ケミカルループ法による革新的 CO_2 転換材料の開発

研究代表者　関根　泰
（先進理工学部　応用化学科　教授）

１．研究課題

固体材料表面での酸化と還元を繰り返すことにより化学反応を進めるケミカルループ型プロセスが注目されつつある。本手法による二酸化炭素再資源化は、高性能な酸化物キャリア材を使用して酸化と還元を分割して行い、生成物の分離を容易にする革新的手法である。従来の二酸化炭素の水素化による再資源化では、生成物の選択的合成や分離が困難であり、転化率も熱力学的な平衡により制約されていた。我々は本プロジェクトにおいて、相分離型キャリア材の設計と予測を原子レベルシミュレータを用いて進め、高い性能を実現し社会に実装できる技術へと仕上げていく。これらによって、回収二酸化炭素から、「熱力学的な平衡制約なく」「目的化合物だけを選択的に」「水などを含まず高収率で」高付加価値化合物を得る技術を確立する。

２．主な研究成果

人間の活動による CO_2 排出は地球温暖化や気候変動の主要な要因であり、その削減方法として CO_2 回収・利用（CCU）が注目されている。CCU 技術では、排出ガスや大気から CO_2 を回収し、それを燃料や化学製品に変換する方法が研究されている。その中でも、CO_2 を一酸化炭素（CO）に変換する技術は重要であり、特に「逆水性ガスシフト（RWGS）反応」が有望視されている。従来の RWGS 反応は高温が必要であり、副生成物（炭素やメタン）の発生や排出ガスの分離コストが高いという課題がある。これを克服するため、「化学ループ式逆水性ガスシフト（RWGS-CL）」プロセスに注目した。このプロセスは、金属酸化物（MO_x）を水素で還元し、次に CO_2 で酸化して CO を生成する 2 段階の反応を利用する。酸化・還元反応を空間的または時間的に分離することで、従来の RWGS の平衡制約を克服し、副反応を抑制し、分離コストを低減できる。

RWGS-CL の実現には、酸素担体（OC）の性能が重要であり、特に CeO_2 系酸化物が CO_2 分解材料として有望視されている。CeO_2 は高い酸素貯蔵能力（OSC）を持ち、適切なドーピングにより低温での RWGS-CL プロセスにも適用可能となる。本研究では、CeO_2 に異種カチオンをドープすることで OC の性能を向上させた。CeO_2 にさまざまなカチオン（Cr, Mn, Y, Zr, Pr, Nd, Sm, Gd）をドープした場合の酸素空孔形成エネルギー（E_{Ovac}）を計算し、最も低い値を示した Pr に着目した。E_{Ovac} が低いほど酸素空孔が形成されやすく、結果として CO 生成効率が向上するため、Pr ドープ CeO_2 が最も適した OC 材料であると考えられた。そこで、Pr ドープ CeO_2 を実際に合成し、X 線回折（XRD）、ラマン分光、X 線吸収微細構造（XAFS）測定を用いてその構造を評価した。

合成した Pr ドープ CeO_2 を用いた RWGS-CL サイクル試験では、純粋な CeO_2 と比較して、酸化量が大幅に増加し、CO_2 分解性能が向上した。特に Pr のドープ量が 0.2 以上の場合、酸化量が純粋な CeO_2 の 5 倍以上に達した。また、固定床リアクターでの試験では、副生成物（CH_4 など）を生成せず、

CO_2からCOへの変換効率が99%以上であることが確認された。この高い性能は、10サイクル以上の試験でも維持され、CeO_2の結晶構造や比表面積にほとんど変化がないことから、PrドープCeO_2が高い耐久性を持つことが示された。

