

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：18001

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13759

研究課題名(和文) 二酸化炭素の資源化を目指した海水中での触媒反応

研究課題名(英文) Catalytic conversion of carbon dioxide in seawater

研究代表者

高良 聡 (TAKARA, Satoshi)

琉球大学・理学部・准教授

研究者番号：40324850

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液中でのCaCO₃生成反応を試みるため、二酸化炭素の水和反応を触媒する炭酸脱水酵素モデル錯体を添加したことによる影響を検討評価した。生物によるCaCO₃生成と人工合成によるCaCO₃生成に分けて実験を行った。前者では、サンゴの石灰化(CaCO₃生成)を促進させることを目的に、海水中でも触媒作用を示すモデル錯体を合成し、サンゴの成長に対する触媒効果を評価した。後者は、モデル錯体を用いてCaCO₃の結晶形をコントロールすることを目指し、錯体の添加が結晶形に及ぼす影響を検討した。また、CAモデル錯体共存下での、水溶性ルテニウム触媒を用いたCO₂の水素化を検討した。

研究成果の概要(英文)：The processes of organisms to produce inorganic minerals is called "biomineralization". In invertebrates, CaCO₃ typified by shells and coral skeletons can be mentioned, its role is quite varied, and organisms are making functional materials according to purposes. In the former, the [Zn¹²aneN₃]Cl (1Cl) model complex which catalyzes even in sea water is synthesized to promote the calcification of calcium (CaCO₃ formation), and the catalytic effect on coral growth was evaluated. The latter aimed to control the crystal form of CaCO₃ using the model complexes, and examined the influence of the addition of the complexes on the crystal form. CaCO₃ is used as a material for various synthetic products, and its use is selectively used depending on the crystal form, so it is an important research topic to control the crystal form. The effect of the CA model complex 1Cl on hydrogenation of CO₂ catalyzed by water-soluble Ru(II) complexes was examined.

研究分野：無機化学

キーワード：炭酸脱水酵素 二酸化炭素 サンゴ 炭酸カルシウム 水素化触媒 海水

1. 研究開始当初の背景

2. 研究の目的

本研究では、二酸化炭素を海水中へ固定して有用化合物へと変換する触媒プロセスの構築を目指す。具体的には、炭酸脱水酵素 (Carbonic Anhydrase, 以下 CA と略す) の合成モデル錯体を用いて二酸化炭素を速やかに海水中に取り込み、水和して得られた炭酸水素イオンを水素化触媒によりギ酸、ホルムアルデヒド、メタノールへと変換する。また、二酸化炭素固定化の一つとしてサンゴ骨格に着目し、炭酸脱水酵素が及ぼすサンゴ骨格形成への影響を解明する。

海水は地球上で最も豊富かつ入手が容易な資源の一つであり、海水を利用する触媒反応の開発は、温室効果ガス排出削減、持続可能社会の実現および工業化の観点からも、今後推進すべき研究テーマの一つとして位置づける必要がある。

3. 研究の方法

(1)生物(サンゴ)による CaCO₃ 生成: *in vivo*

本研究では、サンゴの石灰化及び光合成を促進することを目的に、海水中でも触媒作用を示す木村らの CA の合成モデル錯体 [Zn[12]aneN₃]Cl

(1Cl) を合成し、サンゴの成長に対する触媒効果の評価した。

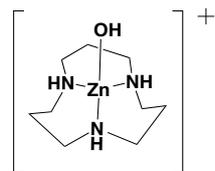


Fig. 1 1⁺の分子構造

サンゴは光合成あるいは石灰化により炭酸固定を行っている。光合成では $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ という式が成り立ち、石灰化においては $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ にまとめられる。石灰化と光合成に共通して必要なものは炭酸物質である。したがって、炭酸脱水酵素のモデル錯体を利用し炭酸物質である HCO_3^- 濃度を増やすことは炭素固定の促進につながると考える。

(2)人工合成による CaCO₃ 生成: *in vitro*

本研究では、炭酸脱水酵素モデル錯体を用いて気相中の二酸化炭素を水中に取り込み、CaCO₃の結晶系をコントロールすることを目指した。また、一般的にはバブリング法と並んで沈殿法が利用されているため、錯体の添加が結晶系に及ぼす影響を検討した。

CaCO₃は様々な合成品の原料として使われており、結晶形によりその用途が使い分けられている。たとえば、立方体状のカルサイト系 CaCO₃は比表面積が大きいいためゴム、プラスチックの補強効果を高めるために使われている。アラゴナイト系針状 CaCO₃はプラスチックの補強用として用いられている。バテライト系球状 CaCO₃は企業での生産化には至っていない。このように、バテライトは不安定なため、効率的にバテライトを生成することは重要な研究課題であるといえる。

(3) CA モデル錯体と炭酸水素イオン還元触媒を共存させたタンデム触媒系の構築

CO₂の水和反応を触媒する Zn 錯体 1Cl と HCO₃⁻の水素化反応を触媒する Ru 錯体を一つの系に共存させることで、HCO₃⁻が速やかに生成し、CO₂の水素化反応の効率化が実現できると考える。本研究では、水溶性の Ru 錯体と CA 機能モデル Zn 錯体を一つの系に共存させたタンデム触媒系により、比較的低压な条件における CO₂の水素化反応を検討した。

