

(独)環境再生保全機構  
令和6年度若手研究者による研究成果発表会  
課題番号【2RF-2101】

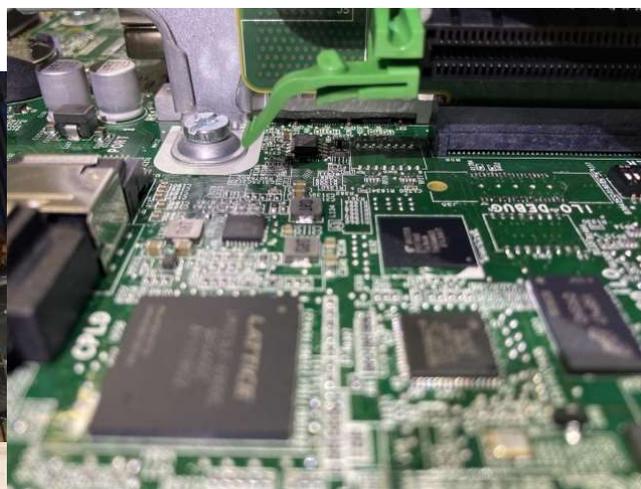


# 超高比表面積スピネルを用いた 電磁波科学プロセスによるCO<sub>2</sub>の高効率資源化

研究代表者： 東北大学工学研究科 助教 福島潤

研究分担者： 北海道大学理学研究院 准教授 小林弘明

