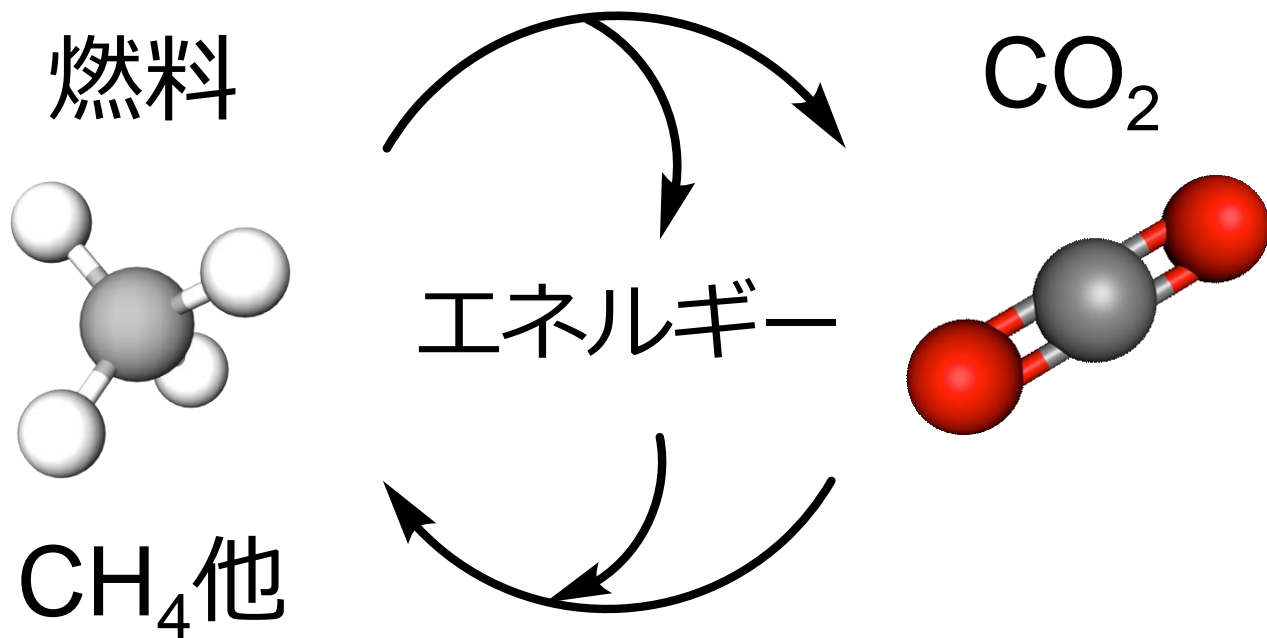


CO₂をメタンへ還元する 分子性触媒と電極化技術の開発

京都大学 化学研究所
教授 大木 靖弘

2024年12月6日

燃料の再生



例えば炭素税

289 JPY / t-CO₂

760 JPY / 石油1kL

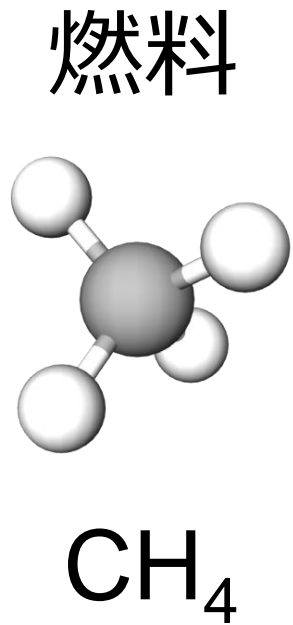
780 JPY / 天然ガス1kL

670 JPY / 石炭1t

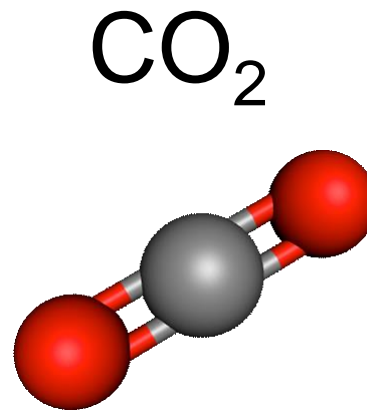
課税水準は他の導入国
より低い = 今後も段階
的に上昇する

環境対応（地球温暖化対応）だけが全てではない。

今回紹介する技術とは

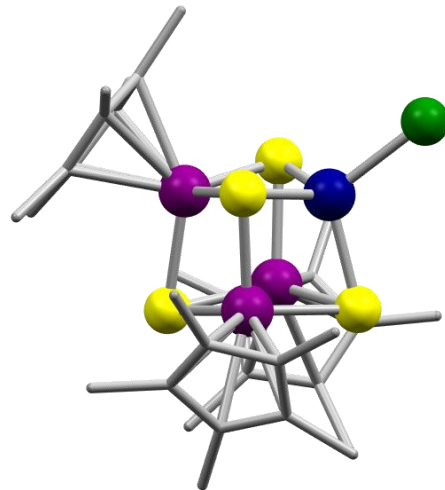


電子、プロトン

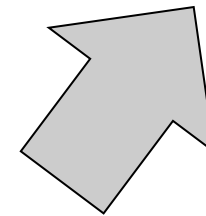


新技術説明会

電解反応へ
応用する技術

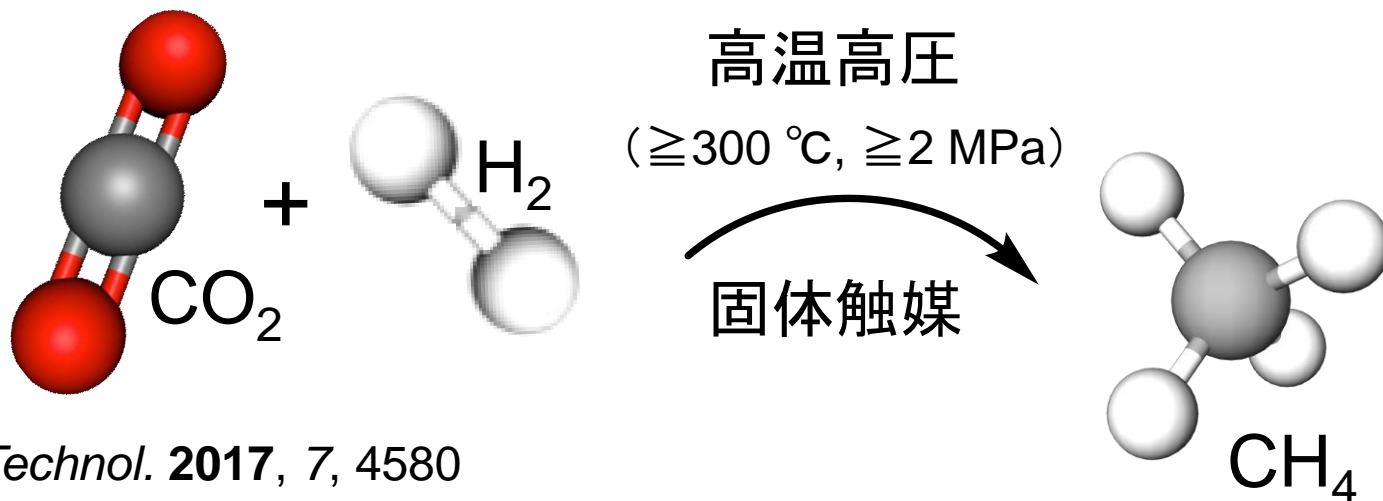


酵素を模倣する分子触媒
による燃料再生



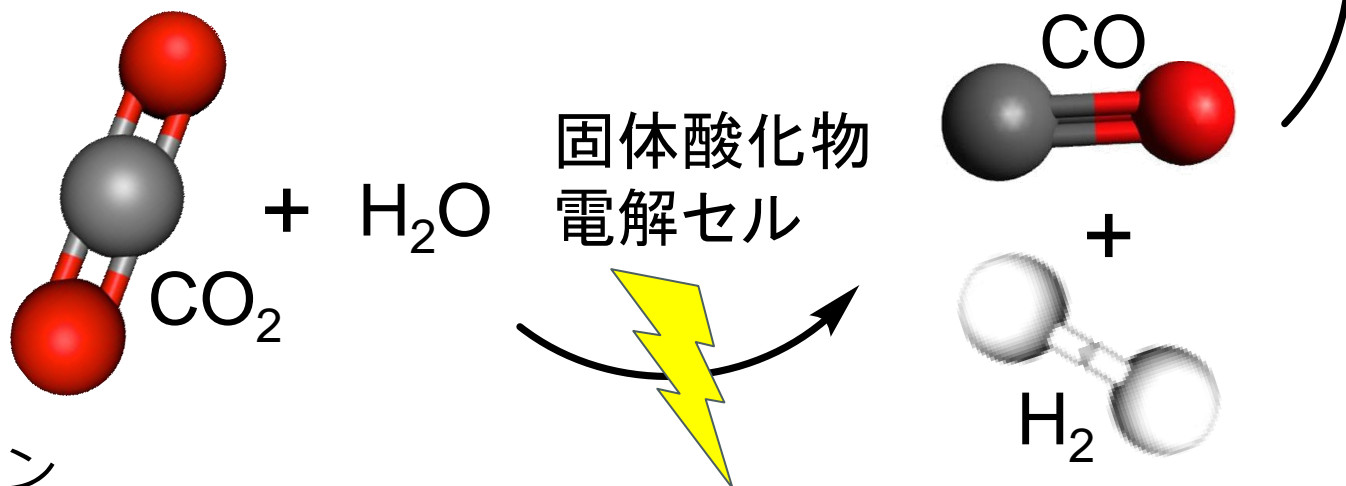
関連技術(1)

