

# ケミカルループ法による革新的 CO<sub>2</sub> 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

固体材料の表面にて酸化物の還元と再酸化を繰り返すことにより、表面の格子酸素・欠損を利用して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ことができる革新的手法となりうる。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、二酸化炭素転化率も熱力学平衡制約により制限されていた。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、原子レベルの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る。これらによって、回収二酸化炭素から、「熱力学平衡制約なく」「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

RWGS-CL に用いる OC 材として Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Ni-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に着目してきた。Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は In 酸化物に対して Cu を修飾した材料となっている。この材料を用いた場合には高い CO<sub>2</sub> 転換性能を示したうえ、673-773 K の低温域でも活性を示した。また、In 酸化物に対して Co を修飾した Co-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いると、酸化還元のサイクルを繰り返す中でも高い CO<sub>2</sub> 転換性能を安定して保つことができる。さらに、Ga 酸化物に対して Ni を修飾した材料である Ni-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いると、高濃度 CO 雰囲気下でも高い CO<sub>2</sub> 転換性能を示すことがわかっている。そこで、本研究では RWGS-CL 用の OC 材として、Co-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をベースとした CoIn<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> に着目した。この OC 材は In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を高比表面積の担体である CeO<sub>2</sub> に分散担持をしたものである。以下の図に Co-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CoIn<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> の構造のイメージを示す。

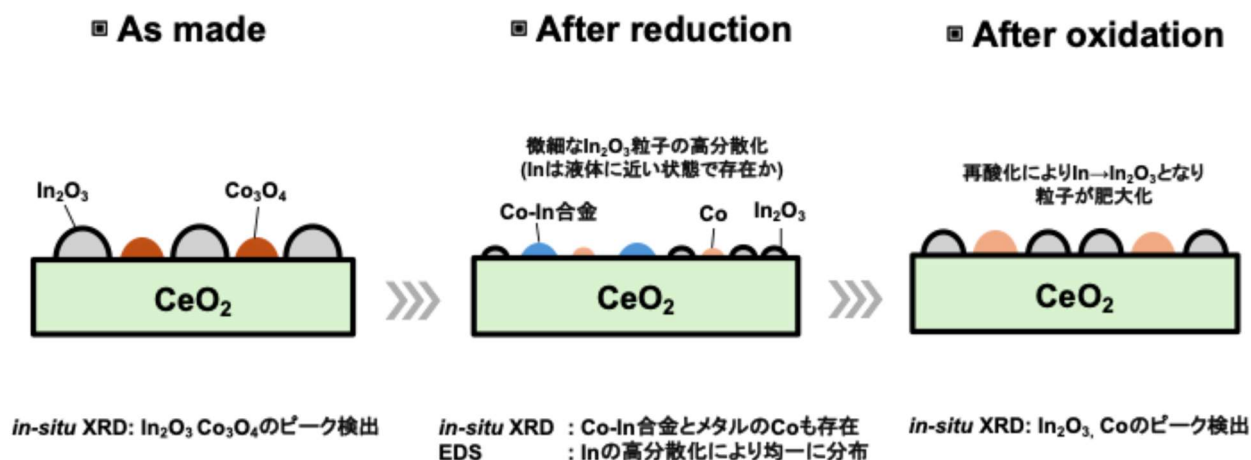


Fig. 1 CoIn<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> の構造イメージ

担体への担持を行うことにより、酸化還元に関与する  $\text{In}_2\text{O}_3$  が高分散され、反応速度の向上を見込むことができる。さらに、高分散な担持により、In 種の凝集による性能劣化の抑制も期待することができる。本研究では、 $\text{CeO}_2$  のほかに複数の金属酸化物を用いることで Co-In 合金と  $\text{CeO}_2$  間に起こる相互作用や微細な構造に着目した。

#### 評価手法

固定床反応試験 (Isothermal RWGS-CL):  $500^\circ\text{C}$ において、還元ステップ 15 分、酸化ステップを CO 生成が止まるまで実施。これを 3 サイクル繰り返し、Q-mass によるガス定量から CO 空時収量を算出した。

#### 実験結果と考察

##### 担体スクリーニングと結晶構造の比較

(アナターゼ/ルチル) の 5 種およびで比較した結果、を担体とした場合に特異的に高い CO 空時収量が得られた。担体では、還元後に合金のピークが明確に確認されたが、担体では検出されなかった。これは合金が XRD の検出限界以下に高度に分散していることを示唆する。サイクル試験後の XRD では、担体での結晶子サイズが増大 (凝集) したのに対し、担体では逆にピークが減衰し、凝集を抑制し、高分散化させる効果があることがわかった。