# 社会課題

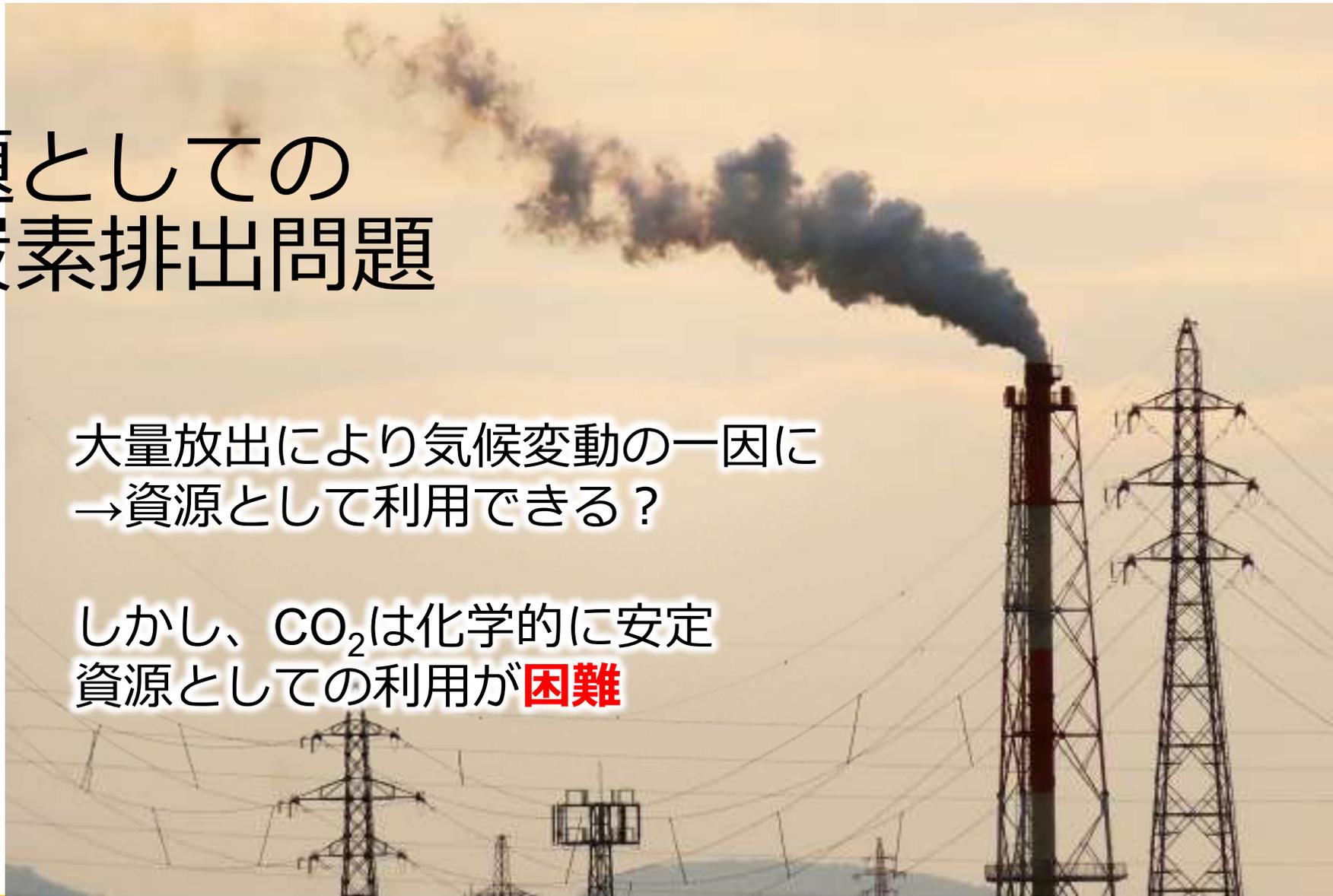


カーボンリサイクルや循環経済構築・・  
社会課題は山積

# 社会課題としての 二酸化炭素排出問題

大量放出により気候変動の一因に  
→資源として利用できる？

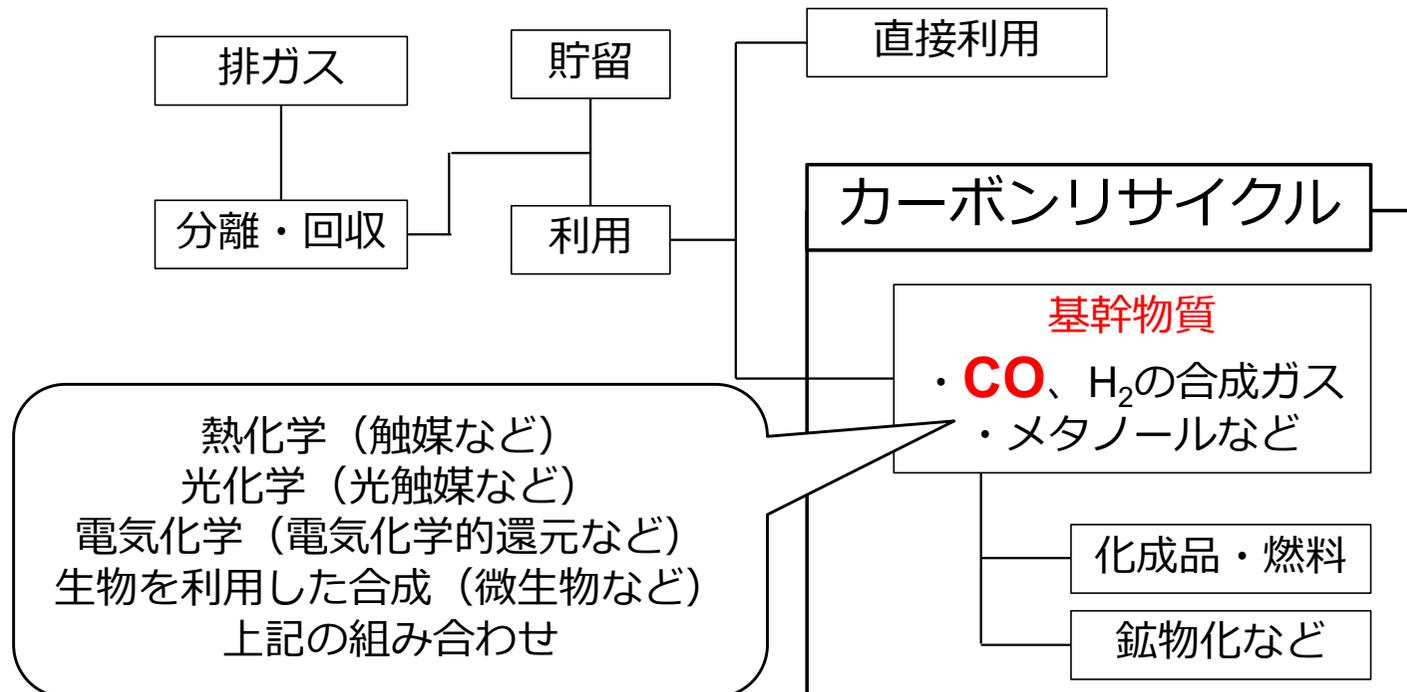
しかし、CO<sub>2</sub>は化学的に安定  
資源としての利用が**困難**