CO₂の水素化 メタネーション



総説例: Sun *et al.* *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 4580

電解を組み合わせた メタネーション



例: 大阪ガスSOECメタネーション

参照: <https://www.daigasgroup.com/rd/theme/member/14/index.html>

関連技術(2) CO₂の電解還元

従来の学術研究

堀善夫ら *Chem. Lett.* **1985**, 14, 1695

から一部データ抜粋

Fe
Iron

Cu
Copper

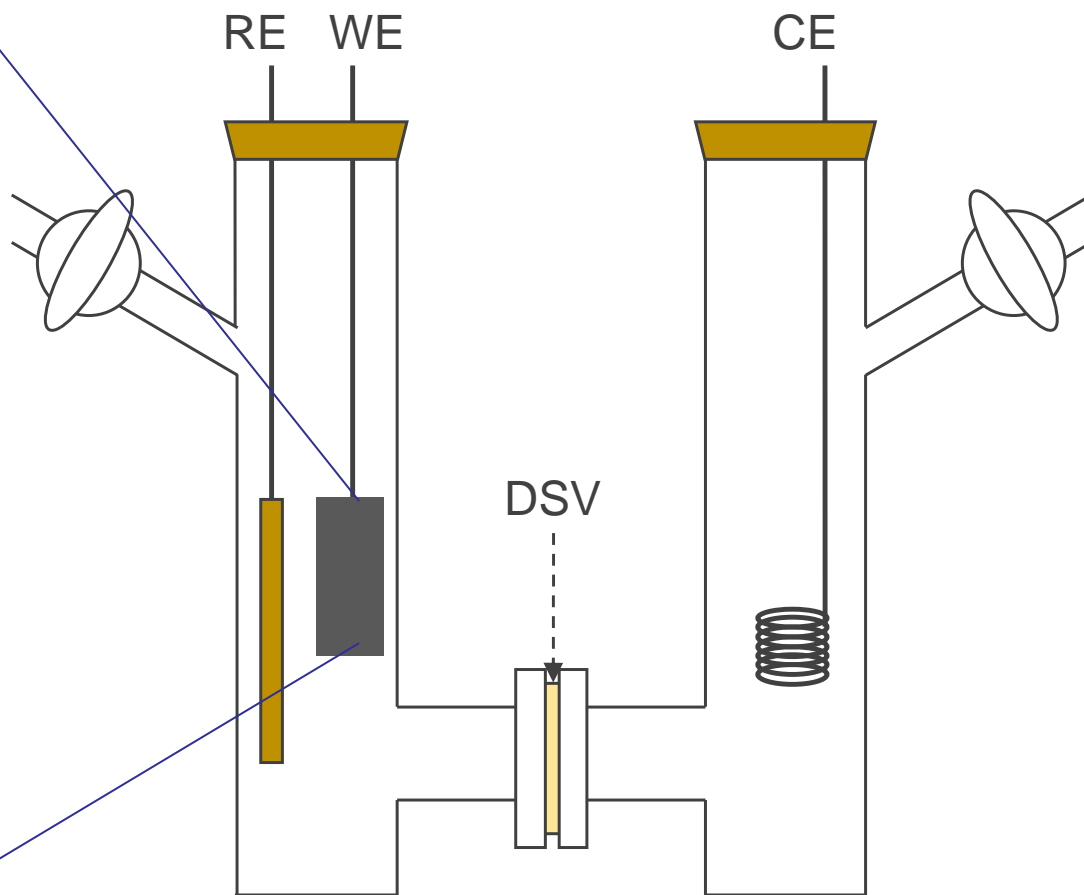
Zn
Zinc

電流効率

CH₄	0 %	37~40 %	0 %
-----------------------	-----	----------------	-----

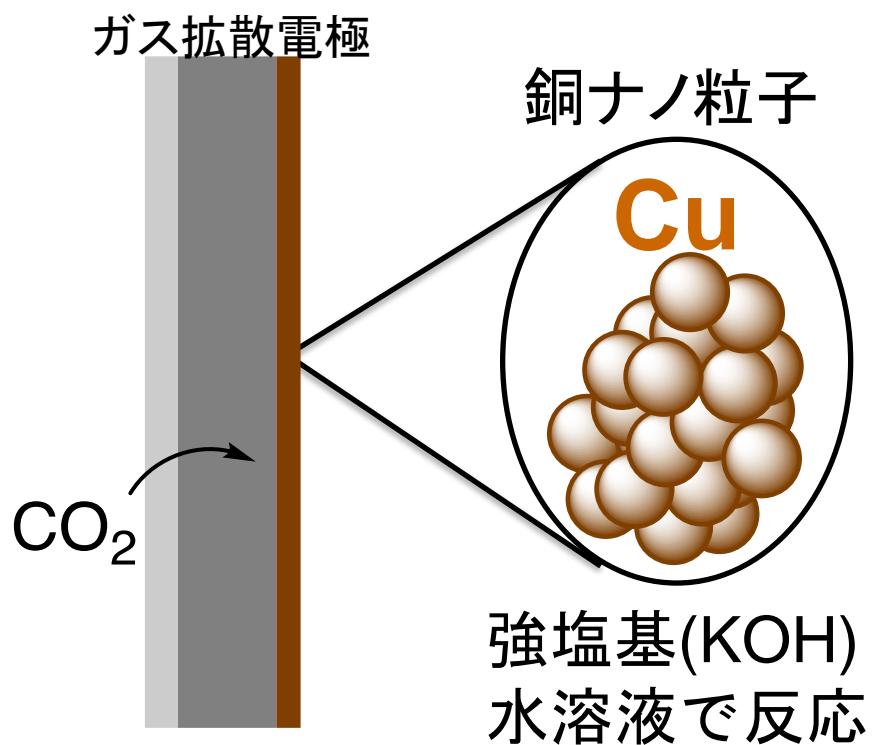
CO	1 %	1~3 %	3~63 %
-----------	-----	-------	--------

H₂	98 %	32~33 %	2~18 %
----------------------	------	---------	--------

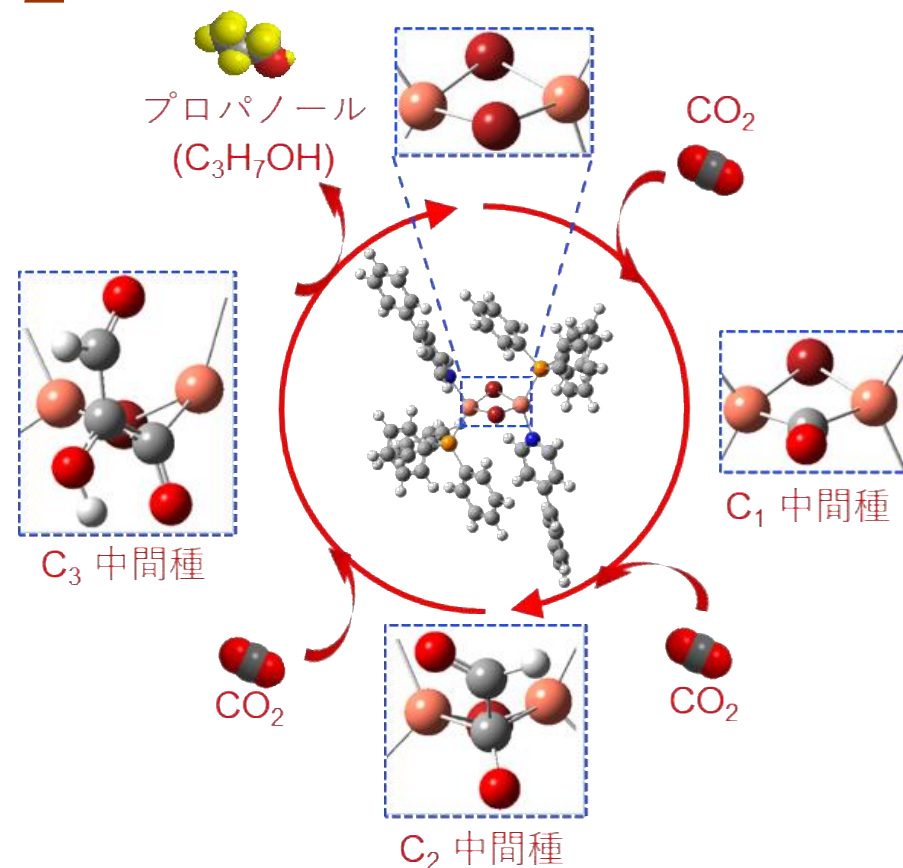


関連技術(2) CO₂の電解還元

近年の学術研究 (銅触媒)



Sargentら, *Science* **2018**, 360, 783



坂本, 関澤ら, *Nat. Catal.* **2024**, 7, 574

https://www.tytlabs.co.jp/assets/images/news/post/3168/news_release.pdf (プレスリリース)