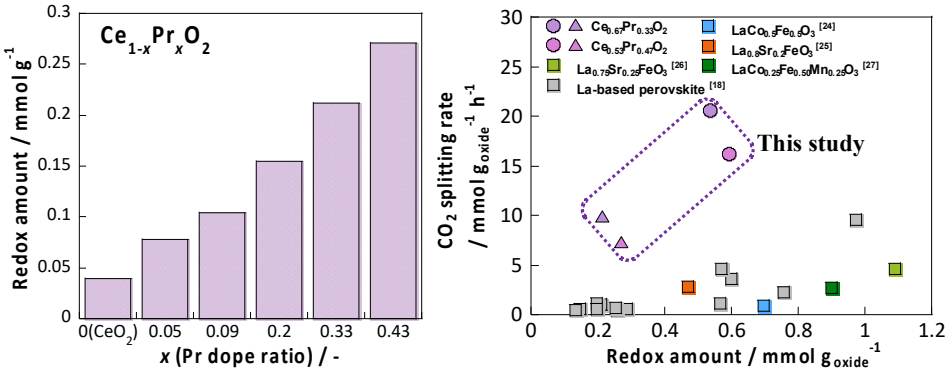

Fig. 1. Prを比率を変えてドープした材料の性能(左)と、その酸化還元可能量比較(右)

XAFS測定により、RWGS-CLサイクル中のPrドープCeO_2の酸化還元挙動を調査した。その結果、PrドープCeO_2では$Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$の還元が促進されることが分かった。一方、Pr自体の価数変化は小さく、Prのドープによって Ceの酸化還元が活性化されることが明らかになった。さらに、第一原理計算を用いた理論解析により、PrをドープすることでCeO_2の酸素空孔形成エネルギーが低下し、酸素空孔の形成が容易になることが確認された。また、Bader電荷解析では、Prのドープによって Ceの電荷が大きく変化し、これが酸素空孔形成の促進につながっていることが示唆された。

これらより、Prドープ CeO_2が RWGS-CLプロセスにおける高性能 OC材料として有望であることを理論および実験の両面から明らかにできた。特に、Pr のドープにより酸素空孔形成エネルギーが低下し、低温での高い酸化還元性能が実現できることが分かった。最適な Prドープ CeO_2は、純粋なCeO_2に比べて5倍以上のCO_2分解性能を持ち、安定性にも優れている。これらの知見は、CO_2分解技術のさらなる発展に貢献し、持続可能なエネルギー変換技術の開発を促進することが期待される。

３． 共同研究者

比護　拓馬　応化講師

ENEOS　杉浦　行寛研究員

４． 研究業績

4.1 学術論文

Keke Kang, Naoki Kayama, Takuma Higo, Clarence Sampson and Yasushi Sekine, Low-temperature catalytic chemical looping dry reforming of methane over $Ru/La_2Ce_2O_7$, *Catalysis Science & Technology*, 14, 3609-3617, 2024. doi: 10.1039/D4CY00450G

Kenshin Chishima, Takumi Masuda, Hiroshi Sampei, Koki Saegusa, Sakuya Hattori, Yasushi Sekine, Efficient search for acetic acid synthesis pathway based on the bond disconnection process on Rh

surface and Rh/metal oxide interface, *AIP Advances*, 14, 065305, 2024. doi: 10.1063/5.0203231

Hiroshi Sampei, Hiromu Akiyama, Koki Saegusa, Masahiro Yamaguchi, Shuhei Ogo, Hiromi Nakai, Tadaharu Ueda*, Yasushi Sekine, Factors Governing Protonation of Keggin-type Polyoxometalates: Influence of Core Structure in Clusters, *Dalton Transactions*, 53, 8576-8583, 2024. doi: 10.1039/D4DT00799A

4.2 総説・著書

七種　紘規，関根　泰, 外部電位制御による二酸化炭素の吸脱着のための材料開発，エネルギー・資源, 45(5), 282-285, 2024.

関根　泰，室井高城, 2023 年度の海外の触媒技術動向，触媒年鑑 2024, 216-247, 2024.