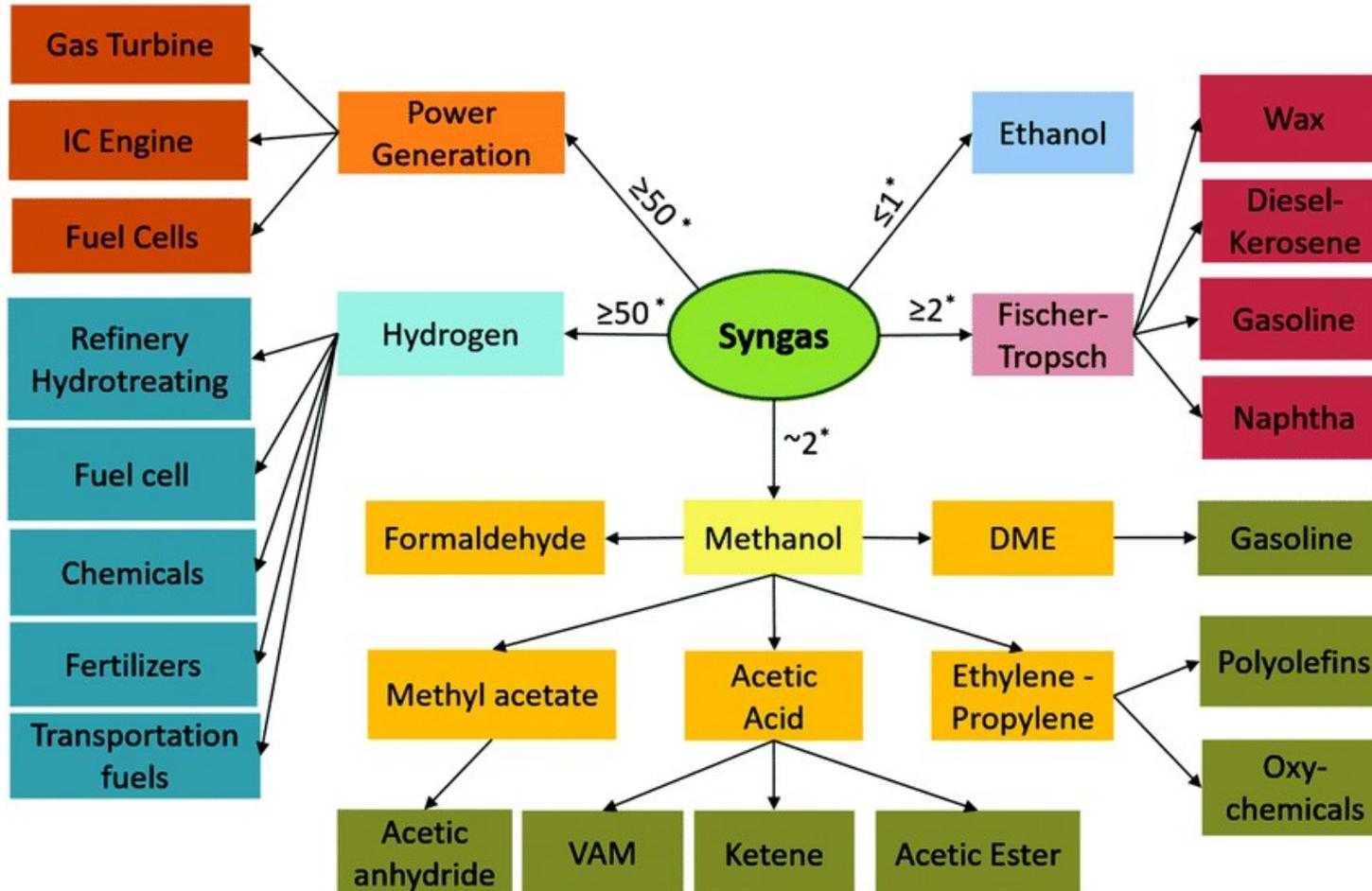
# 研究背景：カーボンリサイクルによるCO<sub>2</sub>の資源化

## カーボンリサイクル

- CO<sub>2</sub>を資源とみなし、これを分離・回収し、鉱物化や人工光合成、メタネーションによる素材や燃料への利用等とともに、大気中へのCO<sub>2</sub>排出を抑制していくこと。
- ★合成エネルギー源や化成品への応用が期待される一酸化炭素（CO）に還元し有効活用



# 合成ガス (H<sub>2</sub>+CO) の利用先



- H<sub>2</sub>/COの割合により、活用先を変えられる
- 合成燃料（フィッシャー・トロプシュ法）が注目

## カーボンリサイクル技術開発に関する留意点

- 気候変動対策・資源確保の必要性に着目して、カーボンリサイクル技術開発を効果的に進めるための留意点は以下のとおり。

### ➤ 多くの技術において、安価なCO<sub>2</sub>フリー水素が重要。

- ✓ 水素基本戦略において、2050年で水素のプラント引き渡し価格20円/Nm<sup>3</sup>がターゲット
- ✓ 水素供給に課題が残る状況においても、①バイオマス、その他の水素が必要ない技術開発を進めるとともに、②水素供給の確立を待つことなく研究開発や天然ガスを利用した橋渡しの取り組みを進める。

