

## S1-3

## 二酸化炭素を原料とした新規物質—材料変換プロセスの創製

### Creation of novel material-product convert process by carbon dioxide

○遠山岳史<sup>1</sup>\*Takeshi TOYAMA<sup>1</sup>

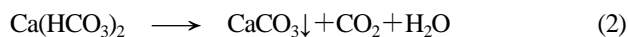
Abstract: Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emitted from fossil fuel combustion is a major contributor to global warming, and this has triggered efforts aimed at reducing CO<sub>2</sub> discharge. Silicon (Si) is positioned below carbon (C) in the periodic table, and its properties are similar to those of C; however, silicon oxide or silica (SiO<sub>2</sub>) is considered an important material in the concrete and optical fiber industries, unlike CO<sub>2</sub>. Therefore, should we say that CO<sub>2</sub> is "a material we do not know how to use" rather than "an annoying material?" Thus, We propose a method for converting carbon dioxide into more useful alternatives.

#### 1. 目的

現在、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の削減が国策として挙げられており、様々な分野の研究者が CO<sub>2</sub> の削減についての研究を行っている。しかし、我々人類の歴史は有史以来発展の積み重ねであり、自ら発展を抑制するようなサバイバリティな社会を構築することは不可能である。また、化学の目から CO<sub>2</sub> を見つめると CO<sub>2</sub> は化学的に安定であり、石油および有機物の燃焼により一旦生じた CO<sub>2</sub> はその他の化合物に変化しない最終安定物と思われる。一方、周期表に目を落としてみると炭素 (C) のすぐ下に同族のケイ素 (Si) が位置している。しかし、ケイ素の酸化物 (SiO<sub>2</sub>) は炭素の酸化物である CO<sub>2</sub> とは異なり、コンクリートを構成する主要成分でもあり、機能性ガラスとして光ファイバーに用いられるなど、日本の強い産業の基本素材として活躍している。このため、CO<sub>2</sub> もケイ酸同様に各種産業の基幹素材となりうる基盤を有している、といっても過言ではない。したがって、世の大多数の人々の認識は「CO<sub>2</sub> は削減するもの」となっているが、実際にはむしろ CO<sub>2</sub> は「工業原料として必要不可欠なもの」であり、CO<sub>2</sub> の物質—材料変換による日本独自の産業を作り出すことが必要不可欠と考えている。そこで、本報告では 1) 無機化学的手法、2) 生化学的手法、3) 有機化学的手法による、CO<sub>2</sub> を原料とした材料合成プロセスについて報告する。

#### 2. 無機化学的手法による CO<sub>2</sub> の物質—材料変換プロセス

CO<sub>2</sub> は化学的に安定であるが、水にわずかに溶解し、炭酸イオン (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 水溶液は酸性となる。この炭酸イオンは高反応性であるため、新たな材料の原料となりうる。このため、本研究では CO<sub>2</sub> を水に吹き込むだけの簡便なプロセスによる CO<sub>2</sub> からの物質—材料変換プロセスの構築を目的としている。一方、ビルの建て替え等でコンクリート廃材が多量に廃棄されている。コンクリート廃材の懸濁液に CO<sub>2</sub> を吹き込むと、(1)式に示す通り可溶性の炭酸水素カルシウム (Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) とシリカ (SiO<sub>2</sub>) および骨材に分離される。



得られた炭酸水素カルシウム水溶液は、pH、温度の制御により(2)式の反応により炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) として回収することが可能である。すなわち、コンクリート廃材中の Ca 1 モルで CO<sub>2</sub> 1 モルを固定化することが可能である。しかしながら、生成物である炭酸カルシウムは安価であるため工業化することは困難である。そこで、演者は付加価値の高い粒子を得るための方法として噴霧乾燥法に注目した。噴霧乾燥法とは物質の溶解した溶液を電気炉中に噴霧し、球状の粉体を回収する方法であり、短時間で大量に合成することが可能である。また、乾燥時の温度は 100~200℃ と比較的低温であり、工場の未利用排熱を使えばエネルギーをほとんど必要としない。さらに、得られた粒子は球状の中空粒子であり、マイクロカプセルやドラッグデリバリーシステムなどの高付加価値の用途に応用できる。そこで、本研究では噴霧乾燥法による付加価値の高い球状中空粒子の作製について検討を行った。なお、本報告では基礎的知見を得るために、コンクリート廃材ではなく試薬炭酸カルシウムを原料として用いたときの結果について報告する。