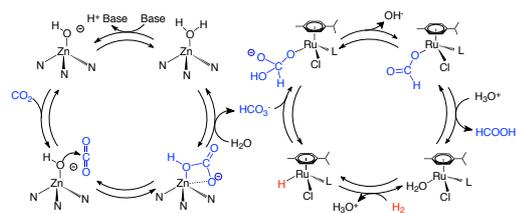


Fig.2 CO₂の水素化反応の予想サイクル

4. 研究成果

(1)生物（サンゴ）による CaCO_3 生成

横軸はサンプル名で、縦軸は、錯体添加前に対する添加後の炭素代謝量（増加率）であり、つまり 100%を超えていると添加前よりも石灰量および光合成量が増加していることになる。サンプル 2 は、錯体添加前の石灰化速度がマイナスの値であったため、結果として省いた。また、暗条件下での結果も値がマイナスにであったため、上記の式は使えなかった。

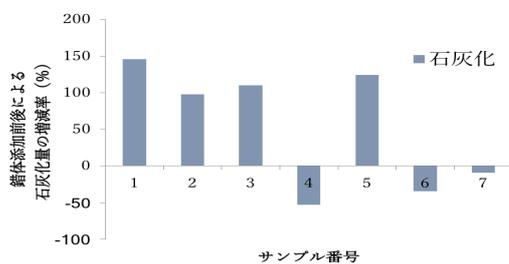


Figure 3. 明条件における錯体添加前後による石灰化量の増減率 (%)

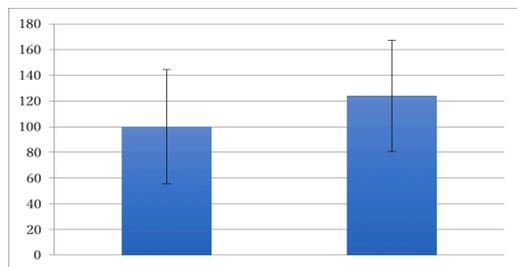


Figure 4. 明条件における石灰化量の標準偏差 (左: 錯体添加前、右: 錯体添加後)

まず、明条件下においては、2 番のサンプルを除いて 7 サンプル中 4 サンプルは石灰化量が 2 倍近くになった。残りの 3 サンプルにおいては、石灰化量は増えなかったものの著しく減少している様子もなかった。したがって、これらの結果より、錯体 1 を添加した Zn 濃度 0.01 ppm における海水での石灰化の優位性はあると思われる。要因としては、添加した錯体 1 が触媒 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$) として機能したこと

による炭酸水素イオンの増加に伴う炭酸カルシウムの生成 ($\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$) 速度 (石灰化速度) が上がったからだと考える。一方、光合成に関しては、光合成量が著しく増加しているものは 2 サンプルしかなく、残りは減少しているか変化していないサンプルが多かった。このことから、錯体 1 が機能したことにより、サンゴ周辺の $\text{CO}_2(\text{g})$ の濃度が変化し、 CO_2 を補足する RubisCO の光呼吸のバランスが崩れたであろうと推測される。RubisCO はもともと 5 回に 1 回は O_2 を補足し光呼吸をしており、 $\text{CO}_2(\text{g})$ の濃度がわずかに変化しただけでも RubisCO に与える影響は大きく、バランスを崩しやすい酵素であることが知られている。それゆえ、光合成量が増加する傾向があまり見えなかったのだと考える。

次に、明条件と比較して暗条件下での結果は石灰化量および光合成量が著しく低下したという明らかな違いから、サンゴの石灰化および光合成に最も重要なファクターは光であることが示唆された。この結果は、光促進石灰化の例と一致している。光促進石灰化とは、サンゴは動物であるが光を浴びるとよく成長することが知られており、その作用のことをいう。サンゴに共生する褐虫藻の光合成が石灰化に必要なエネルギーの供給と水素イオンの除去を行っていることによる。また、炭酸脱水酵素 (CA) は石灰化と密接に関わっていることも分かる。今回の結果では、暗条件下においては錯体を添加しようが添加しまいが、光のファクターが最も重要であったために、のように石灰化量および石灰化量が著しく低下してしまったと考えられる。

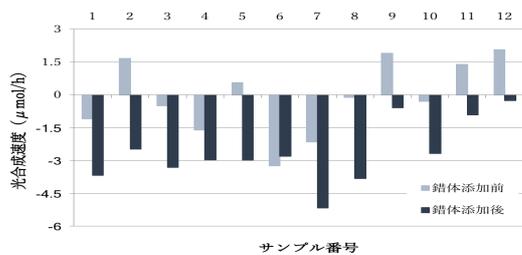


Figure 5. 暗条件下での錯体添加前後における光合成速度の変化

また、サンゴの培養実験において、錯体ではなく無機塩である $ZnCl_2$ を添加すると石灰化促進どころかサンゴが白化してしまったという結果が得られている。このことから、無機塩ではなく環状配位子を有した亜鉛錯体にすることは意味のあることだといえるであろう。