4.3 招待講演

[依頼講演]2025/2/20　企業内講演会　カーボンニュートラル概論　関根　泰

[依頼講演]2025/2/7　企業内講演会　科学の視点から見た CN 実現に向けたグリーントランスフォーメーション　関根　泰

[依頼講演]2025/1/31　米子　講演会　カーボンニュートラルに向けたエネルギートランジション・GX と LPG の今後　関根　泰

[依頼講演]2025/1/23　企業内講演会　脱炭素に係る国内/海外の動向　関根　泰

[依頼講演]2025/1/20　PFCC 講演会　グリーンでオンデマンド対応可能な低温電場中でのアンモニア分解による高効率水素製造のメカニズム解明　関根　泰

[依頼講演]2025/1/20　産総研 FIoT コンソーシアム講演会　カーボンニュートラル実現のための水素製造とアンモニア利用　関根　泰

[依頼講演]2025/1/9　企業講演会　カーボンニュートラルと GI/GX、カーボンプライシングの現状と今後　関根　泰

[依頼講演]2025/1/8　講演会　カーボンニュートラルに向けた現状と未来への路　関根　泰

[依頼講演]2024/12/13　各務記念材料技術研究所 オープンセミナー　カーボンニュートラルに向けた化学と材料の今後　関根　泰

[依頼講演]2024/11/26　大学等コアリションイノベーション WG シンポジウム　カーボンニュートラル実現に向けた現状と今後の動向　関根　泰

[基調講演]2024/11/21　オーストラリア・メルボルン　Australia-Japan Clean Energy and Emerging Research Leaders Forum　Hydrogen production and utilization　関根　泰

[依頼講演]2024/10/22　東京　アンド LPG セミナー講演会　グリーン LPG で日本をすみずみまで元気にしたい　関根　泰

[依頼講演]2024/10/17　滋賀 HORIBA 講演会　カーボンニュートラル実現に向けた GI/GX 戦略とプライシングの今後　関根　泰

[依頼講演]2024/10/15　NEChemCat60 周年記念講演会　カーボンニュートラルにむけた触媒の重要性　関根　泰

[依頼講演]2024/10/10　講演会　プラネタリバウンダリ　バイオマスとスマートアグリの可能性 -実質排出ゼロと食料問題の解決をめざして　関根　泰

[依頼講演]2024/10/2　東京　講演会　On-demand hydrogen production at low-temperatures using surface protonics　Yasushi Sekine

[依頼講演]2024/9/13　企業内講演会　政府 GX 関連（水素・アンモニア・カーボンプライシン

グなど）の最新動向　関根　泰
[依頼講演]2024/9/13　名古屋　学術振興会 R055 カーボンニュートラルのための先進セラミックス委員会講演会　CO_2キャプチャー技術の総論と機能性セラミックスの位置づけ　関根　泰
[基調講演]2024/9/5　釜山　韓国政府主催会議　Carbon dioxide capture and utilization technology for climate change mitigation　関根　泰
[依頼講演]2024/8/20　大阪　企業内講演会　カーボンニュートラル概論　関根　泰
[依頼講演]2024/7/26　企業内講演会　カーボンニュートラルに向けた GX と化学　関根　泰
[依頼講演]2024/7/8　オンライン　2050 年カーボンニュートラルに向けた水素関連・二酸化炭素資源化関連技術の現状と今後　関根　泰
[招待講演]2024/6/23-27　メキシコ　24th World Hydrogen Energy Conference (24WHEC) Low-temperature catalytic hydrogen production from ammonia　Yasushi Sekine
[依頼講演]2024/6/18　企業内講演会　今後の日本の水素戦略　関根　泰
[依頼講演]2024/6/13　新潟県　講演会　カーボンニュートラルに向けたエネルギートランジション・GX と LPG の今後　関根　泰
[依頼講演]2024/6/7　富山大講演会　カーボンニュートラルに向けたエネルギー利用と触媒反応　関根　泰
[依頼講演]2024/5/23　企業内講演会　関根　泰
[依頼講演]2024/5/20　企業内講演会　CN の動向と今後　関根　泰
[依頼講演]2024/5/16　企業内講演会　カーボンニュートラルに向けたエネルギートランジション・GX と LPG の今後　関根　泰
[招待講演]2024/4/21-25　中国厦門　13th Natural Gas Conversion Symposium　Low temperature catalytic methane conversion by surface protonics　Y. Sekine
[招待講演]2024/4/18-19　ソウル　The 3rd HYU-WU Joint Workshop on Energy & Environmental Chemistry　Surface Protonics Promote Low-Temperature Catalysis　Yasushi Sekine
[依頼講演]2024/4/13　名古屋大講演会　カーボンニュートラルに向けたトランジション・GX とエネルギー・化学分野の今後　関根　泰