##### STEM-EDS による表面構造観察

還元後について、ナノスケールでの元素分布を確認した。元素分散性は非常によく重なって均一に分布しており、担体上に活性点が広く展開していることが確認された。一部に凝集が見られるものの、全体としては分散している。表面近傍の拡大観察 (Zoom) により、中心部に比べて表面の酸素比率が低下していることが判明した。さらに、高分解能 TEM 像で格子縞が確認されたことから、表面は非晶質化せず、結晶性を保ったまま酸素欠陥が導入されていることが推察された。

##### In-situ 分析による動的構造変化の解明

in-situ XAFS-XRD 同時測定により、反応中の挙動を詳細に追跡した。価数変化については XANES スペクトルより確認できた。合金形成の確認として、ex-situ (反応後取り出し) 測定では確認できなかった合金のスペクトルが、還元条件下の in-situ 測定では明確に確認された。還元時のメタルの回折線が存在下では抑制されていた。これは、還元されたが単独で存在するのではなく、合金化することで安定化されていることを示している。なぜ ex-situ XRD で合金が見えなかったのかという点については、還元された種が空気に触れた際の酸化反応 (自己発熱) により、合金構造が破壊されたためであると結論づけられた。以上の結果に基づき、反応サイクル中の構造変化を推察した。

本研究により、以下の 5 点が明らかになった。

1. 担体効果としては、担体は、他の担体に比べ RWGS-CL 性能を飛躍的に向上させる。
2. 高分散性の維持としては酸化還元サイクル中、凝集を防ぎ、高分散状態を維持する役割を果たす。
3. 結晶性の保持については、還元後の材料表面は酸素が欠乏するが、非晶質層は形成され

ず、結晶構造が維持されている。

4. 合金化の役割は還元時にと合金を形成し、低融点なメタルの凝集を抑制する。

5. 動的挙動の解明: in-situ XAFS-XRD 測定により、サイクル中における「合金の形成と分解」という可逆的な動的プロセスを実証した。

### 3. 共同研究者

比護 拓馬 理工総研次席研究員

### 4. 研究業績

#### 4.1 学術論文

- 1 Mio Hayashi, Hibiki Orii, Yukino Ofuchi, Kenta Mitarai, Takuma Higo, Yasushi Sekine\*, Effect of hetero-cation doping on Ru/CeO<sub>2</sub> for ammonia decomposition at low temperature in an electric field, *Chemistry Letters*, 55(2), upag016, 2026.  
DOI: 10.1093/chemle/upag016
- 2 Harunobu Tedzuka, Shuhei Ogo, Takuma Higo, Yasushi Sekine\*, Low-temperature oxidative coupling of methane in an electric field over alkaline-earth-doped LaAlO<sub>3</sub> perovskite catalysts, *Chemistry Letters*, 55(2), upag005, 2026.  
DOI: 10.1093/chemle/upag005
- 3 Maki Inagaki, Minhui Lee, Tae Gyun Kim, Emiko Kazuma, Jaehoon Jung, Michael Trenary, Yasushi Sekine and Yousoo Kim, Multimode vibrational activation and energy transfer in single-molecule CO hopping on Pd (111), *Journal of Chemical Physics*, 163, 224707, 2025.  
DOI: 10.1063/5.0304429
- 4 Harunobu Tedzuka, Hikaru Saito, Nobuki Matsumoto, Masanari Nagasaka, Hiromasa Sato, Yasushi Sekine, Toshiki Sugimoto, Non-Thermal Catalytic Origin in DC-Enhanced Dry Reforming of Methane Unveiled by Multimodal Operando Analyses, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 16, 12973-12981, 2025.  
DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5c03159
- 5 Takuma Higo, Koki Saegusa, Shuhei Ishizaki, Sota Kakihara, Yoshihiro Yayama, Yuichiro Hirano and Yasushi Sekine\*, Understanding the role of Pr doping in redox enhancement of CeO<sub>2</sub> for reverse water-gas shift via chemical looping, *Journal of Physical Chemistry C*, 129(44), 19786-19793, 2025.  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5c04849
- 6 Takumi Masuda, Takuya Hikino, Rei Umeda, Atsushi Shimojima, Yasushi Sekine\*, Porous Silica Materials Derived from Cage-Siloxane: Structural Confinement and Stabilisation of Dispersed Au(0) Nanoparticles, *Dalton Transactions*, 54, 15991-15997, 2025.  
DOI: 10.1039/D5DT01824B
- 7 Hiromu Akiyama, Koki Saegusa, Hiroshi Sampei, Takuma Higo, Kyogo Maeda, Toshiyuki Watanabe, Shigeru Kado, Hiromi Nakai, Yasushi Sekine\*, Enhancing