(2)人工合成による $CaCO_3$ 生成

① $CaCl_2-Na_2CO_3$ 法

まず、無添加では一般的である立方形のカルサイトが得られた。 $ZnCl_2$ および錯体 1 を含む種々の Zn 錯体を出発物質に対して 1/200 の割合（中濃度）で添加すると、立方形のカルサイト、球状のバテライトが観察された。ここで、錯体 1 および $ZnCl_2$ の添加濃度を下げる（1/1000）と立方形のカルサイトと球状のバテライトの割合が変化し、中濃度と比較するとバテライトの割合が増えた。また、添加濃度を上げる（1/25）と珍しい球状のカルサイトののみが観察された（Figure 6-8）。

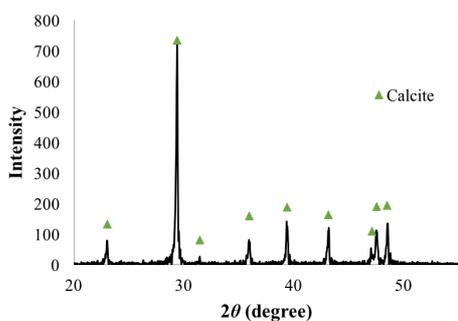


Figure 6. 錯体 1 添加下（高濃度）の反応で得られた白色粉末の XRD

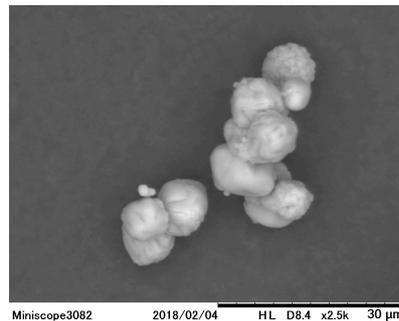


Figure 7. 錯体 1 添加下（高濃度）の反応で得られた白色粉末の SEM（2500 倍）

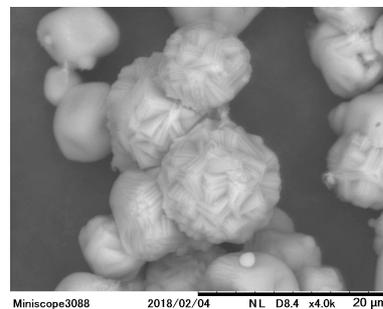


Figure 8. 錯体 1 添加下（高濃度）の反応で得られた白色粉末の SEM（4000 倍）

これらの結果より、触媒の効果は結晶形の制御と $CaCO_3$ （カルサイト）の生成促進が考えられるが、バテライトは生成速度が遅い条件下においてのみ生成可能であると考える。無添加である触媒が非存在下では、結晶制御が出来ず安定なカルサイト（立方形）のみが得られる。触媒濃度が低いときは、生成速度が遅くなりバテライト（球状）の生成割合が高くなるが、単一なバテライトではなくカルサイト（立方形）との共存である。濃度が中程度の場合は、どちらの寄与も効いてくるため、カルサイト（立方形）およびバテライト（球状）の共存であるが、濃度が低い場合と比較してバテライトの割合は低い。触媒濃度が高い場合は、結晶系制御よりも $CaCO_3$ 生成への寄与が大きいため、バテライトは生成されず安定

なカルサイトのみが得られる。しかしここで注目すべきは、立方形のカルサイトではなく球状のカルサイトが得られることだ。この理由に関しては、現在検討中である。

触媒は結晶形の制御（バテライト）も可能だが、濃度が高すぎると CaCO_3 の生成速度の影響を大きく受け、カルサイトのみが生成する。したがって、バテライトの生成には CaCO_3 の生成速度を遅くすることが重要であると考えられる。

②バブリング法

添加する種類に関わらず、生成されたのはカルサイトのみであった。形状は SEM では判断出来なかった。SEM で形状が観察されなかったことを考慮すると、粒子が細かすぎることが予想されるので、バブリングの速さが速かった可能性がある。もしかしたら、 CO_2 ガスの流速をさらに制御して最適化すると、形状が SEM で観察されうるかもしれない。今回の実験条件下では、形状の違いや結晶系の違いは見られなかったが、実験条件を変更することで結晶系を制御できる可能性はあると考えている。

(3)水溶性ルテニウム錯体と CA モデル錯体を用いたタンデム触媒系によるギ酸の生成

比較的温和な条件において、海水中、水溶性ルテニウム錯体によるギ酸の生成には成功した (CO_2/H_2 圧力 : 0.2/0.4 MPa、TON=14)。しかしながら、CA モデル錯体 1Cl による向上は観られず、今後の検討が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cc.u-ryukyu.ac.jp/~stakara/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高良 聡 (TAKARA, Satoshi)

琉球大学理学部理学部准教授

研究者番号 : 40324850

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし