

番号: A-6-1J

PJ: “ビヨンド・ゼロ”社会実現に向けたCO₂循環システムの研究開発

代表機関名: 国立大学法人九州大学 委託先: 北海道大学・熊本大学

問合せ先: 藤川茂紀・九州大学 カーボンニュートラルエネルギー国際研究所

E-mail: fujikawa.shigenori.137@m.kyushu-u.ac.jp



ユビキタスCarbon Capture and Utilization (CCU)によるビヨンドゼロ社会を目指して

■ 圧倒的な透過量を誇る世界最高性能のCO₂分離膜

●九州大学は、髪の毛直径の2500分の1ほどの薄さしかない分離膜を開発

●従来の20倍以上という圧倒的なCO₂透過性を持つ、世界最高透過度のCO₂分離膜



CO₂分離ナノ膜

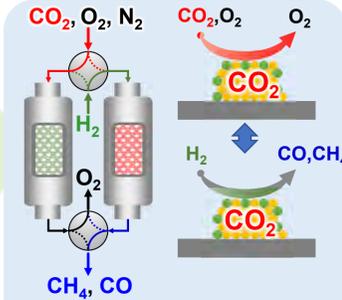
■ CO₂を変換する触媒技術と小型変換装置

●CO₂を有用物質に高効率変換するナノ触媒と電気化学変換システム

●O₂除去とCO₂変換を同時に実現した新しい熱化学触媒とプロセス