- chemoselectivity via strong metal-support interaction: selective hydrogenation of 4-chloronitrobenzene over Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Applied Catalysis A:General*, 708, 120540, 2025.  
DOI: 10.1016/j.apcata.2025.120540
- 8 Clarence Sampson, Takumi Masuda, Taisuke Horiguchi, Saori Ichiguchi, Hiroshi Sampei, Hitoshi Matsubara, Shintaro Itagaki, Gen Inoue, and Yasushi Sekine\*, Electrically assisted low-temperature dry reforming of methane suppressing carbon deposition under high-pressure conditions, *ACS Catalysis*, 15, 12885-12896, 2025.  
doi: 10.1021/acscatal.5c03126
- 9 Yukino Ofuchi, Mihiro Hosokawa, Naruki Horie, Sae Doi, Shuhei Ogo, Ayumu Onda, Tatsuya Hamaguchi, Takafumi Saiki, and Yasushi Sekine\*, Efficient formation of C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> hydrocarbon from cellulose over Pt/Mg-doped ZrO<sub>2</sub> catalysts without hydrogen addition, *RSC Advances*, 15, 16869-16878, 2025.  
doi: 10.1039/D5RA01826A
- 10 Hiroshi Sampei, Tetsuya Mizuguchi, Koki Saegusa, Makoto Nakamura, Koichi Kimura, and Yasushi Sekine\*, Multidimensional Quantum Fourier Transform for Nanosheet Material Evaluation by Electron Microscopy: A Case of 2D Pattern Processing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 27, 8656-8660, 2025.  
doi: 10.1039/D4CP04399E
- 11 Kosuke Watanabe, Takuma Higo, Koki Saegusa, Sakura Matsumoto, Hiroshi Sampei, Yuki Isono, Akira Shimojuku, Hideki Furusawa, and Yasushi Sekine\*, Oxidative Dehydrogenation of Ethane Combined with CO<sub>2</sub> Splitting via Chemical Looping on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Modified with Ni-Cu Alloy, *ACS Catalysis*, 15, 7, 5876-5885, 2025.  
doi: 10.1021/acscatal.4c07737
- 12 Keke Kang, Hiroshi Sampei, Yasushi Sekine\*, CO<sub>2</sub> conversion to CO by reverse water gas shift and dry reforming using chemical looping, *RSC Sustainability*, 3, 1598-1628, 2025.  
doi: 10.1039/D4SU00395K
- 13 Ayaka Shigemoto\*, Yasushi Sekine\*, Recent Advances in Low-Temperature Nitrogen Oxide Reduction: Effects of Electric Field Application, *Chemical Communications*, 61, 1559-1573, 2025.  
doi: 10.1039/D4CC05135A

#### 4.2 総説・著書

- 1 関根 泰, エネルギーの将来を見据えた燃料のあり方, ペトロテック, 48, 5, 2025.
- 2 関根 泰, 二酸化炭素を高効率に転換する触媒と材料の開拓, セラミックス, 60, 2025.
- 3 関根 泰, 室井高城, 2024 年度の海外の触媒技術動向, 触媒年鑑 2025.