2023年6月23日  
経産省発表

### ➤ カーボンリサイクル技術には、ゼロ・エミッション電源の活用が必要。

- ✓ 安定物質であるCO<sub>2</sub>を有用物質に転換するためには、多大なエネルギー投入が必要。

CO<sub>2</sub>が化学的に安定：  
これが最大の課題！

### ➤ カーボンリサイクル技術の評価には、LCAの視点が重要であり、分析・検証を行う。

また、規格化・標準化についても取り組むことが必要。

### ➤ その他、CO<sub>2</sub>の分離回収コスト（DAC含む）についても低減を図る。

# 研究の必要性

熱化学（触媒など）  
光化学（光触媒など）  
電気化学（電気化学的還元など）  
生物を利用した合成（微生物など）



革新的プロセス（電気・光利用）  
は基礎研究の段階

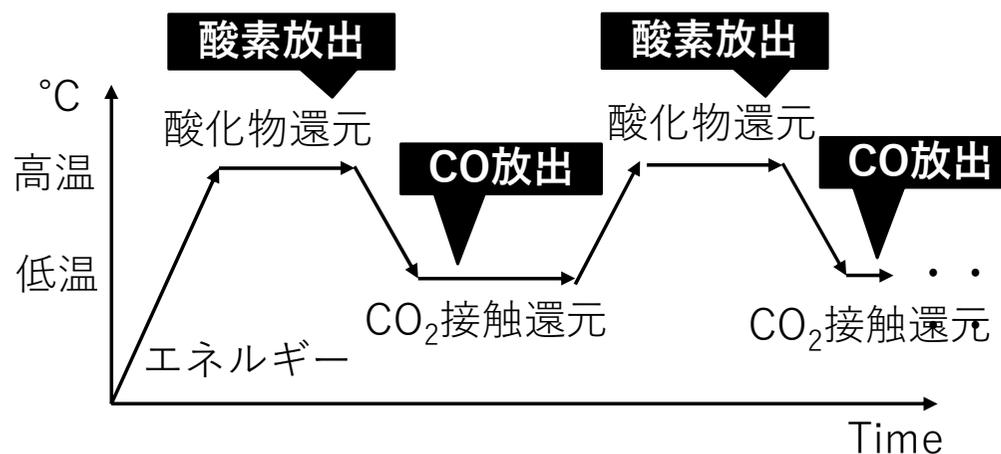


それぞれ**反応速度とエネルギー変換効率**に課題を有しており、  
大量の排出CO<sub>2</sub>を経済的に処理するために大きな壁がある

再生可能エネルギーを用いて  
大量・経済的にCOにする方法

- プラズマ分解法
- メタン利用法
- **金属・還元型酸化物による  
接触還元法（2stepサイクル）**

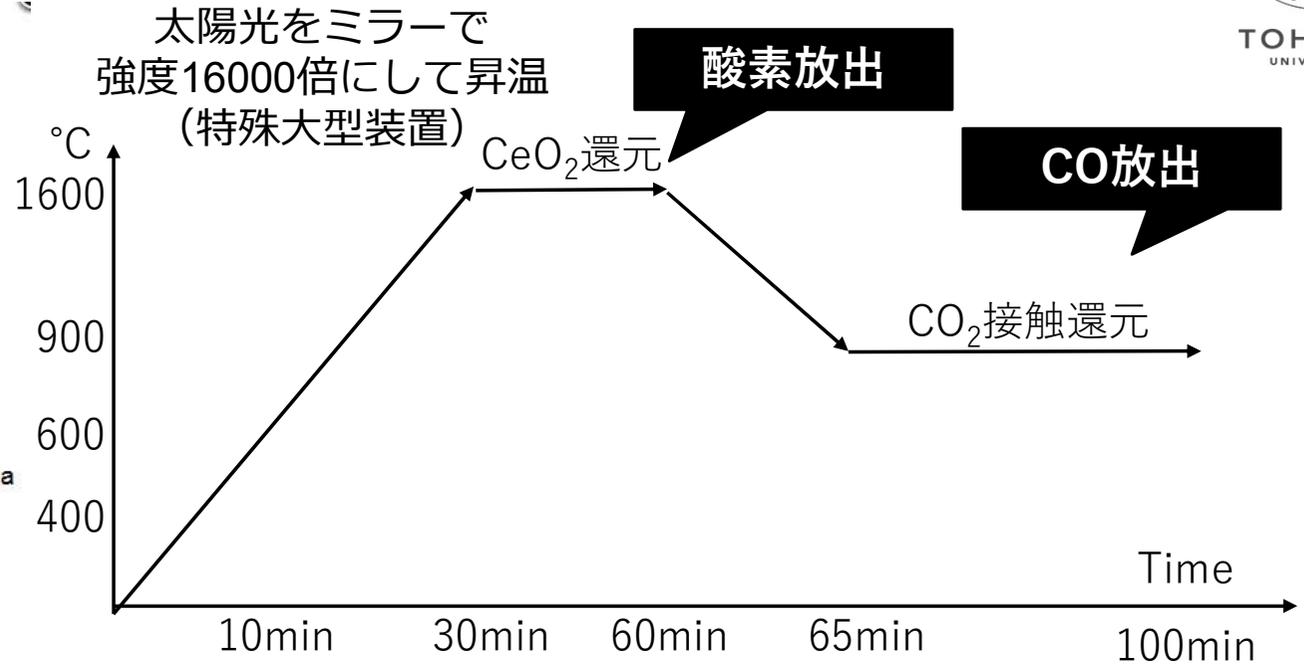
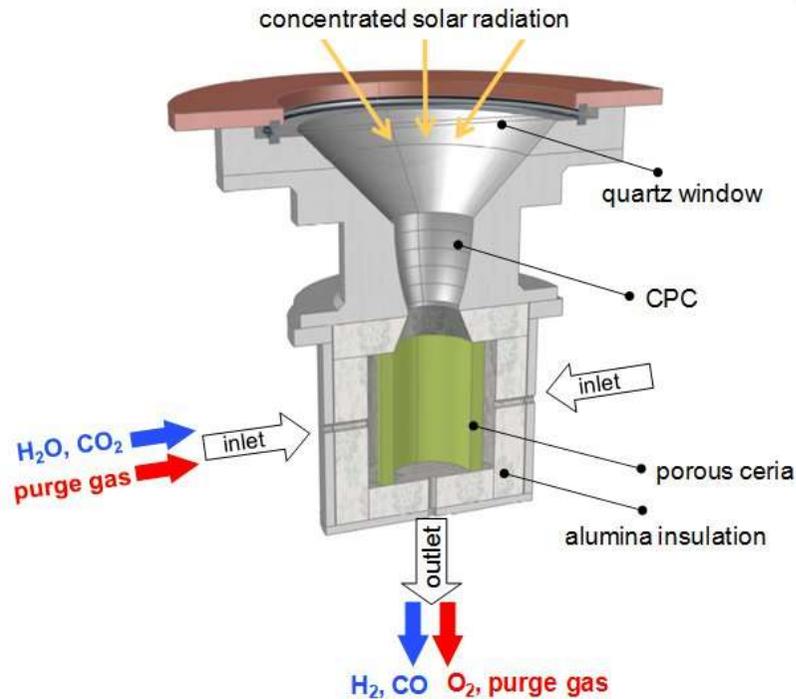
参照：経済産業省 CO<sub>2</sub>固定化・有効利用分野の技術戦略マップ