電気化学変換

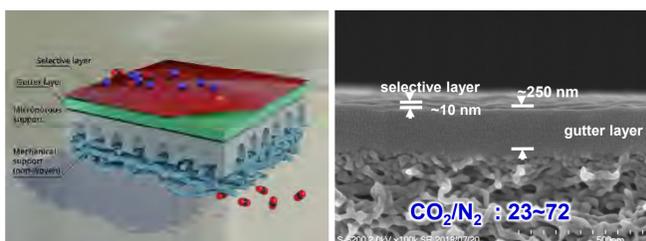


熱化学変換

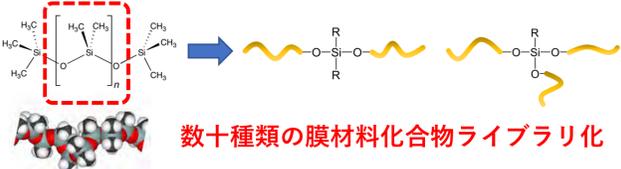
本プロジェクトの開発目標

小型・スケーラブル・分散配置可能なDirect Air Capture-Utilization (DAC-U)システム

分離膜のCO₂選択性向上



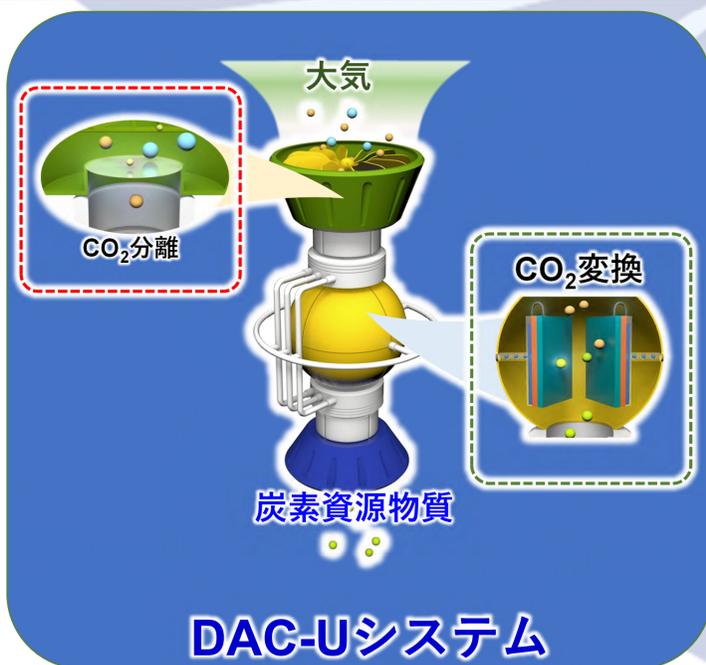
分離膜材料の高度化



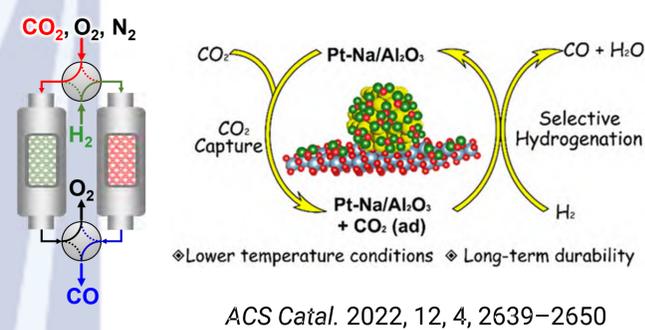
分離ナノ膜の大面积・モジュール化



システム化



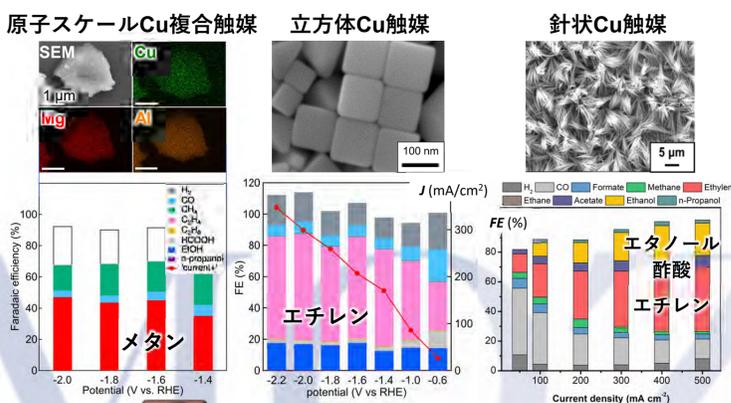
CO₂吸蔵と熱化学的連続変換



ACS Catal. 2022, 12, 4, 2639-2650

北海道大学 触媒科学研究所 清水研一 (教授)

電気化学的CO₂変換用のナノ触媒



九州大学 先端物質化学研究所 山内美穂 (教授)

高性能電気化学セルの開発

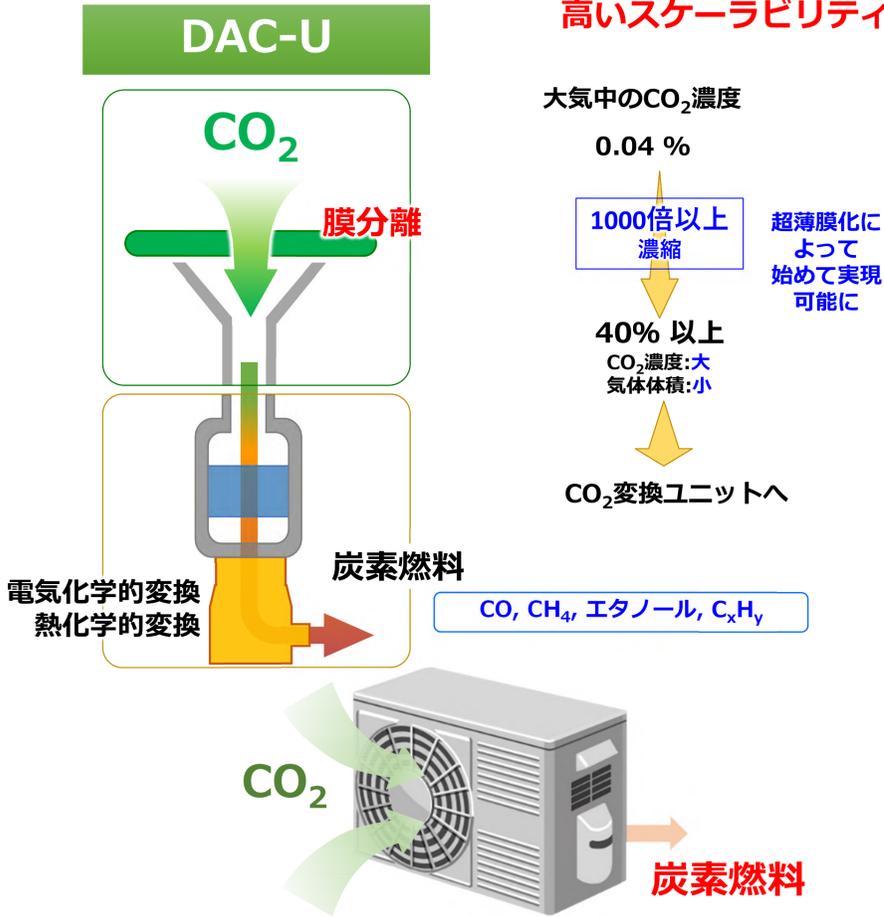


Univ. Illinois at Urbana Champaign KENIS Paul (Professor)



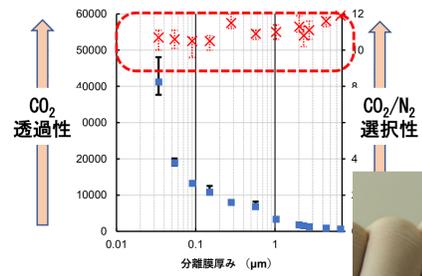
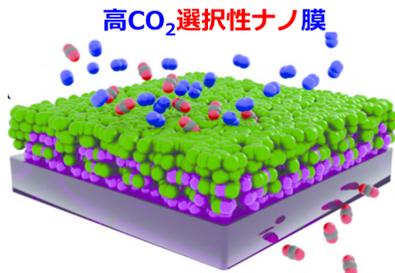
DAC-Uシステムが分散配置された炭素資源循環社会

高いスケラビリティ性を持ち、分散配置可能なCO2回収のための膜分離技術の実現



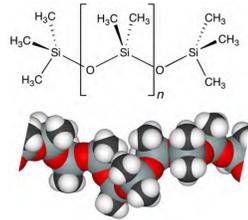
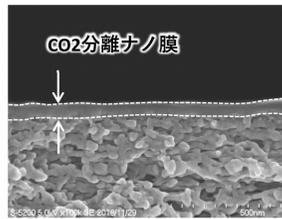
圧倒的に高いCO₂透過量を持つ、独自開発の革新的な分離ナノ膜によって、これまで不可能と思われてきた、膜分離による大気からのCO₂の回収を実現する。

大気CO₂の回収から炭素燃料製造までを連続・一貫して行う「Direct Air Capture and Utilization (DAC-U)システム」の中で膜分離ユニットの開発を担当している。



Fujikawa, et al., Chem. Lett. 2019, 48, 11, 1351-1354

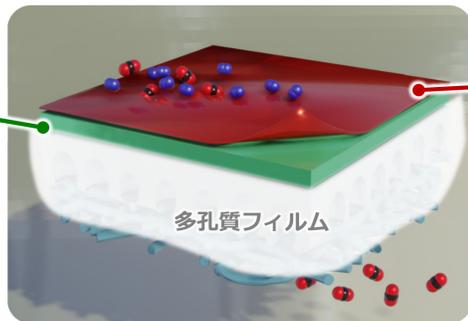
高CO₂透過性支持ナノ膜



透過性の高い支持ナノ膜 × CO₂選択性の高い選択ナノ膜

高CO₂透過能力を有する分離ナノ膜の開発

- 支持ナノ層
- 厚み:100 nm以下
 - 自立性を持つこと
 - 密度が低い
 - 表面改質



2024年度末(中間目標)目標性能値

- CO₂/N₂: 30程度
- CO₂/O₂: 10程度
- CO₂透過性: 5,000 GPU

① 選択層設計: “選択性向上”