1: 日大理工・教員・応化

噴霧乾燥温度を変化させ得られた炭酸カルシウム球状中空体の外観と内部構造について走査型電子顕微鏡観察によって検討した結果を Fig.1 に示す。80℃と低温度で乾燥させたときには粒子は崩壊し、また、150℃と比較的高温度で乾燥させたときには、粒子は 5 μm 程度の大型の粒子となり、一部崩壊している粒子も多数観察された。一方、100℃で乾燥させたものでは粒径 1~3 μm 程度のきれいな球状粒子が得られ、内部が中空であることが確認できた。この 100℃という温度は工場の未利用排熱として極めて有効である。一方、この粒子を材料として利用するためにはハンドリングも考慮しなければならない。そこで、中空粒子 1 粒の圧縮強さを測定した結果を Fig.2 に示す。内部まで炭酸カルシウムが充填した中実粒子の圧縮強さは約 84 MPa と高い。しかし、中空粒子では圧縮強さは低下して約 12 MPa となった。しかし、この値は市販セッコウボードなどの圧縮強さに近い値であるため、充填剤などとして十分に使えるのではないかと考えられる。得られた球状中空粒子は軽量骨材などの用途のほかに、ドラッグデリバリーなどの担体や、化粧品用粉体、吸着剤、断熱材などに使用できるのではないかと考えられ、現在はコンクリート廃材を原料とした再資源化プロセスの検討、および NUBIC と連携を取りながら商品化について研究を行っている。

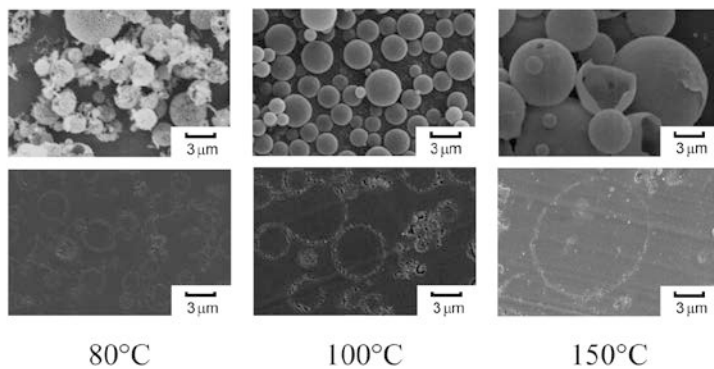


Figure 1. SEM image of the obtained particles.

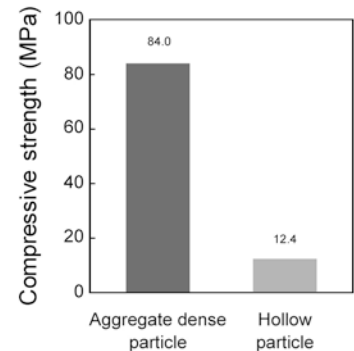


Figure 2. Compressive strength of one particle.