### 4.3 招待講演

- 1 依頼講演 2026/2/20 京都 精製パネル討論会, 関根 泰
- 2 依頼講演 2026/2/5 高知県庁 講演会, グリーン LPG で高知をすみずみまで元気に, 関根 泰
- 3 依頼講演 2026/1/26 企業内講演会, カーボンニュートラルの現状, 関根 泰
- 4 依頼講演 2026/1/23 に京都大学桂キャンパス 貯留二酸化炭素の利活用に関するシンポジウム, 二酸化炭素の触媒的転換と地下反応への期待, 関根 泰
- 5 依頼講演 2026/1/8 高知大学 講演会, カーボンニュートラルの今後の方向性などについて, 関根 泰
- 6 依頼講演 2025/12/9 早大研究戦略センター講演会, 評価者の視点から見た挑戦, 関根 泰
- 7 基調講演 2025/11/19 大阪 DaigasGroup 講演会, トランジション期におけるエネルギー動向, 関根 泰
- 8 依頼講演 2025/11/12 東京品川 第 12 回 SPring-8 先端放射光技術による化学イノベーション研究会講演会, 放射光を用いた in-situ/オペランド分析による二酸化炭素転換触媒・材料の開拓, 関根 泰
- 9 依頼講演 2025/11/12 東京国際フォーラム リム・エネルギー・アゴラシンポジウム, 関根 泰
- 10 基調講演 2025/11/11 京都堀場製作所本社 HORIBA カーボンニュートラルセミナー 2025, 激動する世界情勢の中でこれからのカーボンニュートラルはどうなるか, 関根 泰
- 11 Keynote 講演 2025/11/2-4 台北 JST RETR9-TJSReC2 Symposium, Carbon dioxide conversion in an electric field at lower temperatures, 関根 泰
- 12 依頼講演 2025/10/28-29 ソウル Asian Symposium on Carbon Neutrality 2025, Carbon dioxide conversion at lower temperatures using non-conventional process, 関根 泰
- 13 依頼講演 2025/10/17 東北大 Colloquium for Innovative Catalysis by Leading Scientists in Asia, Carbon dioxide conversion to carbon monoxide at lower temperatures, Yasushi Sekine
- 14 パネラー 2025/10/10 に大阪万博で開催されたイベント「2050年の社会とエネルギーの姿」にて山之内すず氏と共にパネラーをつとめました。
- 15 依頼講演 2025/9/19 企業内講演会, CN とプラネタリーバウンダリーと窒素循環、そして農業, 関根 泰
- 16 依頼講演 2025/9/16 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講演会, グリーンイノベーションとトランジションのための技術の現状と今後, 関根 泰
- 17 Invited 2025/8/4-7 シンガポール The 10th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-10) Low-temperature catalysis for environmental applications in an electric field, Yasushi Sekine
- 18 依頼講演 2025/7/28 企業内講演会, カーボンニュートラルの国内外動向, 関根 泰
- 19 依頼講演 2025/7/10 講演会 次世代燃料・化学におけるグリーンイノベーションの国

内外動向, 関根 泰

- 20 依頼講演 2025/6/3 JEMIMA (日本電気計測器工業会) 講演会, エネルギー・環境問題とカーボンニュートラル, 関根 泰
- 21 依頼講演 2025/5/26 企業内講演会, カーボンニュートラル動向, 関根 泰
- 22 依頼講演 2025/4/29 ソウル梨花女子大 講演会, Green-Sustainable Chemistry, Energy and Environment, Yasushi Sekine
- 23 依頼講演 2025/4/28 ソウル Hanyang 大 講演会, Heterogeneous catalytic hydrogen production and CO<sub>2</sub> conversion at lower temperatures, Yasushi Sekine

#### 4.4 受賞・表彰

- 2025/11/28 M1 の堀口くんが、日本化学会主催の第 15 回 CSJ 化学フェスタにて、優秀ポスター発表賞を受賞
- 2025/10/30 M1 の細川さんが、早大で開催された ZAIKEN Festa にて奨励賞を受賞
- 2025/8/7 M1 島くんが、10<sup>th</sup> Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-10)にて Best poster award を受賞
- 2025/8/1 D1 秋山くんが、第 45 回触媒学会夏の研修会にて優秀ポスター発表賞を受賞
- 2025/8/1 M2 林さんが、第 15 回次世代天然ガス研究会にて優秀学生発表賞を受賞
- 2025/5/21 D3 渡辺くんが、第 20 回日韓触媒シンポジウム (The 20th Japan-Korea Symposium on Catalysis)にて Young presentation award を受賞
- 2025/5/21 D2(LD4)千島くんが、第 20 回日韓触媒シンポジウム (The 20th Japan-Korea Symposium on Catalysis)にて Young presentation award を受賞
- 2025/5/21 D1 増田くんが、第 20 回日韓触媒シンポジウム (The 20th Japan-Korea Symposium on Catalysis)にて Young presentation award を受賞

#### 4.5 学会および社会的活動

Elsevier: Fuel 誌 Deputy Editor in Chief

TOCAT10 Chair

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

日本成長戦略 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

温暖化抑制技術としての二酸化炭素有効利用をさらに進めていくために、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、さらなる低温域での活性の向上を進め実用化を進めていきたい。