多数の研究者が参入済み、既に数百以上の論文

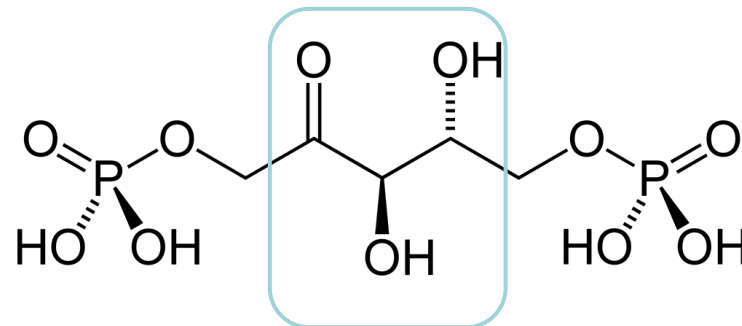
→ 自然界から、新技術に向けたヒントが得られないか？

新技術の背景：自然界の炭素固定

カルビン回路

光化学反応により生じた NADPH および ATP を駆動力として多糖を合成する反応。

D-リブロース-1,5-ビスリン酸が CO_2 と反応する（酵素反応）。



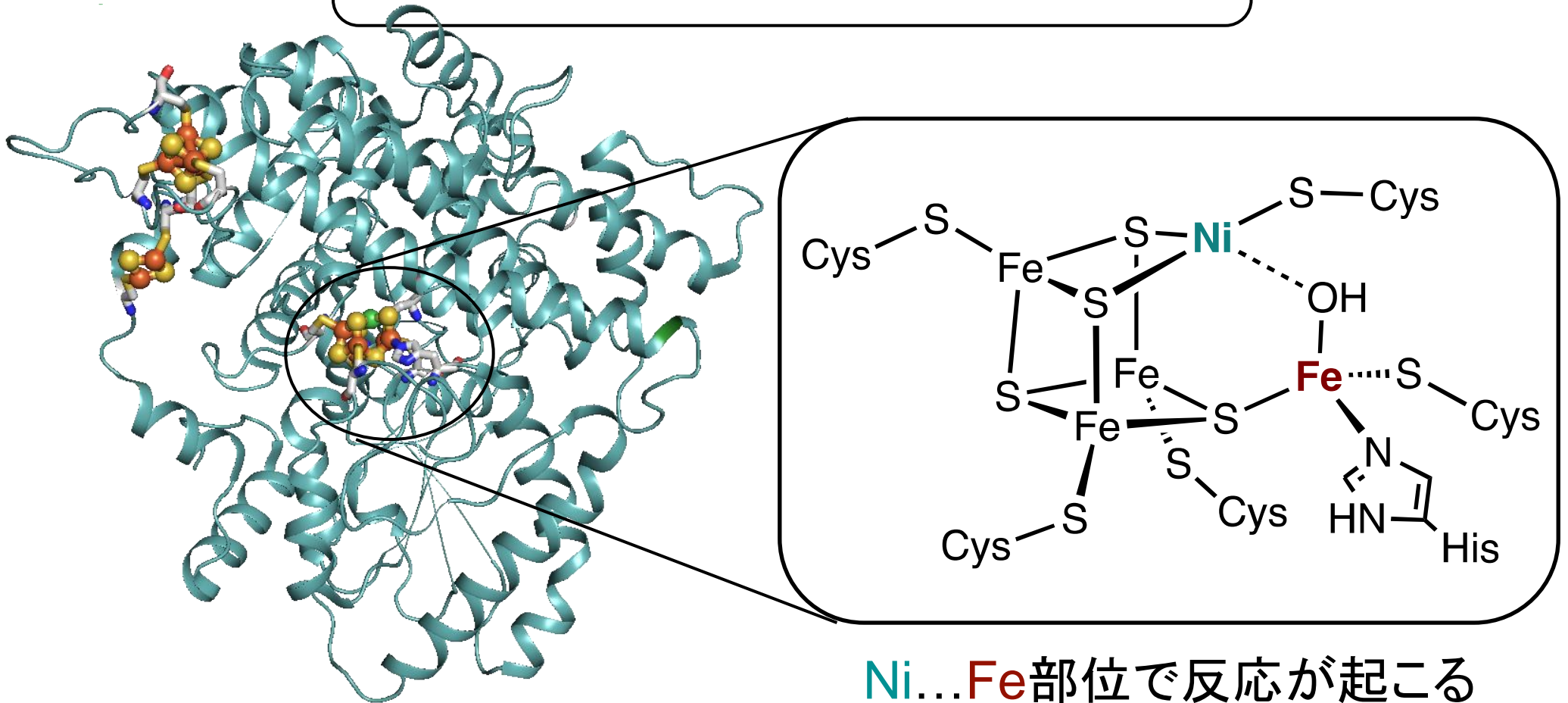
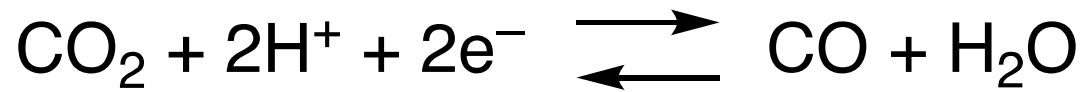
中央部が異性化して CO_2 と反応する。Mgを用いる。

COデヒドロゲナーゼ /
アセチルCoA合成酵素

クエン酸回路に至る
反応の一つ

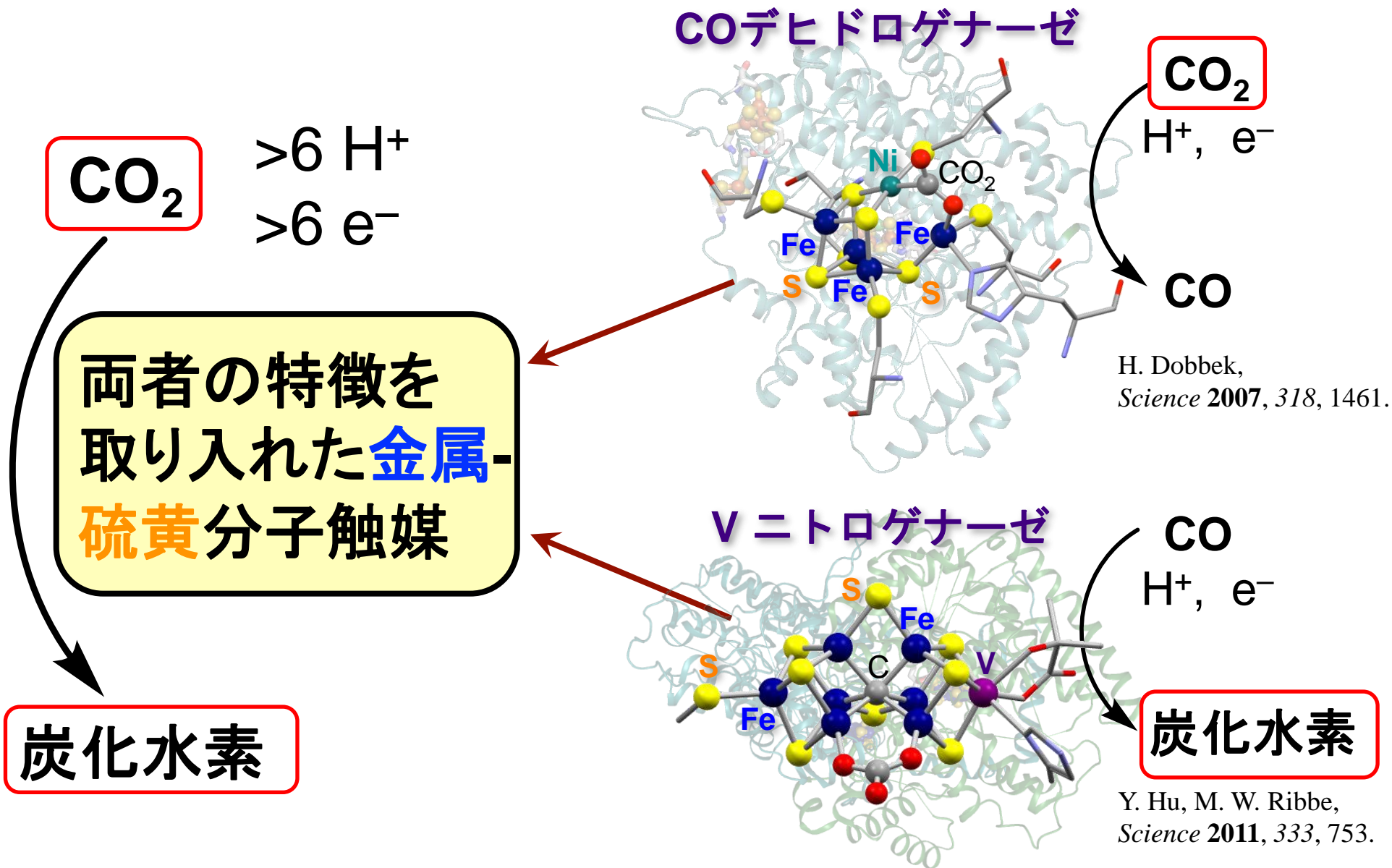
新技術の背景：自然界の炭素固定

COデヒドロゲナーゼ（酵素）

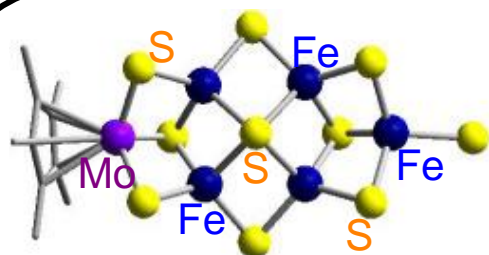


Ni...Fe部位で反応が起こる

燃料再生への仮説

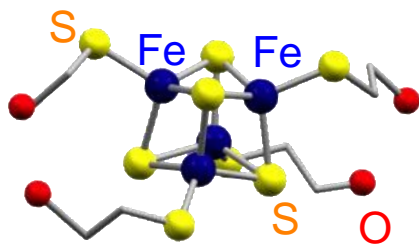


CO₂から炭化水素への直接還元



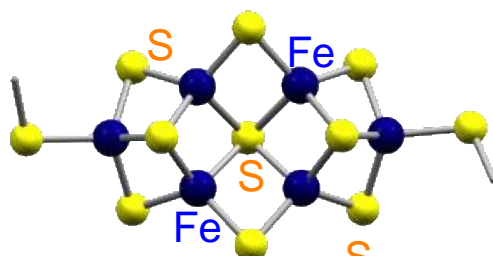
Mo-Fe-S

Angew. Chem. Int. Ed.
2016, 55, 15633



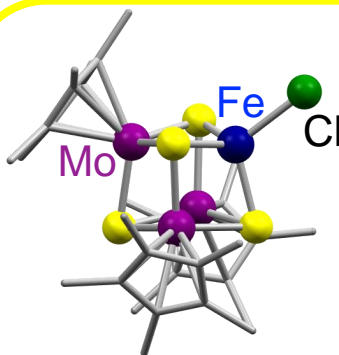
Fe-S

Nature Catal. 2018, 1, 444



Fe-S

J. Am. Chem. Soc.
2017, 139, 603



Mo-Fe-S

(論文化中)

CO₂ (or CO)

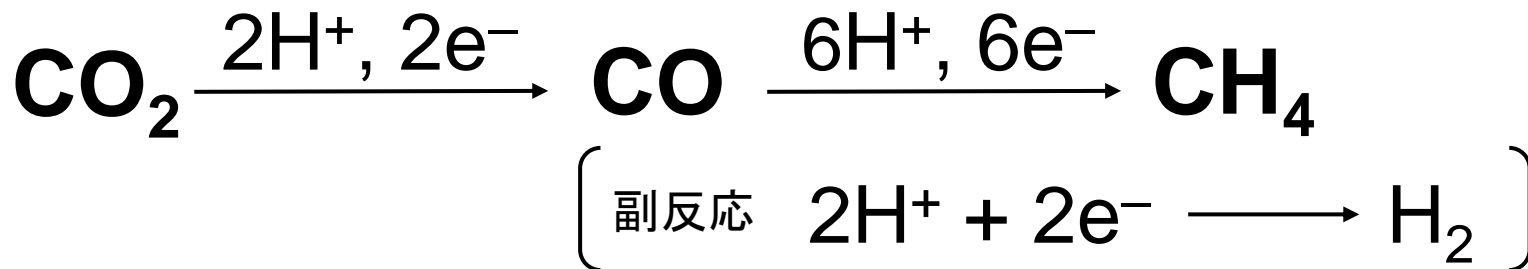
>6 H⁺, >6 e⁻

CH₄, C₂H₄, C₂H₆,
C₃H₈, C₄H₁₀, etc.

