁻ → CH ₄ + 2H ₂ O	- 0.24	(6)

表5 CO₂の電気化学的還元反応系

電極	触媒	生成物 (ファラデー効率, %)	電圧	対照電極と溶媒**)
Hg	Rh(diphos) ₂ Cl	HCOOH (42)	- 1.5	
C	Rh(bpy) ₂ (TFMS) ₂	HCOOH (64), H ₂ (12)	- 1.55	SCE, CH ₃ CN
Hg	[Ru(bpy) ₂ (CO) ₂] ²⁺	CO, HCOOH, H ₂ (計100)	- 1.50	SCE, DMF/水
C	ReCl(bpy)(CO) ₃	CO (98)	- 1.25	NHE, DMF/水
Pt	[Pd(triphos)L] ²⁺	CO	- 0.9	SCE, CH ₃ CN
C	Coフタロシアニン	CO(55~60) H ₂ (35~30)	- 0.95~- 1.2	SCE
Hg	Ni, Coテトラアザ マクロサイクル錯体	CO (45), H ₂ (45)	- 1.6	SCE
Hg	Ni(cyclam)	CO (99)	- 1.00	NHE
Hg	Coポルフィリン	HCOOH, H ₂	- 1.1~- 1.5	SCE
C	Ag, Pdポルフィリン	シュウ酸, H ₂	- 1.50~- 1.65	Ag/AgCl, CH ₂ Cl ₂
Hg	[Fe ₄ S ₄ (SR) ₄] ²⁻	HCOOH (93)	- 2.0	SCE, DMF
Pt, W	[(PQ ²⁺ ·2Cl ⁻ ·Pd) _n] [*]	HCOOH (85)	- 0.7	SCE
Ru		CH ₄ , CH ₃ OH (計55)	- 0.3~ 0.5	NHE
Mo		CH ₃ OH (50)	- 0.5~- 0.6	NHE
Cu		CH ₄ , C ₂ H ₄ エタノール, プロパノール	- 0.8~- 1.5	NHE

[注] TFMS=trifluoromethane sulfonate anion
cyclam=1, 4, 8, 11-tetra-azacyclotetradecen

* ビオローゲン基をもつポリマー中にPdを組み込み電極上に担持

** 溶媒を示していないのは水溶液

導体(カソード)の2つがある。

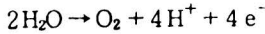
CO₂の光電気化学還元を始めて報告したのはハルマン(Halman)らであり, GaP(p型半導体)をカソードとして用いた。光照射をしない場合よりも低い電圧(-0.8V)で, CO₂の還元が起こり, ギ酸, HCHO, メタノールが生成した。還元効率の向上や高還元生成物を目的として, CO₂加

圧, 電解液へのクラウンエーテルの添加, Zn, Pb, Au, Cuなどによる電極の被覆などの試みがなされている。

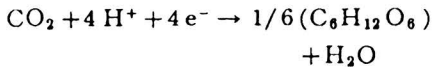
その他の光電極として, p-SiC, p-Si, p-InP, p-CdTeなども検討されており, 効率の向上と生成物の選択性向上が図られている。

5.3 CO₂の光化学還元

CO₂の光化学還元反応は、緑色植物が実際に行っている反応であり、水の酸化的分解と、



CO₂の還元



の2つからなっている。非常に早い電子伝達システムを介して、両反応は巧妙に分離されている。

CO₂の光化学還元を実現するためには、図5に示すように、1) 光吸収、2) 電子移動、3) 水の酸化的分解反応とCO₂の還元反応を可能にする系を構築する必要がある。

現在まで種々の触媒(半導体、金属コロイド、酵素、金属錯体)を含む反応系が報告されている。ここでは、水を電子源(還元剤)としてCO₂を還元できる半導体の系を中心に紹介する。

本多らはTiO₂、ZnO、CdS、GaP、SiCの粉末を水に懸濁させ、CO₂を流通しながら半導体のバンドギャップエネルギー以上の光を照射した。ギ酸、HCHO、メタノール、微量のメタンの生成を確認したが、見かけの量子収率は、最も高いSiCでも10⁻⁴~10⁻³程度であった。反応の効率、半導体の伝導帯電位がより負なものほどよく、メタノールの生成効率と半導体の伝導帯電位の間

相関があると指摘された。

ハルマンらは、TiO₂、WO₃などに加えて、SrTiO₃のような複合酸化物を触媒とし、CO₂を流通して、水/水蒸気による還元を試みた。分析された生成物は、メタノール>HCHO>メタン(微量)であり、気固相系よりも水懸濁系が高い収率を示した。触媒の活性は、SrTiO₃、WO₃、TiO₂の順であり、本多らの結果(WO₃は活性なし)との相違は、WO₃の熱処理によるものとしている。その後、彼らは、SrTiO₃を中心に、CO₂還元活性に対する溶媒、前処理、金属担持の影響を検討した。活性に変化がみられるが、特に注目されるのは、ギ酸、メタノール、HCHO以外に、アセトアルデヒドとエタノールの生成である。SiC粉末でのエタノール生成、CdSによる酢酸、グリオキシル酸生成も報告されており、炭素数2の化合物の生成は興味深い。

最近、筆者らは、TiO₂にPt、Pdなどの遷移金属を2%程度担持した触媒で、水によるCO₂還元を試みた。水に懸濁した触媒とCO₂を閉鎖式循環反応装置で数時間以上、接触させた。主生成物としてメタンとエタンが同定され、¹³CO₂を用いた実験から、メタンがCO₂から生成していることも確認された。

以上、半導体(固体)を用いることで、水によるCO₂の光還元反応が起こる。その反応機構は明らかになっていないが、図6に示すように、正孔による水の分解反応と、電子、H⁺あるいは水素によるCO₂の多電子還元反応が進行すると考えられる。Ptなど、担持された金属は、電子-正孔の分離効率の向上とCO₂を吸着、活性化する場所を提供していると推定される。

しかし、生成した還元生成物が水溶液中に蓄積されると、水よりも優先的に正孔、酸素により酸化され、還元生成物の収率が低下する。CO₂の電気化学還元、光電気化学還元では、いずれも電子の授受に電極を用い、水の酸化およびCO₂の還元反応の場を電氣的に分離している。酸化反応と還元反応の場の分離および酸素と生成物の分離は、

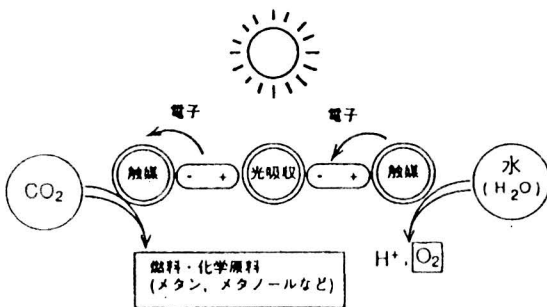


図5 CO₂の水による光還元(人工光合成)のスキーム

表6 金属コロイド，酵素および金属錯体触媒によるCO₂の光還元

触媒	光増感剤	電子供与体	生成物
Pd-β-CD	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	シュウ酸	ギ酸, H ₂
Ru, O ₂	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	トリエタノールアミン	メタン, H ₂
ギ酸脱水素酵素	p-InP, MV ²⁺		ギ酸
“	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	トリエタノールアミン	ギ酸
フェレドキシン-NAPP+	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	チオール	リンゴ酸, クエン酸
還元酵素など			
[Co(bpy) _n] ²⁺	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	三級アミン	CO, H ₂
[Co(マクロサイクル)] ²⁺	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	アスコルビン酸	CO, H ₂
[Ni(サイクラム)] ²⁺	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	アスコルビン酸	CO, H ₂
[Ru(bpy) ₂ (CO) ₂] ²⁺	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	トリエタノールアミン	CO, ギ酸
[ReCl(bpy)(CO) ₃]	[ReCl(bpy)(CO) ₃]	トリエタノールアミン	CO

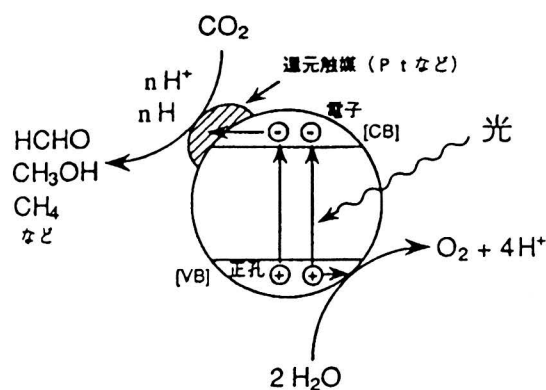


図6 半導体触媒によりおこるCO₂の水による光還元反応のスキーム

今後の重要な研究課題であり，分子レベルでの触媒設計・合成を試みる必要がある。

金属コロイド，酵素，金属錯体を触媒とするCO₂の光還元反応も精力的に研究されている。反応系は，1) ルテニウムトリスビピリジン，[Ru(bpy)₃]²⁺などに代表される光増感剤（光吸収），2) メチルビオローゲン（MV²⁺）などの電子伝達剤および3) 電子供与剤で構成されている（表6）。

これらの反応系では，半導体触媒では利用困難な可視光（太陽光の大部分を占める）を利用す

ることができ，量子効率（光の利用効率）も比較的高い。

一方，反応生成物はCO，ギ酸などの低還元生成物に限られている。一番の問題は，電子供給源として水を用いることができず，アミンなど有機化合物を犠牲剤として消費する点である。今後，水の酸化的分解の可能な触媒を，反応系に組み込むことが課題になる。

6. まとめ

CO₂による地球温暖化に対し，サミット，IPCC, IEA などの会議で，様々な技術的方策が提案されている。省エネルギー/エネルギー利用率の向上や天然ガスなど低炭素エネルギー利用の拡大は，短期的な対策として有効であるが，発生源からのCO₂排出量を低減する技術の開発が求められている。

経済的なCO₂回収技術の確立は，排出対策技術展開の第一歩であり，わが国の開発への貢献が期待されている。回収されたCO₂を大量に貯蔵する手段も模索されているが，長期的には，CO₂を炭素資源の一つとして捉え，炭素資源の循環利用を目指す必要がある。

最後に，「CO₂の生物的，化学的な固定/燃料，

化学原料など有用物質への変換あるいは太陽光変換技術の実用には、今後、多くの基礎研究の蓄積、産業サイドからのかなりの投資と国際協力が不可欠である」という、コロラドの会議の結論の一つを記しておきたい。

参考および引用文献

IEA, Summaries of invited presentations for the IEA Executive Conference on Solar Photoconversion Processes for Recycling Carbon Dioxide from the Atmosphere, March 13-16, Colorado (1990).

公害資源研究所地球環境特別研究室、地球温暖化の対策技術、オーム社(1990).

- 1) 石油産業活性化センター、PEC-88T19 (1989)
- 2) 川村幸雄、地球環境技術研究委員会報告、(1989)
- 3) 井上祥平、NEDO-P-8812(1989).
- 4) M. Steinberg et al., BNL 35666 (1984).
- 5) M. Calvin (松尾拓訳)、化学と工業、42. 82(1989).

本稿は、雑誌「公害」第25巻6号(1990年11月)に掲載されたものを、許可を得て転載したものである