- ・分子厚みのCO₂選択層を作製
- CO₂親和性分子材料を系統的に探索

② 支持層材料設計: “透過性向上”

- ・CO₂透過性シリコン支持層の低密度化
- 高分子架橋構造制御等による低密度化

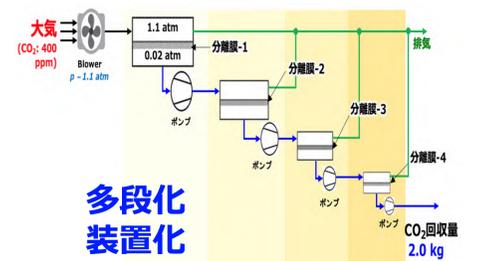
③ 選択層と支持層の接合制御: “各層の一体化”

- シリコン材料設計による支持層表面の改質

④ ガス分子と分離膜表面の相互作用

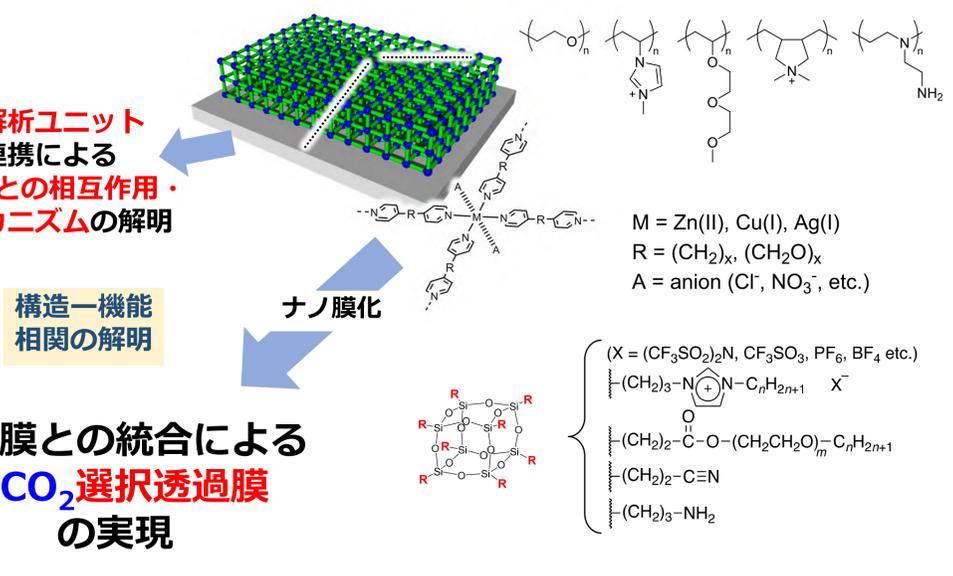
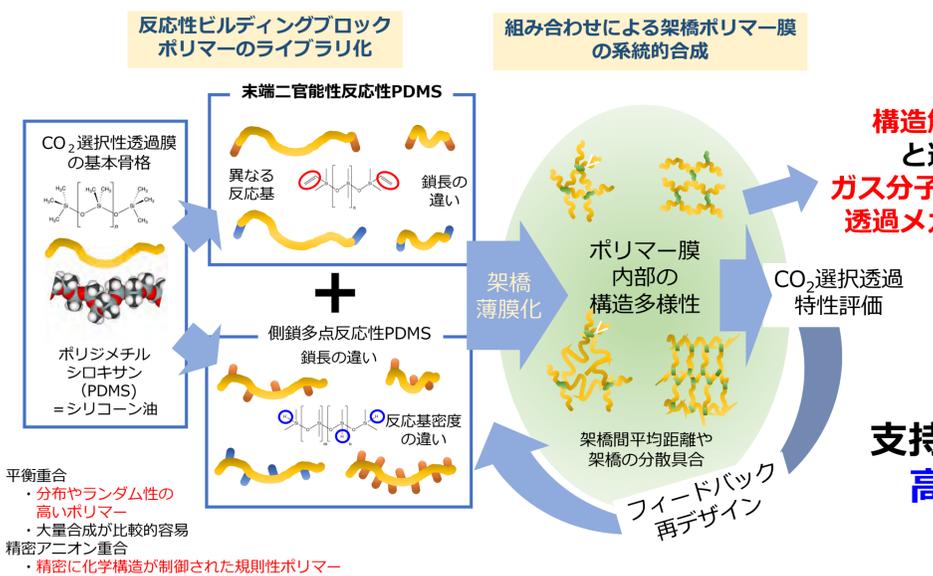
- 分離膜材料設計へのフィードバック