+ H₂

分子触媒による新しい炭素固定化(燃料再生)

酵素模倣型錯体によるCO₂の還元



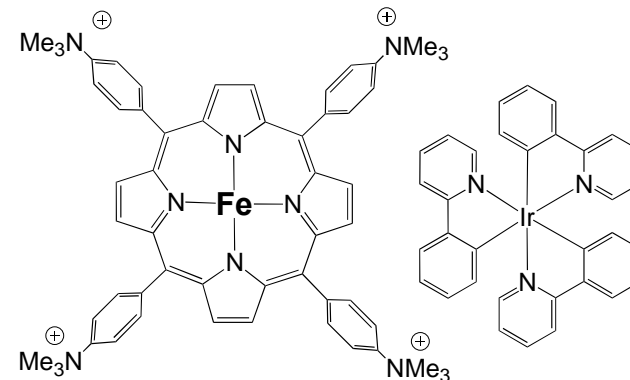
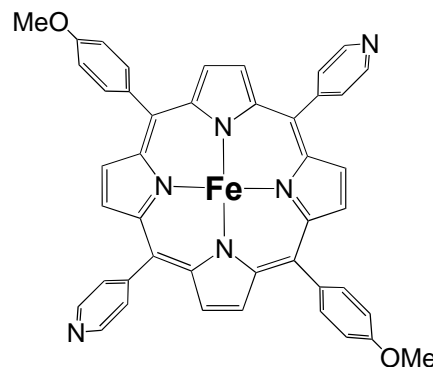
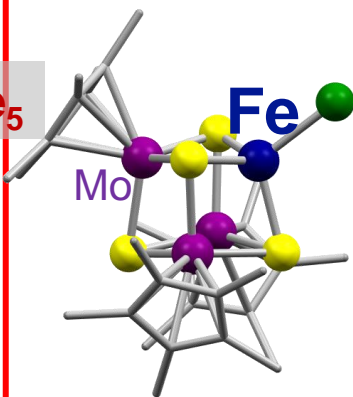
還元手法

還元剤

電解還元

光駆動反応

C₅Me₅



活性

>2000 (TON)

20% (FE @ -1.4V RHE)

79 (TON)

CH₄ : CO

= >50 : 1

0.1 : 1

0.3 : 1

生成モル比

(論文化中)

H.-B. Kraatz *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 9549.

M. Robert *et al.*, *Nature* **2017**, *548*, 74.

高いCH₄選択性、鉄系分子触媒で世界一のTON & 伸びる余地あり

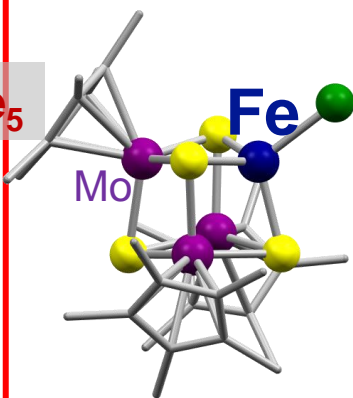
酵素模倣型錯体によるCO₂の還元



還元手法

還元剤

C₅Me₅



活性

>2000 (TON)

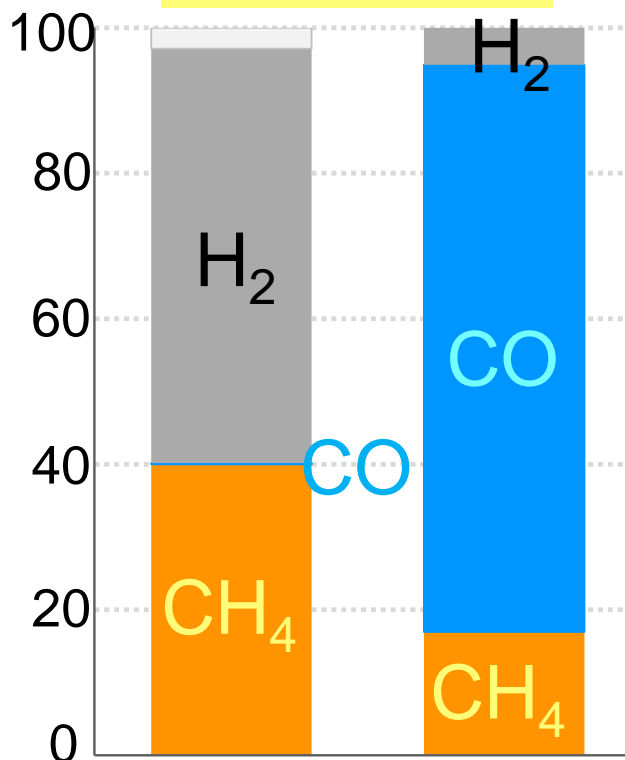
CH₄ : CO

= >50 : 1

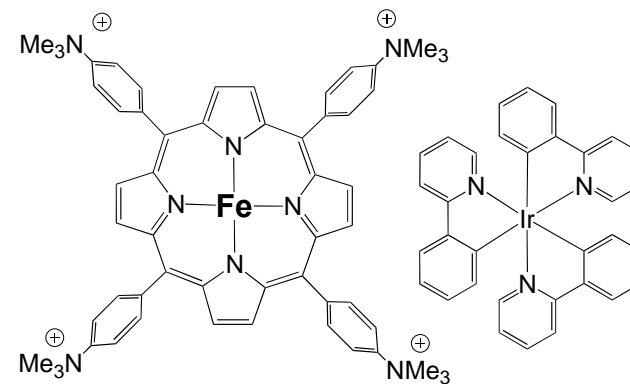
生成モル比

(論文化中)

e% selectivity



光駆動反応



79 (TON)

0.3 : 1

M. Robert et al., Nature 2017, 548, 74.

ほぼCOが放出されない

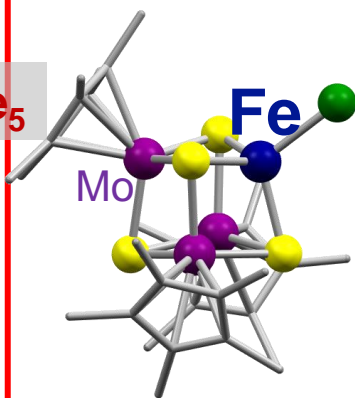
酵素模倣型錯体によるCO₂の還元



還元手法

還元剤

C₅Me₅



活性

>2000 (TON)

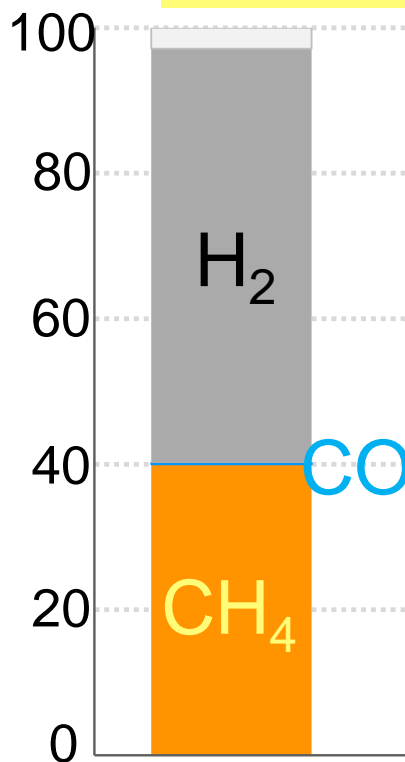
CH₄ : CO

= >50 : 1

生成モル比

(論文化中)