4.4 受賞・表彰

2024/4/21-25　中国厦門　13th Natural Gas Conversion Symposium
In_2O_3-based oxygen carrier materials for chemical-looping oxidative dehydrogenation of ethane with CO_2 decomposition at low temperatures, K. Watanabe, T. Higo, K. Saegusa, H. Sampei, Y Isono, A. Shimojuku, H. Furusawa, Y. Sekine, The best poster award

4.5 学会および社会的活動

Elsevier: Fuel 誌基幹 Editor (2017/2-)
TOCAT10 Chair
JST さきがけ「反応制御」領域総括（2018/4-2025/3）
経済産業省産業構造審議会グリーンイノベーションプロジェクト部会委員・第 1WG 委員・第 2WG 委員・第 3WG 委員
日本国グリーンイノベーション戦略推進会議（経済産業省・内閣府・文部科学省・農林水産省・環境省など合同）委員・WG 座長(2020/7-)
文部科学省第 11 期環境エネルギー委員会委員・委員長代理(2021/7-)

政府 GX 専門家会議委員(2023/11-)
Natural Gas Conversion Board Member (国際天然ガス転換会議ボードメンバー2016/6-)
ドイツ国 e-fuel アライアンスボードメンバー(2024/5-)
NEDO 未踏チャレンジ 2050 プログラムオフィサー(2018/06-)
水素エネルギー協会理事（2018/5-）副会長（2024/5-）
公益財団法人　三菱ガス化学記念財団理事(2019/11-)
OSTEC 一般財団法人 大阪科学技術センター　産業界におけるカーボンニュートラル研究会副会長(2024-)
日本 LP ガス協会・グリーン LP ガス推進官民検討会委員（2022/7/29-)
高知大学客員教授(2023/4-)
高知県 IoP プロジェクトスーパーバイザー（2023/7/1-）
高知県グリーン LP ガスプロジェクト推進会議発起人・会長（2022/5/27-)
高知県脱炭素社会推進協議会委員（2021/8/25-）
JST-CREST「革新的反応」領域アドバイザー（2018/4-）
Fuel Processing Technology (Elsevier) Editorial Board Member
Springer-Nature: Catalysis Surveys from Asia 誌　Editorial Board
JACI（公社：新化学技術推進協会）フロンティア連携委員（2016/7-）
触媒科学計測共同研究拠点運営委員会委員(2022/4-)・委員長(2024/4-)
触媒学会国際交流委員会委員（2017/5-）
触媒学会水素の製造と利用のための触媒技術研究会　世話人(代表：2010/3-2012/3)
触媒学会工業触媒研究会世話人(2010/3-)
石油学会運営委員会委員（2018/5-）副議長(2024/5-)
石油学会財務委員会委員(2028/5-)
石油学会部会連絡会代表(2018/5-)
日本化学連合理事(2012/6-)
日本化学連合運営委員会副委員長（2015/5-）・政策提言 WG 委員長
経済産業省トランジションファイナンス委員(2021/7-)
他多数

５．　研究活動の課題と展望

二酸化炭素の有効利用を進めていくために、高性能なケミカルループ用材料を開発し、これを用いたプロセスの確立を推し進めていきたい。研究を重ねることで、さらなる低温域での活性の向上を進め実用につなげていきたい。