### 3. 生化学的手法による CO<sub>2</sub> の物質—材料変換プロセス

CO<sub>2</sub> の固定化を目指し、CO<sub>2</sub> を固定化する微生物の探索・活用に関する研究が行われている。しかし、固定化のためには多量の有機成分を含む培地が必要であり、さらに、固定化した後の微生物には工業的に付加価値はないため、微生物の死骸は最終的に腐敗し CO<sub>2</sub> として大気中に放出され、結果として系全体として考えれば CO<sub>2</sub> を固定化することはできない。したがって、微生物を利用して CO<sub>2</sub> を固定化するためには、(1) カーボンフリーの無機塩を栄養源として成長する微生物を探索・選択する、(2) 人間の工業生産活動に役立つ副産物を生成する微生物を利用する、ことが必要と考える。このような条件を満たす微生物として緑藻綱に属するクラミドモナス (*Chlamydomonas*) などが挙げられる。これは、NH<sub>4</sub>Cl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> などの無機塩を栄養源として CO<sub>2</sub> を取り込みながら繁殖する微生物である。このような微生物を用いることで、CO<sub>2</sub> を発生しない固定化プロセスが構築できる。しかし、クラミドモナスなどの緑藻綱は工業的には価値がないため、これらを餌として増殖する酢酸菌を培養することで、バイオナイロンなどの新素材として注目を浴びているバイオセルロースを生産することが可能である。このプロセスは食料生産と競合しないため、実用化できれば現行のバイオマスを置き換える産業に発展するものと期待できる (Fig.3)。

実験は、光合成ユニットとして緑藻クラミドモナスを用い、無機塩を栄養源として CO<sub>2</sub> 環境下で光合成を行い、培養を行った。培養後のクラミドモナスの組成は、炭素 51%、水素 7%、窒素 6% であり、全糖量は 14.2% であった。したがって、緑藻クラミドモナスは CO<sub>2</sub> から糖を作る光合成ユニットとして使用可能であることが明らかとなった。つぎに、緑藻クラミドモナスを硫酸により加水

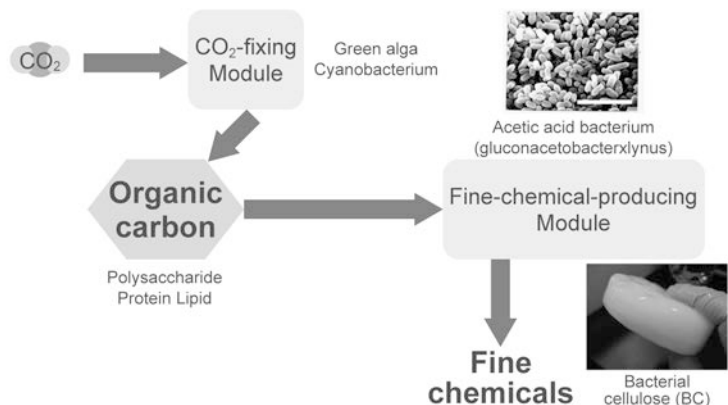


Figure 3. CO<sub>2</sub>→Bacterial cellulose (BC)

分解させ、グルコースの抽出を行った。その後、このグルコースを含む培地で酢酸菌グルコンアセトバクターを培養させることによるバイオセルロースの生産について検討を行った。その結果、硫酸添加量が増加するに伴いグルコース溶出量が増大し、それに伴いバイオセルロースが生産されることが確認された。しかし、硫酸添加量 300 mM 以上ではバイオセルロースの生産量は低下した。これは pH の低下に起因するものと考えられる。

以上の結果から、CO<sub>2</sub> と無機塩からなる光合成ユニット、付加価値の高い材料を作り出すための生産ユニットを組み合わせることにより、バイオセルロースの生産が可能であった。