利点

原理的に高速な反応である金属酸化物の弱還元を利用していること、  
太陽光などの再生可能エネルギーを利用することでグリーンなプロセスとなること  
金属酸化物を繰り返し使用でき廃棄物レスであること

# 先行研究（太陽光利用）のメリットと課題



先行研究：太陽光サーモケミカルプロセス (*Science* **330** pp.1797-1801(2010))

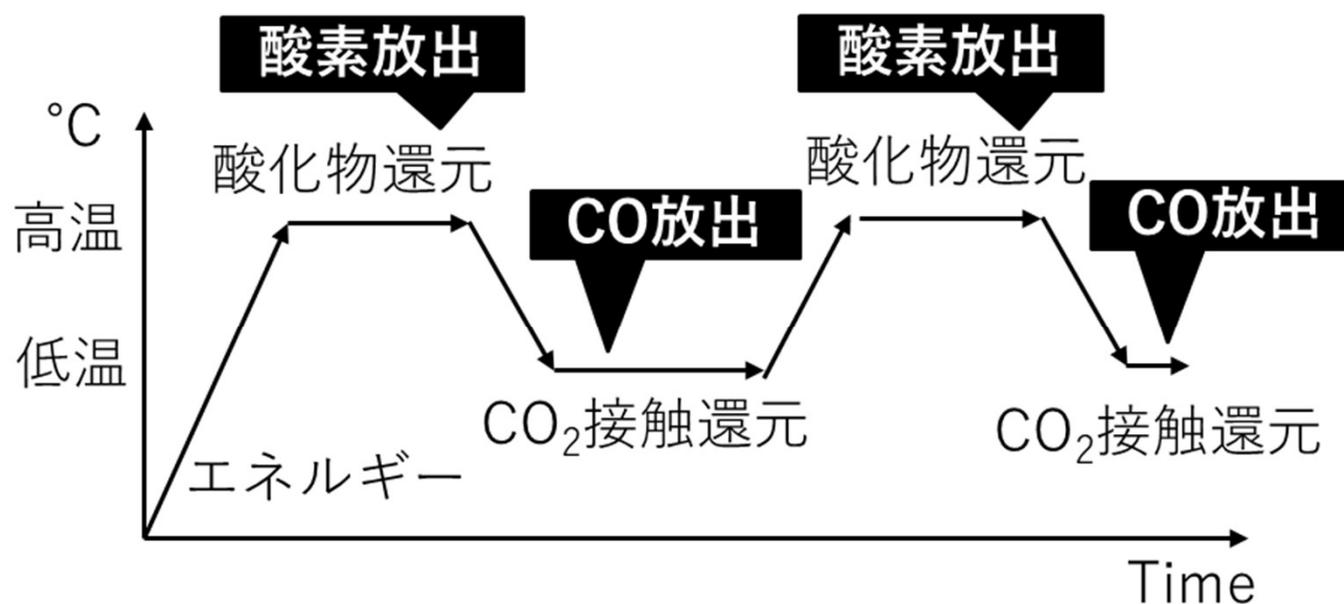
☆太陽光エネルギーでCO<sub>2</sub>を還元するクリーンなプロセス！

★課題 ①太陽光のエネルギー密度が低く昇温速度が遅い ②降温速度が遅い

③サイクルに必要な温度が1000 °C以上となりコスト高

※日照時間によりプロセスが制限→高炉などの夜間操業における処理は不可能

# 先行研究の課題：材料創製



世界最高レベルの材料でも  
**700 °C以上**が必要

# 研究の着眼と課題

先行研究：太陽光サーモケミカルプロセス (*Science* **330** pp.1797-1801(2010))