⑤ 分離ナノ膜の大面積化・“システム構築”



高CO₂透過性支持膜のためのシリコンポリマー材料の開発

高CO₂選択性ナノ膜のための極性ポリマー材料の開発



緒言

二元機能触媒を用いた
CO₂吸蔵・還元

- ✓ CO₂の分離・精製を必要としない
- ✓ O₂共存条件でもCO₂還元が可能

CH₄ 生成

(Ru-Ca, Ru-Na, Ni-Na, etc.)

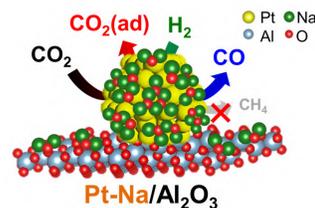
R. J. Farrauto et al. *Chem. Eng. J.*, 2019, 375, 121953.
J. R. González-Velasco et al. *Appl. Catal. B*, 2019 256, 117845
K. Kuramoto et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9, 3452.

CO生成に有効な触媒は少ない

A. Urakawa et al. *J. CO₂ Util.*, 2016, 14, 106.
J. C. Kim et al. *Sustain. Energy Fuels*, 2020, 4, 5543.

本研究

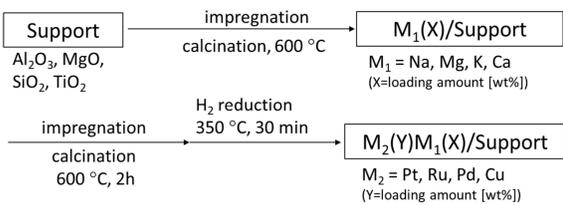
- CO生成に有効な新規二元機能触媒を開発した。
- 開発した触媒はこれまでの系より低温で機能する (350 °C)。
- 塩基性成分が選択性に与える影響について詳細に調査した。
- 膜分離型Direct air capture (DAC) と組み合わせて大気中の希薄CO₂の連続的吸蔵・還元プロセスを開発、実施した。



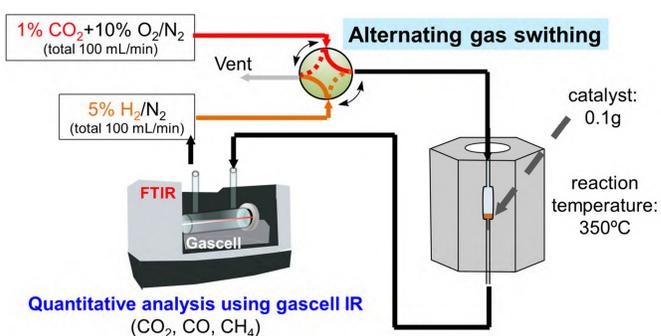
L. Li, S. Miyazaki (co-first author), Z. Maeno, K. Shimizu et al., *ACS Catal.*, 2022, 12, 2639