e% selectivity



還元剤

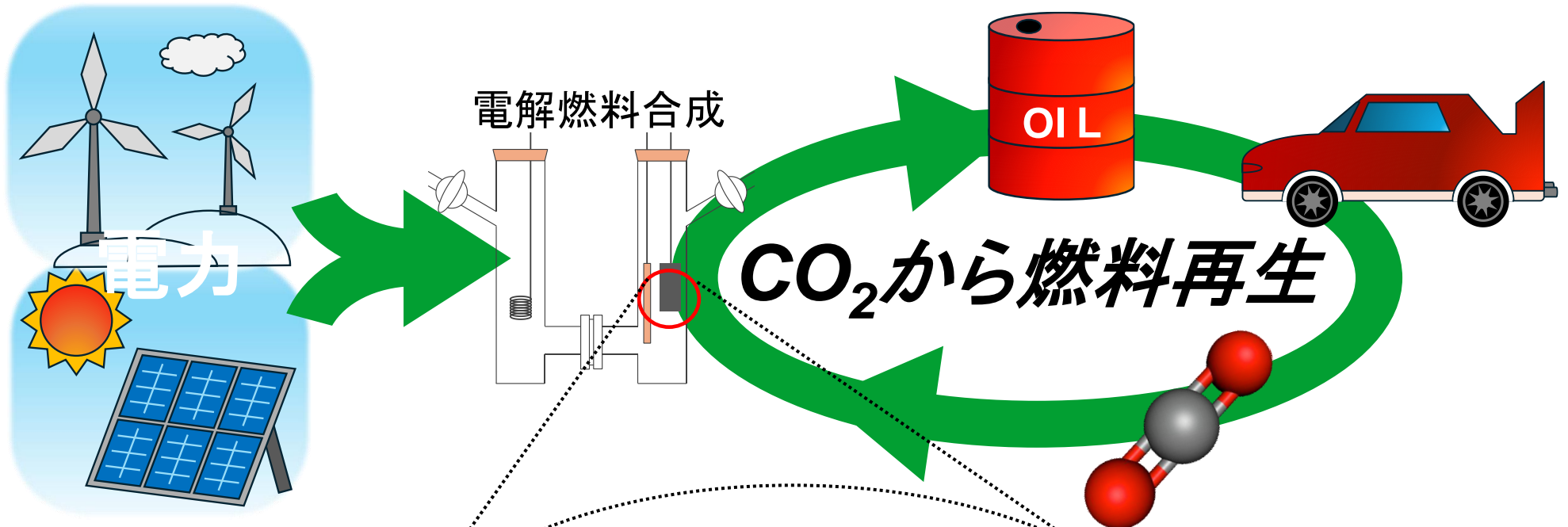
学術面で好適
実用面で不適

電解反応

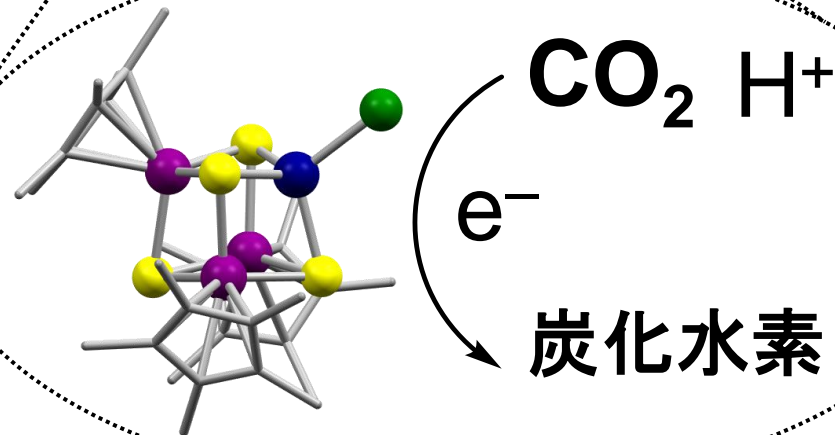
Next Step

ほぼCOが放出されない

電解反応化が可能にする再エネ駆動



酵素模倣型
クラスター錯体



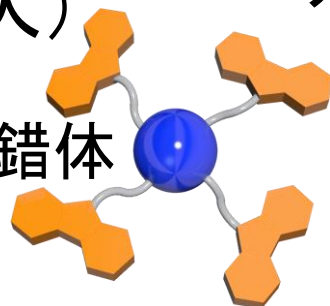
メタン合成は達成
分子触媒として
最上級の効率

分子触媒を電極固定する参照技術

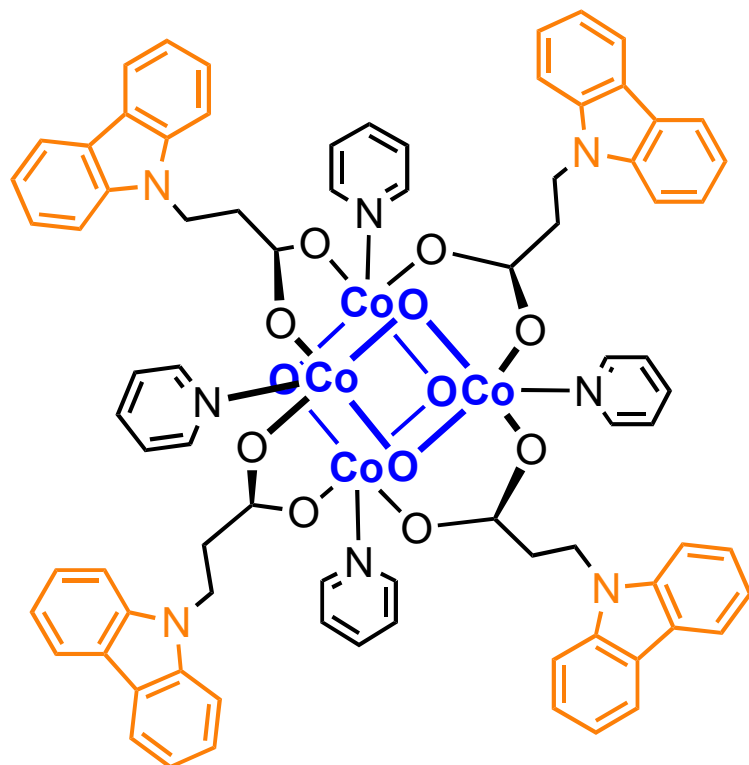
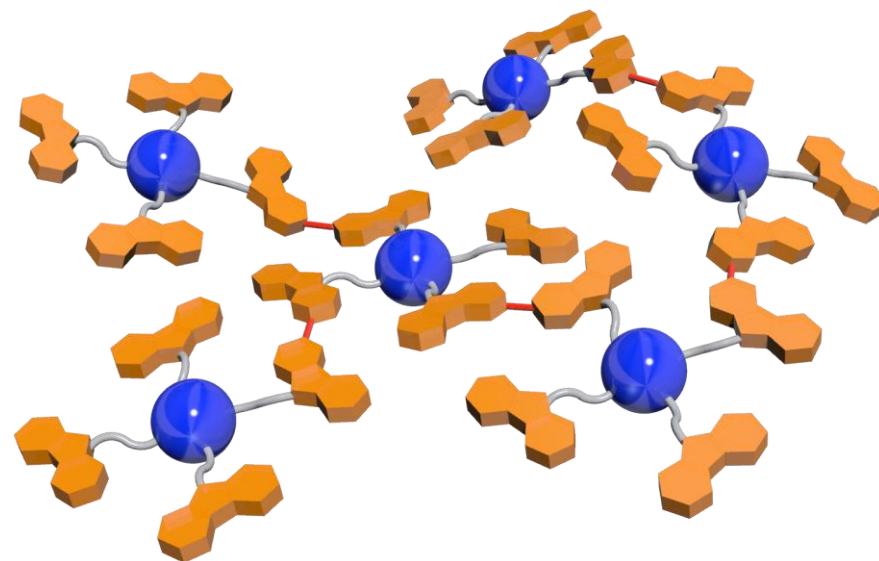
近藤(科学大)

正岡(阪大)

Co₄O₄錯体



カルバゾール部位
電解二量化



[Co₄O₄]立方体
水の酸化触媒になる

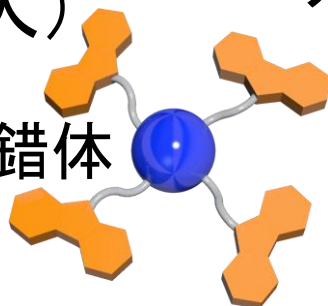
M. Kondo, S. Masaoka,
Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, 60, 5965.

CO₂還元用触媒の電極固定化へ

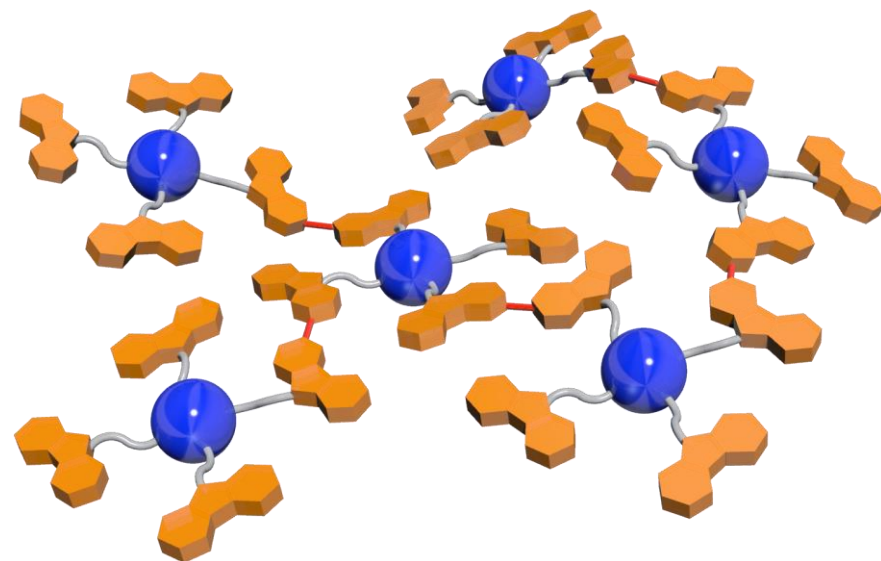
近藤(科学大)

正岡(阪大)