#### 4. 有機化学的手法による超臨界 CO<sub>2</sub> からの物質-材料変換プロセスの創製

現在、CO<sub>2</sub> の水素化やアミンと CO<sub>2</sub> の反応によるカルボニル化やエポキシドへの CO<sub>2</sub> の付加環化などの研究が盛んに行われている。とくに、エポキシドへの CO<sub>2</sub> の環化付加による環状炭酸エステル結合は、化学的に CO<sub>2</sub> を固定化する効果的な方法である。環状炭酸エステルは、ポリカーボネートや非プロトン性極性溶媒や炭酸ジアルキル、グリコール、カルバメート類、ピリミジン類などのファインケミカルの生産における中間体としてきわめて重要である。さらに、CO<sub>2</sub> とエポキシドの高効率な環状付加反応を目的として、アルカリ金属塩、金属酸化物、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、金属ポルフィリンなどの様々な金属元素を用いた金属錯体、および多種多様なイオン液体 (ILs) を含む多くの均一触媒や不均一触媒の研究開発が行われている。そこで、本研究では CO<sub>2</sub> から機能性高分子材料創製のための基礎的知見を得るために、超臨界 CO<sub>2</sub> 中で CO<sub>2</sub> とアリルグリシジルエーテル (AGE) とを反応させ、機能性ポリカーボネートの原料となるアリルグリシジルカーボネート (AGC) の合成について検討を行った (Fig. 5)。

実験は、超臨界 CO<sub>2</sub> 条件下で機能する触媒の開発が必要不可欠であるが、演者らは高架橋度ポリマー粒子表面にイミダゾール型イオン液体 (imidazolium ILs) を固定化した特殊な触媒の開発に成功した。この触媒は他の触媒と異なり、固体粉末でカラム内に充填することができ、半流通システムで連続的に使用することが可能である。本プロジェクトにより開発した触媒を用いたときの反応率について Fig. 6 に示す。AGE から AGC への反応率は反応時間の増加に伴い上昇した。現在のところ、24 時間での反応率は 20% 程度であるが、反応条件を精査することで効率を 40% 程度まで向上させ、最終生成物である機能性のポリカーボネートの合成を目指す予定である。

#### 5. まとめ

不要と言われている CO<sub>2</sub> を原料として、1) 無機化学的手法、2) 生化学的手法、3) 有機化学的手法により、新たな機能性材料の創製を試みた。その結果、いずれの方法においても CO<sub>2</sub> から新規材料の合成が可能であった。今後は実用化を目指して反応効率の向上や、具体的な材料への変換プロセスについて検討を行う予定である。

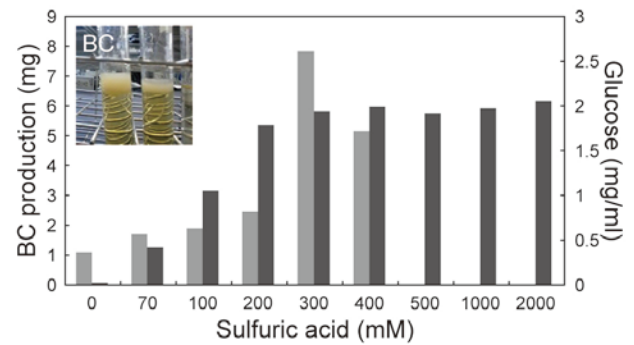


Figure 4. BC production assimilating *Cyanobacterium*

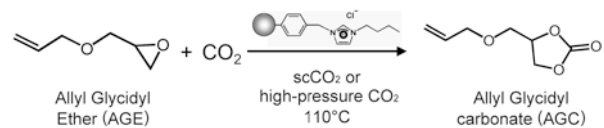


Figure 5. CO<sub>2</sub> cycloaddition

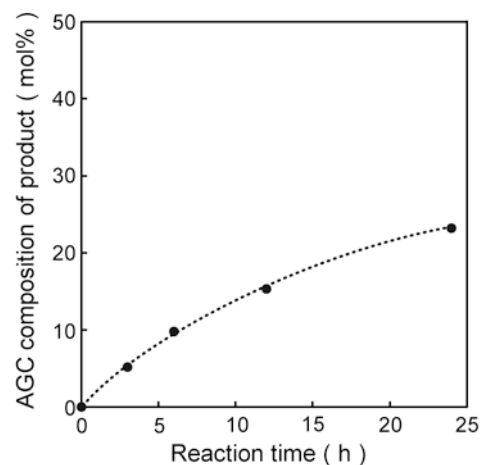


Figure 6. Reaction rate of CO<sub>2</sub> cycloaddition