実験方法

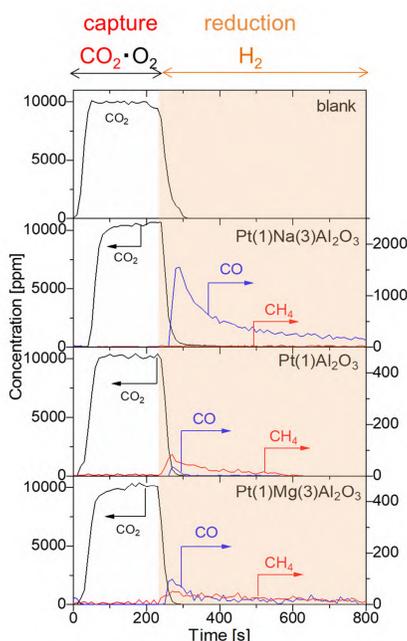
触媒調製: 逐次含浸法



CO₂ 吸蔵・還元 (after H₂ pretreatment, 350°C)



触媒スクリーニング

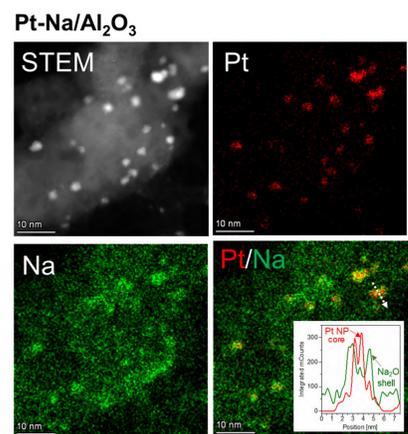


| Catalyst | Max CO [ppm] | CO [mmol/g] | CO Sel. [%] | Abs. CO ₂ [mmol/g] | Conv. abs. CO ₂ [%] |
|---|--------------|--------------|-------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Pt(1)/Al ₂ O ₃ | 37 | 0.001 | 11.1 | 0.08 | 9 |
| Pt(1)Na(3)/Al₂O₃ | 1559 | 0.158 | 93.2 | 0.19 | 89 |
| Pt(1)K(6)/Al ₂ O ₃ | 57 | 0.007 | 31.1 | 0.12 | 19 |
| Pt(1)Mg(3)/Al ₂ O ₃ | 98 | 0.013 | 50.8 | 0.12 | 22 |
| Pt(1)Ca(6)/Al ₂ O ₃ | 310 | 0.041 | 84.1 | 1.07 | 5 |
| Pd(1)Na(3)/Al ₂ O ₃ | 100 | 0.006 | 31.3 | 0.16 | 11 |
| Ru(1)Na(3)/Al ₂ O ₃ | 39 | 0.006 | 17.4 | 0.61 | 6 |
| Cu(1)Na(3)/Al ₂ O ₃ | 20 | 0.003 | 50.2 | 0.13 | 8 |
| Pt(1)Na(3)/MgO | 351 | 0.061 | 82.4 | 0.13 | 57 |
| Pt(1)Na(3)/SiO ₂ | 64 | 0.006 | 47.5 | 0.32 | 4 |
| Pt(1)Na(3)/TiO ₂ | 303 | 0.029 | 61.2 | 0.39 | 12 |

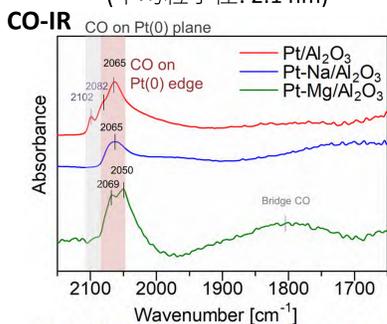
Pt-Na/Al₂O₃ が最も高いCO 選択性、CO 生成量、吸蔵CO₂の転化率を示した。