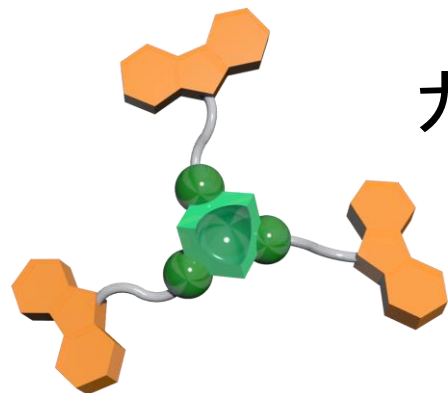
Co₄O₄錯体



カルバゾール部位
電解二量化

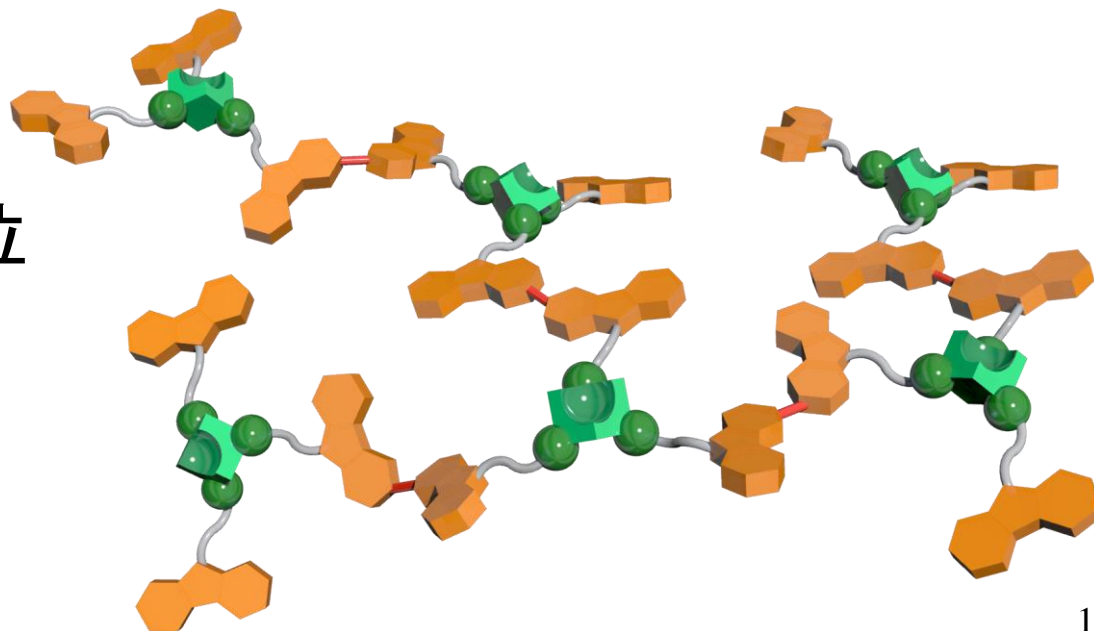


本技術



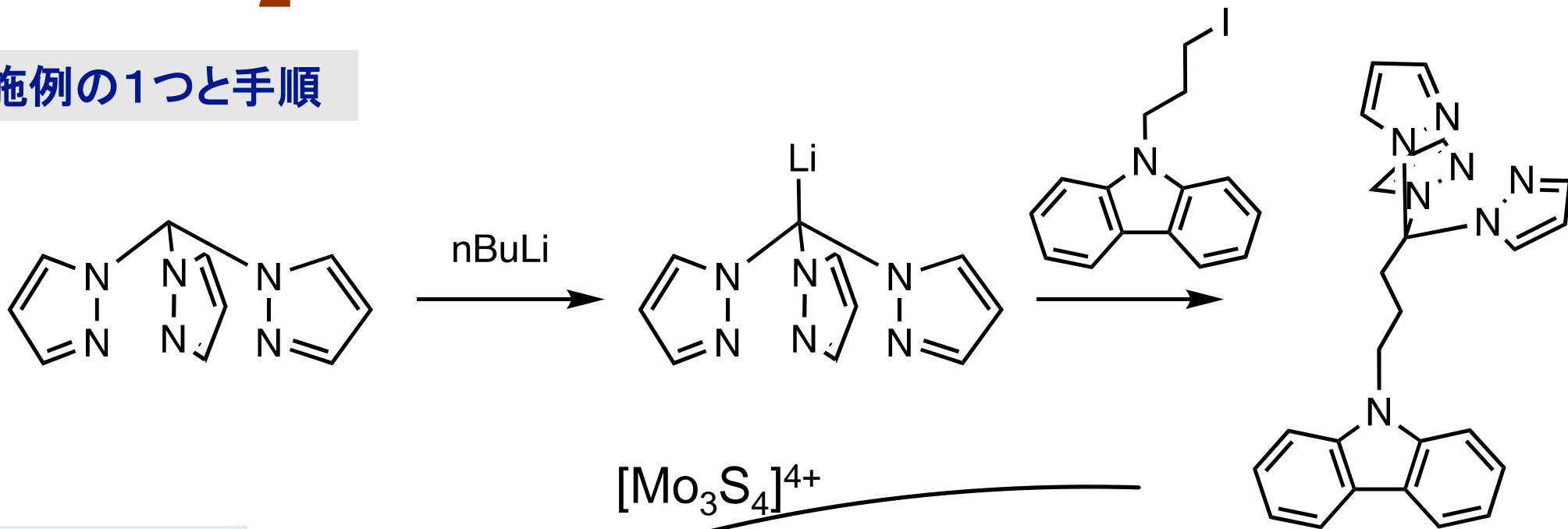
Mo₃S₄錯体

カルバゾール部位
電解二量化

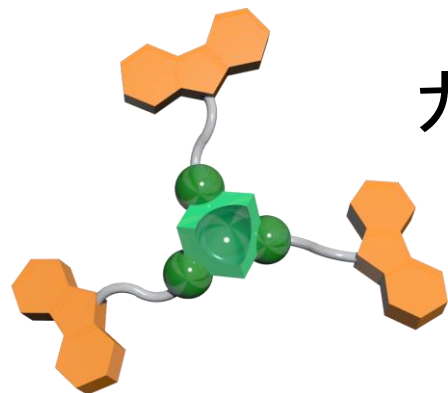


CO₂還元用触媒の電極固定化へ

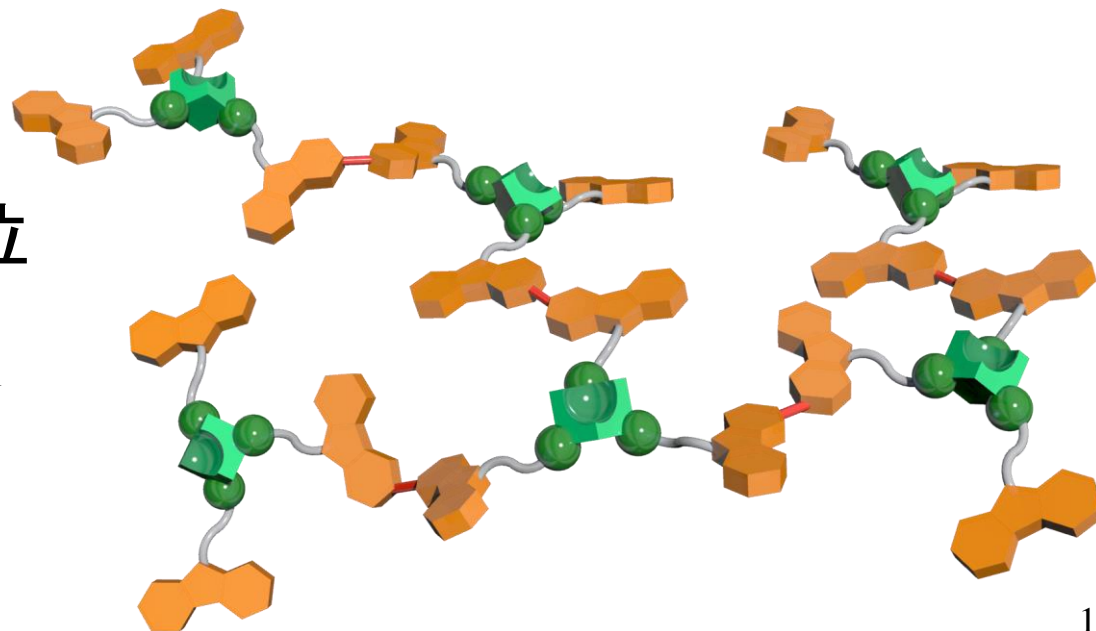
実施例の1つと手順



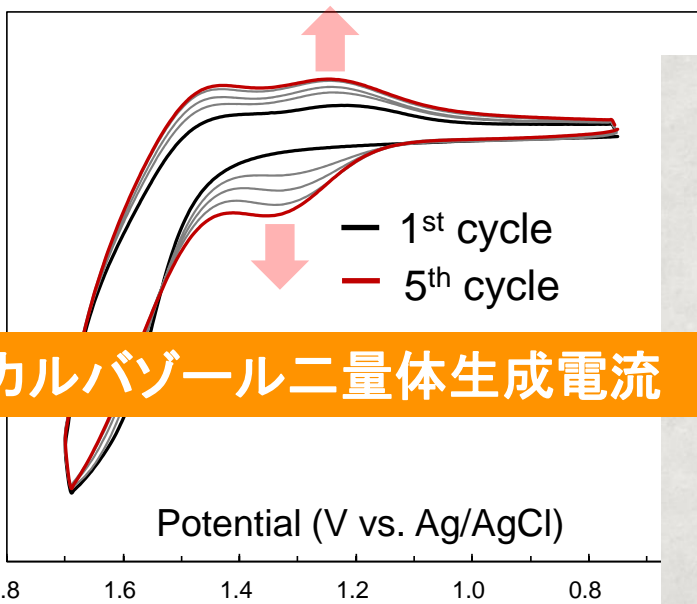
本技術



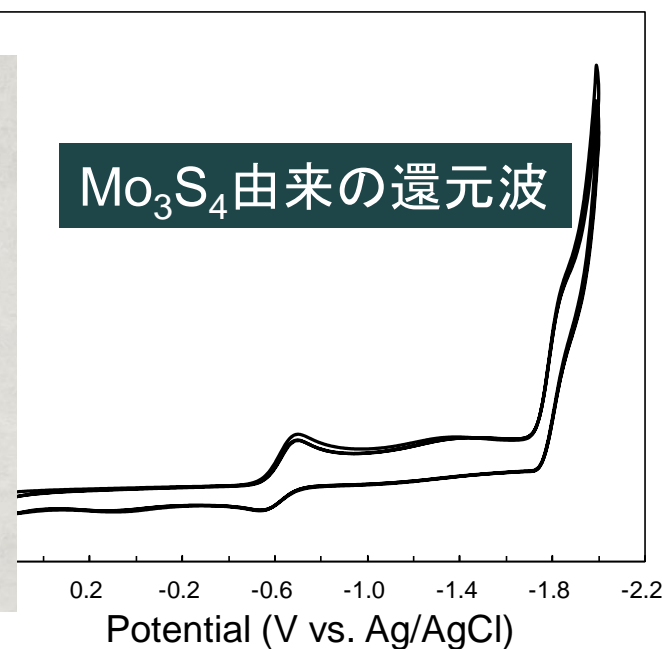
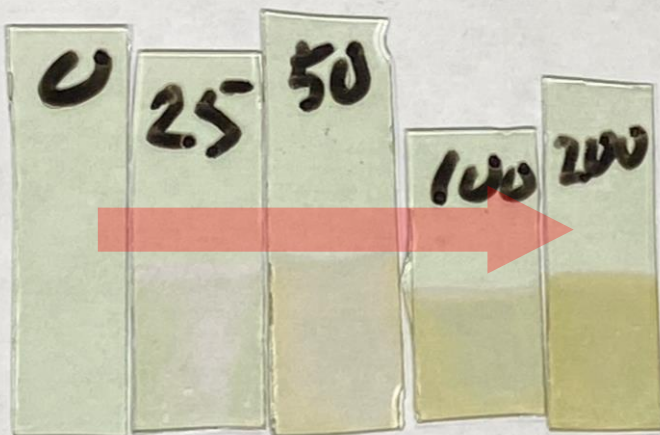
カルバゾール部位
電解二量化



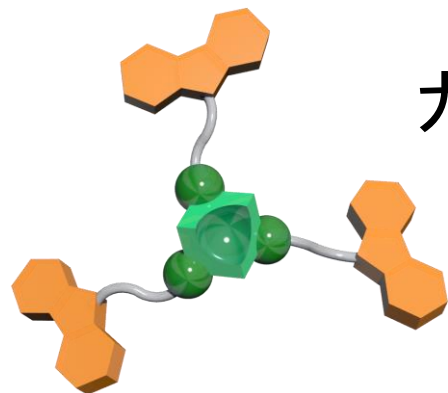
CO₂還元用触媒の電極固定化へ



電極への重合積層量を制御

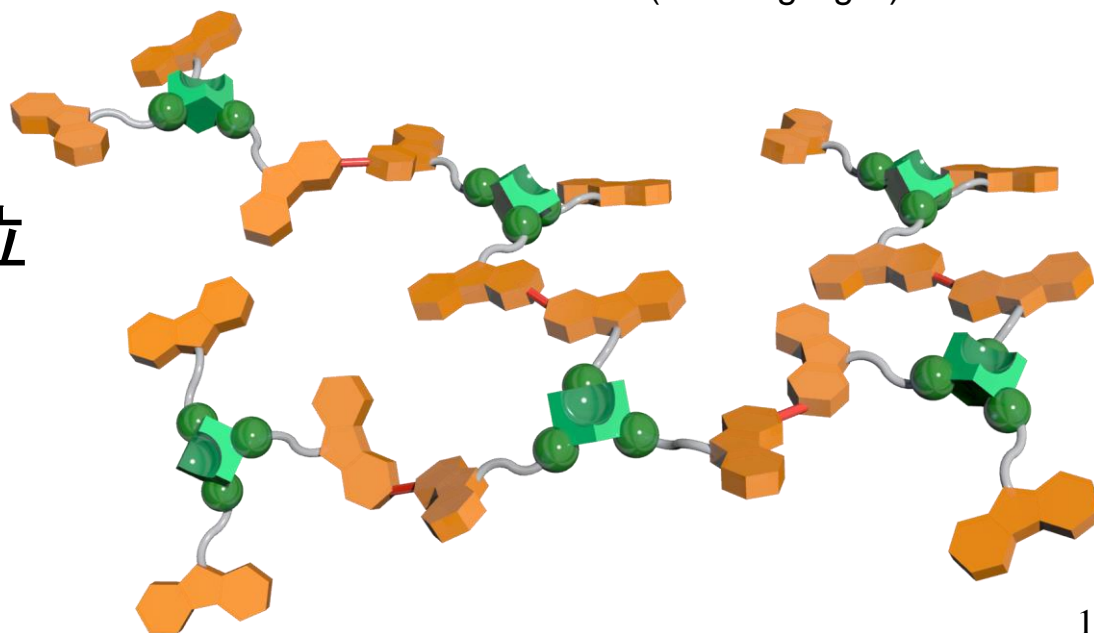


本技術



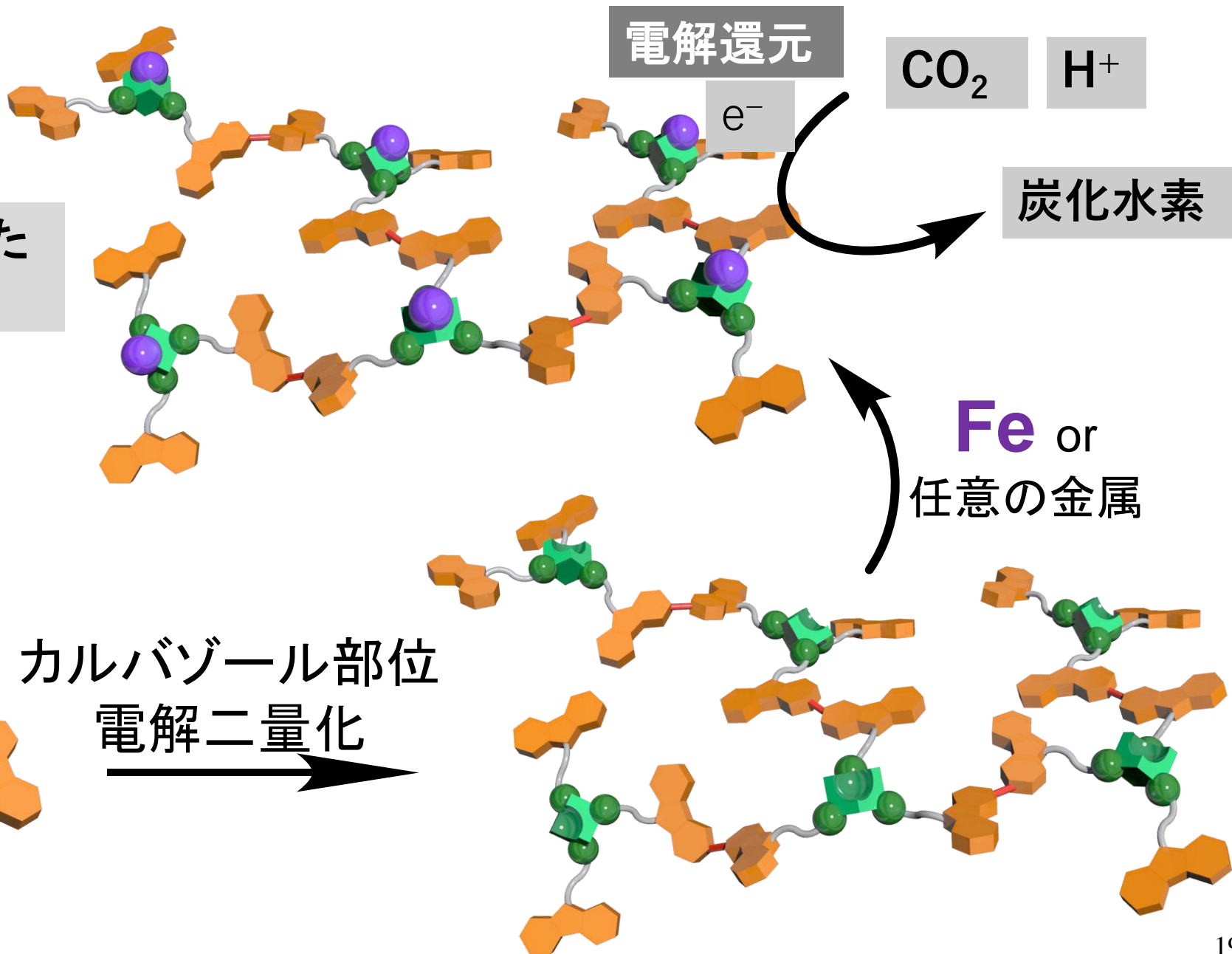
Mo₃S₄錯体

カルバゾール部位
電解二量化



CO₂還元用触媒の電極固定化へ

電極の上で重合した
CO₂還元用触媒



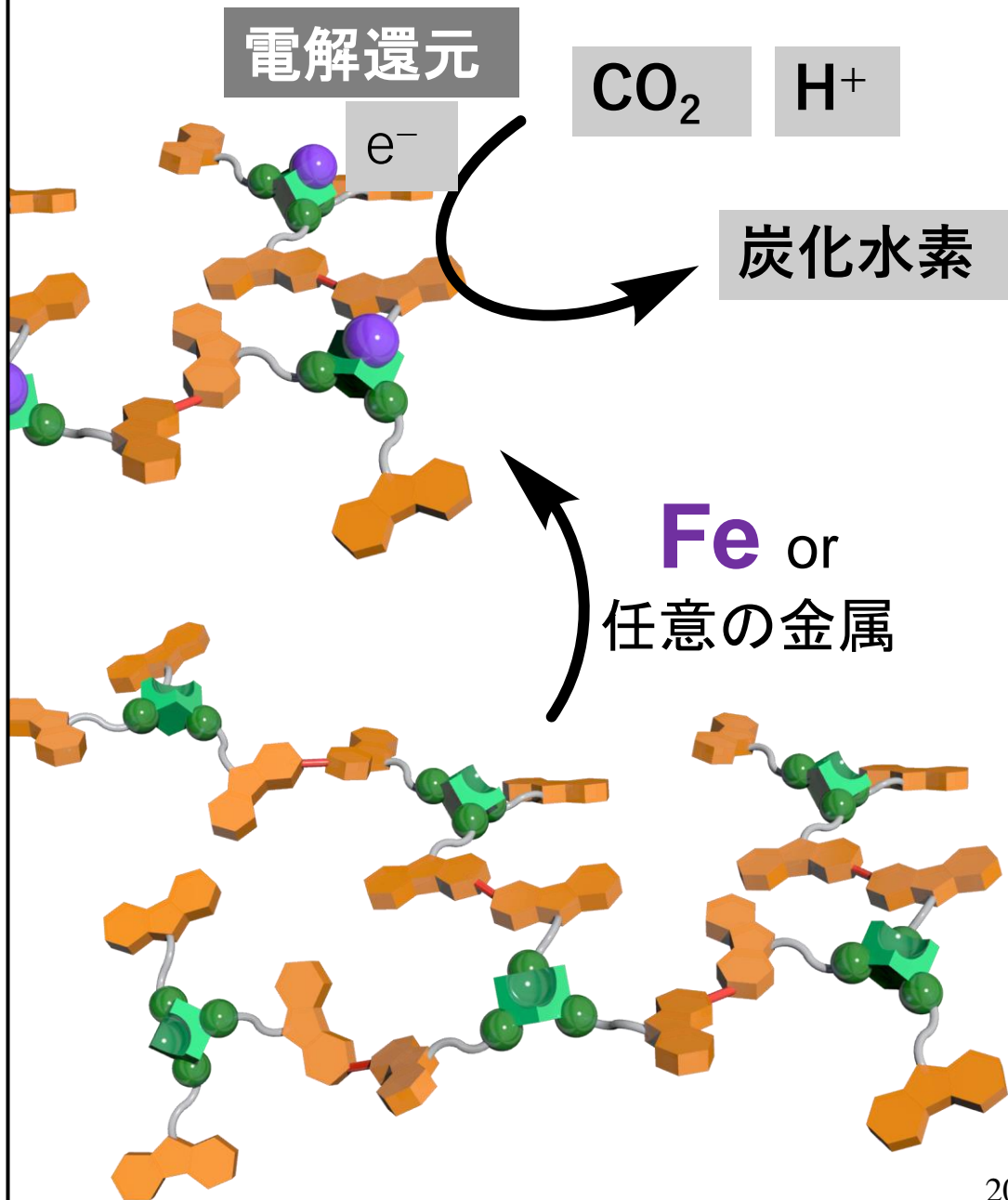
本技術

CO₂還元用触媒の電極固定化へ

整理番号:P287886 特願2024-030533 (Proof) 提出日:令和 6年 2月29日 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 P287886
【提出日】 令和 6年 2月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/90
【発明者】
【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内
【氏名】 大木 靖弘
【発明者】
【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内
【氏名】 谷藤 一樹
【発明者】
【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内
【氏名】 伊豆 仁
【発明者】
【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内
【氏名】 渡部 凜
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内
【氏名】 正岡 重行
【発明者】
【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
【氏名】 並木 (近藤) 美欧
【特許出願人】
【識別番号】 504132272
【氏名又は名称】 国立大学法人京都大学
【特許出願人】
【識別番号】 504176911
【氏名又は名称】 国立大学法人大阪大学
【代理人】
【識別番号】 100106518
【弁理士】
【氏名又は名称】 松谷 道子
【電話番号】 06-6316-1287
【ファクシミリ番号】 06-6316-2241
【選任した代理人】
【識別番号】 100145403
【弁理士】
【氏名又は名称】 山尾 憲人
【電話番号】 06-6316-1287
【ファクシミリ番号】 06-6316-2241