触媒構造

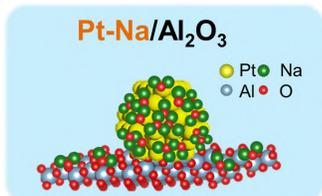
STEM&EDX



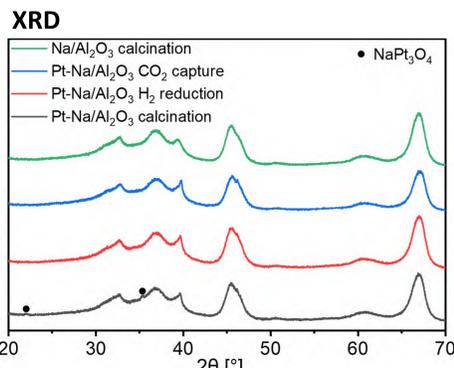
Na 種がPtナノ粒子近傍に存在 (平均粒子径: 2.1 nm)



Na種が部分的にPtナノ粒子を覆っている



Na種がPtナノ粒子を覆った構造 (core shell like catalyst)



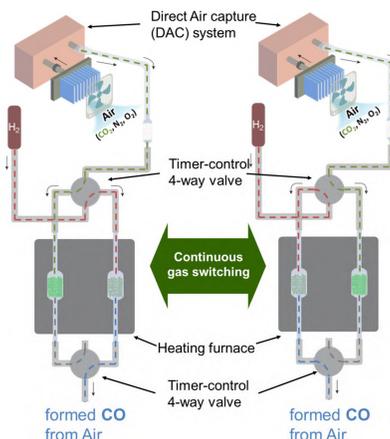
Na-Pt複合酸化物が存在

反応機構



1. Ptナノ粒子近傍のNa種に炭酸塩CO₃²⁻としてCO₂が吸着
2. 吸着CO₂がH₂により速やかに還元
3. 生成COのPtナノ粒子への吸着がNa種で覆われているため抑制される → COからCH₄への逐次水素化が抑制されるためCO選択性が発現

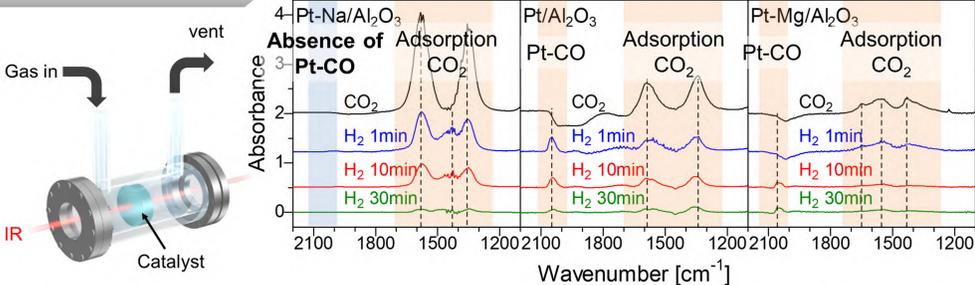
一気通貫システムの実証



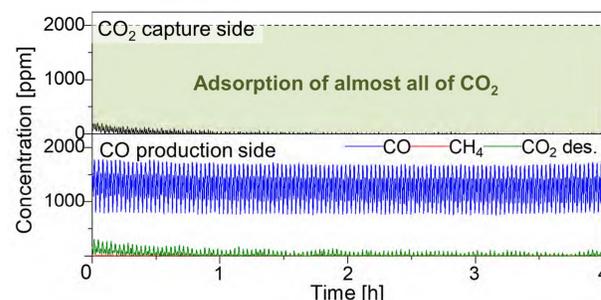
大気中の希薄CO₂の連続的吸蔵・還元、選択的CO生成

- 条件
- 触媒量: 2 g
 - 温度: 300°C
 - DACで生成する学sの組成: CO₂/1500 ~ 2500 ppm O₂/20% (80~120 mL/min)
 - 還元剤: H₂/100% (100 mL/min)
 - バルブ切替頻度: 1分

中間体観察



生成COのPt表面への吸着が抑制されている



- ✓ 大気中希薄CO₂の水素化、選択的CO生成に成功。
- ✓ 開発した触媒は高い耐久性を示した (100h)。