特願
2024-030533



新技術の特長・従来技術との比較

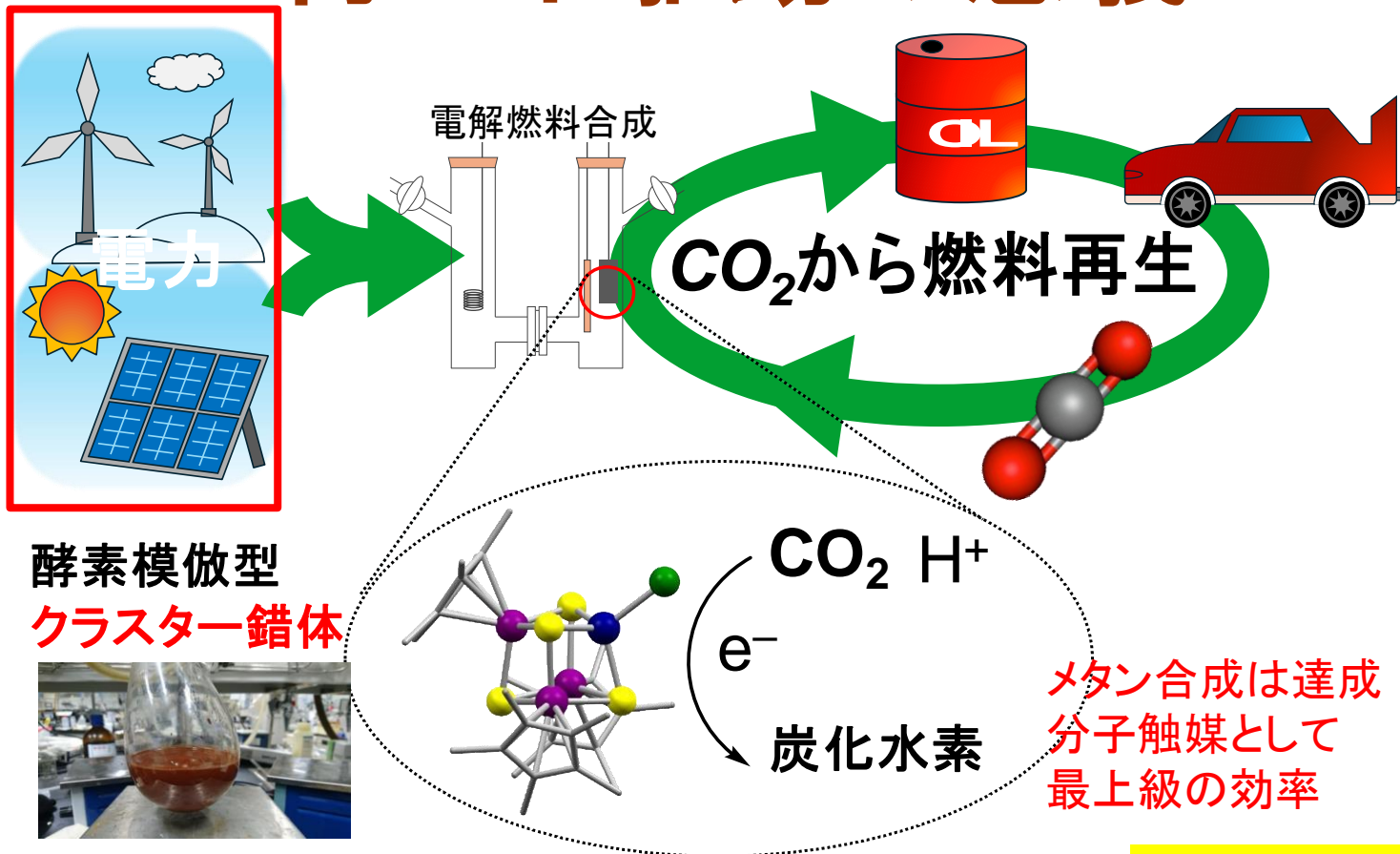
- 分子レベルの高い設計性で触媒を構築できる。
- 中性条件（pH 7付近）で反応を実施できる。
- CO（一酸化炭素）をほとんど排出しない。

通常、CO₂から炭化水素への変換過程はCOを経由する。続くCOから炭化水素への変換はCO生成より難しいため、触媒からCOが脱離して主生成物になりやすい。

想定される用途

- 再生可能エネルギー等に由来する電気エネルギー（電力）を化学エネルギー（化学結合）の形で長期保存しつつCO₂を削減する技術へ展開できる可能性がある。
- 生成物の炭素鎖を伸長して液体燃料にできれば、既存の化学工業インフラやサプライチェーンを流用できる。

再エネ駆動の意義



朝日新聞デジタル, 2024.2.10

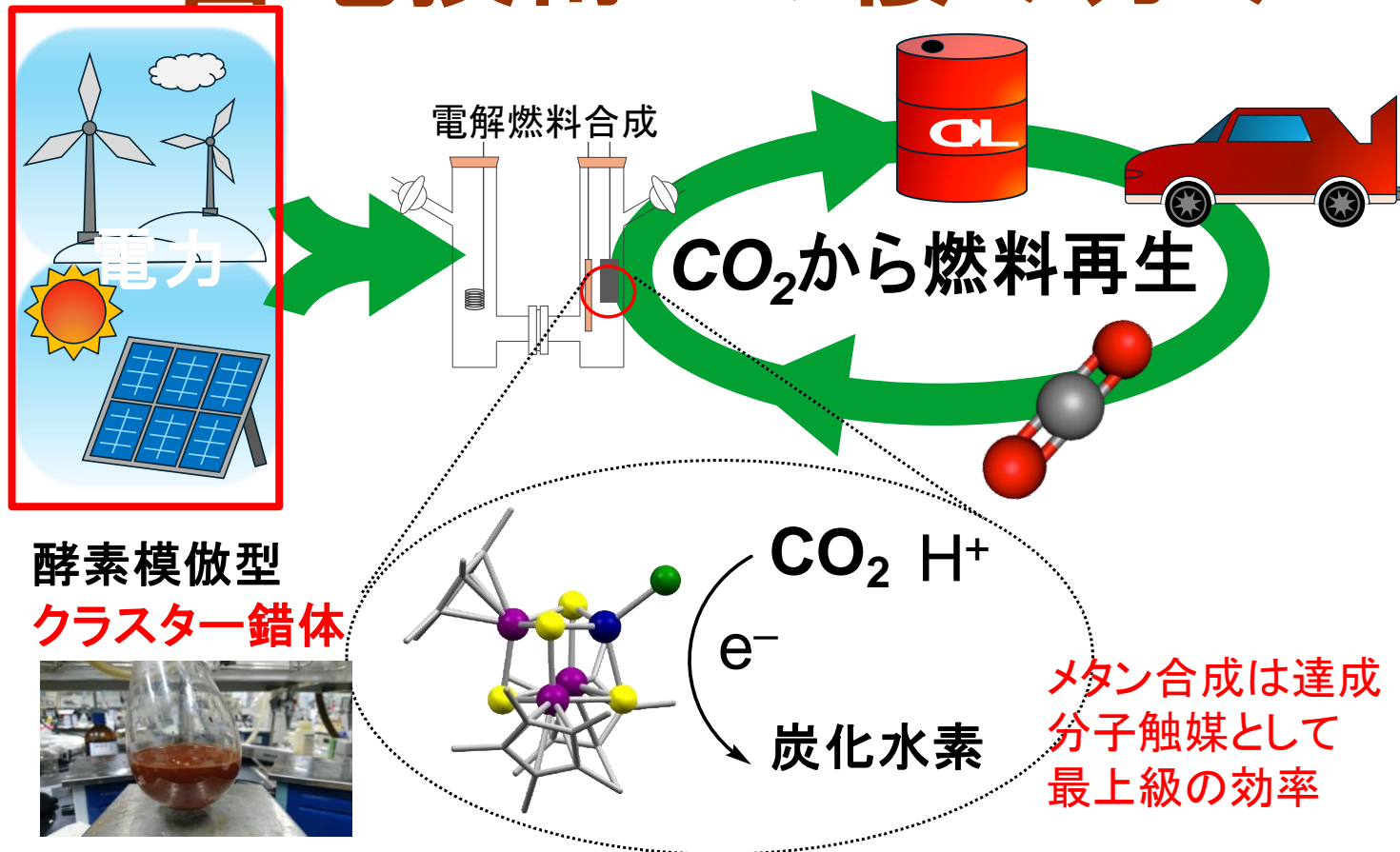
「捨てた」再エネ電気、45万世帯分 出力制御急増で
→ 19.2億kWh (沖縄電力、東京電力を除く大手電力8社)

東京新聞web, 2024.4.22

年間58万世帯分の電気が無駄になる？ 再生可能エネルギー普及を妨げる
「出力制御」が増えている → 24.2億kWh (東京電力を除く大手電力9社)

もったいない

蓄電技術との棲み分け



蓄電池・二次電池

Days - Week

「電力貯蔵法」
の観点では？

タイムスケールが
異なり「両方必要」

燃料再生

Months - Years

実用化に向けた課題

- 現在、CO₂の還元が可能な段階まで確認している。しかし、反応を高効率化するための触媒や条件の検討が未解決である。
- 今後、金属を修飾する配位子の影響について実験データを取得し、次いで反応条件設定を行っていく。
- 以上の課題を解決できれば、次は実用化に向けて費用対効果と実施スケールを考える必要あり。

企業への期待

- もし興味を持って頂けるなら、**人材派遣を希望。人が足りないことが一番の問題。**
- 研究開発競争が激しい分野であり、手垢のついていない技術の種は多くない。独自性に興味を持つ企業が現れることを期待したい。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : クラスタ-錯体およびその製造方法、そのクラスタ-錯体を構成ユニットとして有する高分子触媒およびその製造方法、ならびにその高分子触媒を含む電極およびその製造方法
- 出願番号 : 特願2024-030533
- 出願人 : 京都大学、大阪大学
- 発明者 : 大木 靖弘、谷藤一樹、伊豆仁、渡部凜、正岡重行、近藤美欧

お問い合わせ先

京都大学

成長戦略本部 統括事業部イノベーション領域

T E L 075-753-5296

e-mail ip-eng@saci.kyoto-u.ac.jp