①太陽光のエネルギー密度が低く昇温速度が遅い ②降温速度が遅い

③サイクルに必要な温度が1000 °C以上となりコスト高

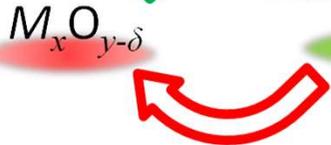
※日照時間によりプロセスが制限→高炉などの夜間操業における処理は不可能

## マイクロ波法

②還元型酸化物で  
二酸化炭素を  
接触還元 CO

CO<sub>2</sub>

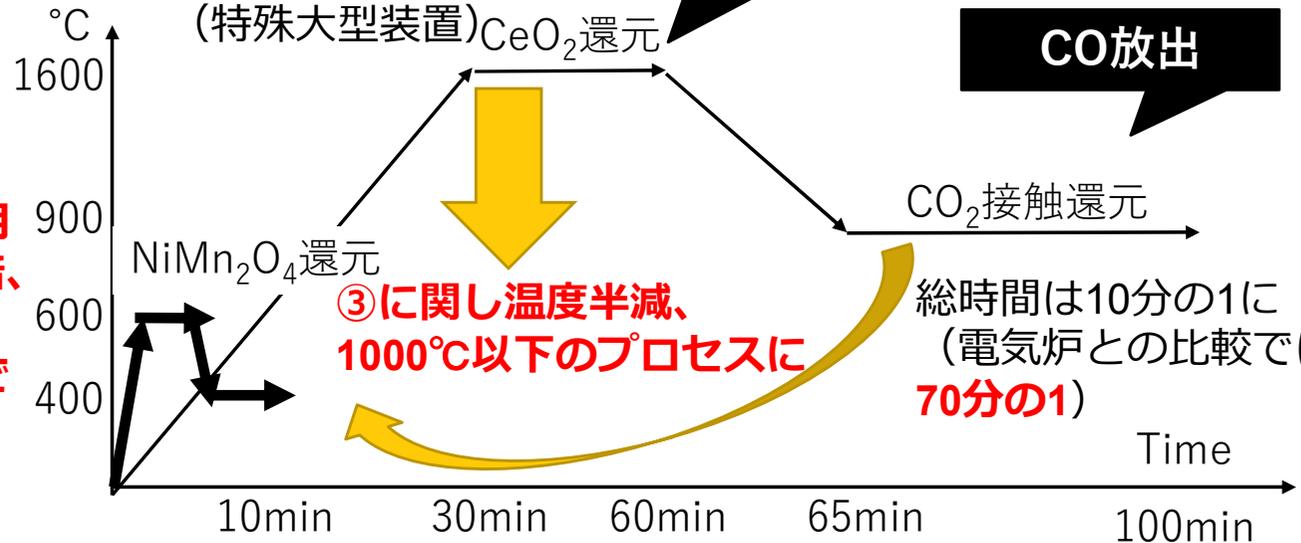
M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>



①金属酸化物を  
マイクロ波で還元

①、②に関し、  
マイクロ波利用  
(昇温速度13倍、  
降温速度9倍)  
※電気の利用で  
昼夜問わず  
CO<sub>2</sub>処理可能

太陽光をミラーで  
16000倍にして昇温  
(特殊大型装置)



## 予備研究の課題

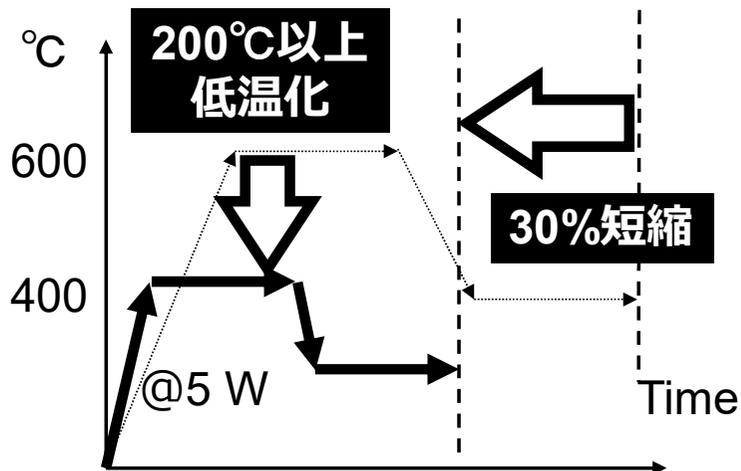
- ・スピネル材料の比表面積が小さくCO<sub>2</sub>との接触面積が小さい
- ・エネルギー効率の最適化がなされていない

## 課題

- ①スピネル材料の比表面積が小さくCO<sub>2</sub>との接触面積が小さい
- ②エネルギー効率の最適化がなされていない

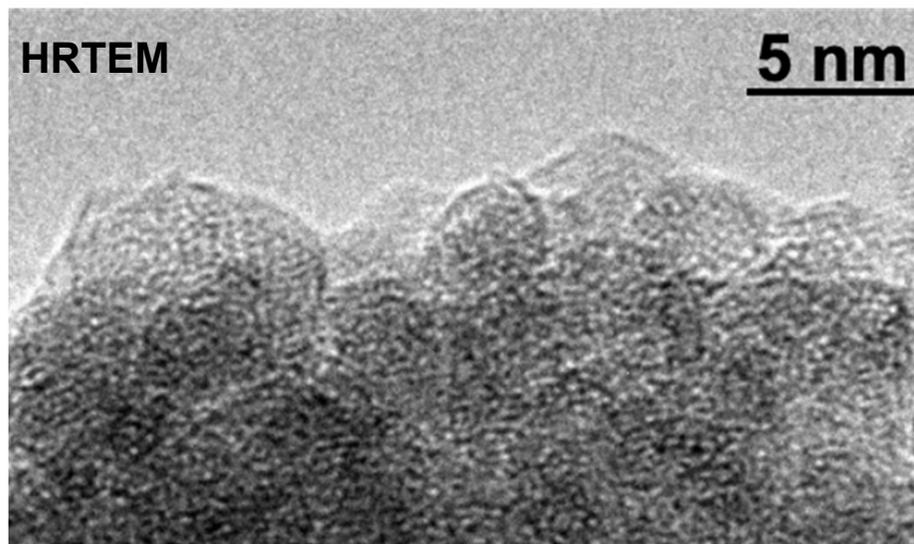
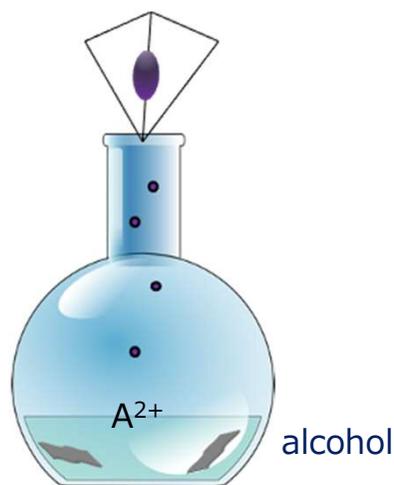
## 解決策

- ①スピネル材料の**超高比表面積化**により気相との接触面積の飛躍的な増大を引き起こす（小林の有する電池触媒用技術が端緒）
- ②**電磁界分布を精緻に制御**可能な半導体発振器を利用することでエネルギー変換効率を高める（福島の有する材料合成技術が端緒）



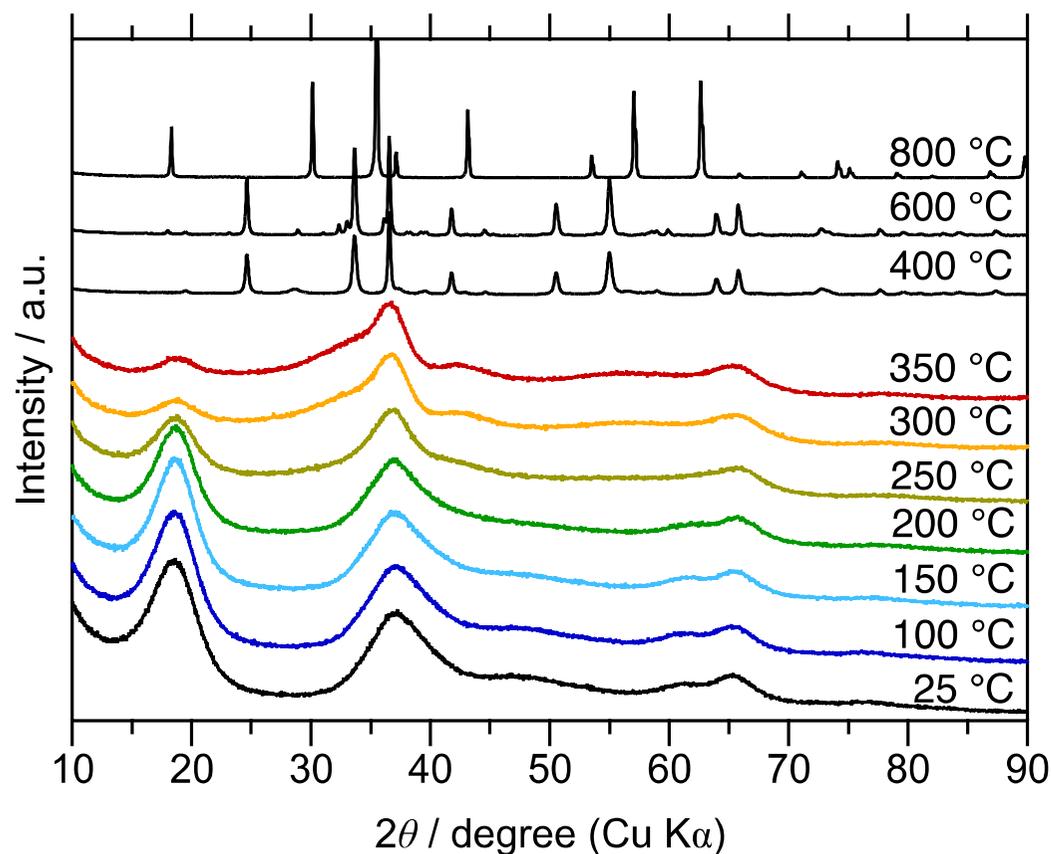
全体目標：CO<sub>2</sub>の接触還元プロセス  
サイクルの低温化・高速化を実証

# 超高比表面積スピネル (NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 合成結果



超高比表面積スピネル (NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) が合成された  
TEM : 2~5 nmのナノ粒子

# 超高比表面積NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のXRD結果

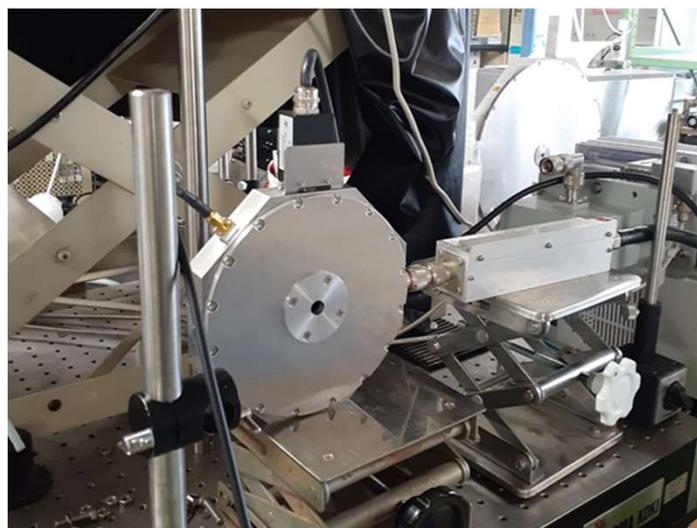


低温での**準安定相**が合成されたことを示した。

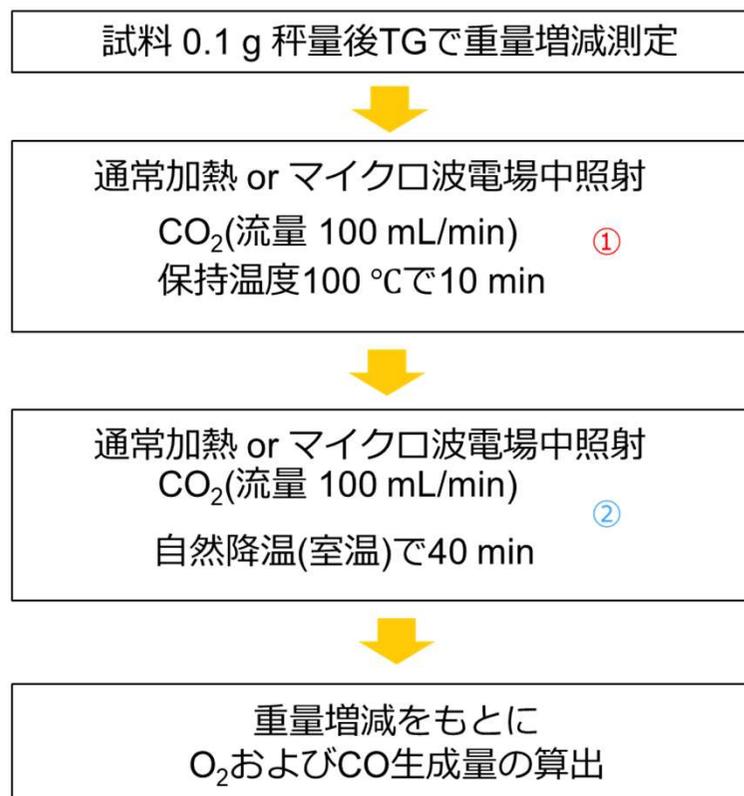
この準安定相を加熱すると、**300 °C程度**で安定構造へ変化していく。

**400 °C**まで加熱するとピークがシャープになり、ナノ粒子ではなくなったことがわかる

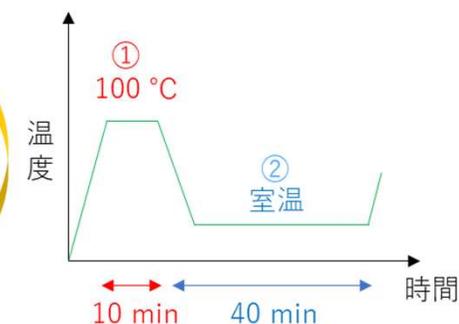
# マイクロ波照射法によるスピネル還元方法



2.45 GHzシングルモードマイクロ波照射  
マイクロ波リアクター制御装置  
(凌和電子株式会社製)

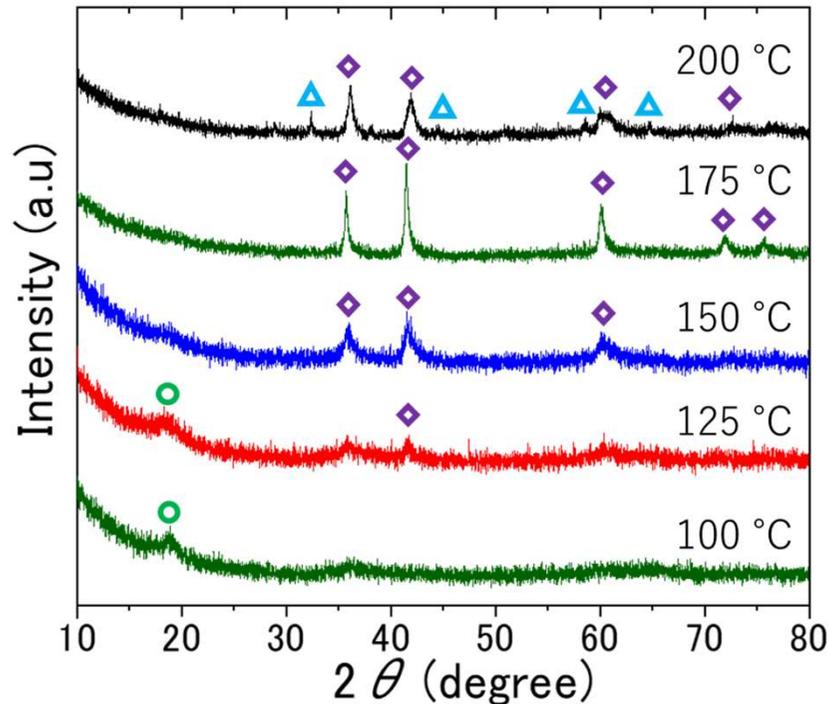


繰り返し



$$n_{O_2} = \frac{\Delta m_{loss}}{(M_{O_2} \times m_{NMO})}$$
$$n_{CO} = \frac{\Delta m_{gain}}{(M_{CO} \times m_{NMO})}$$

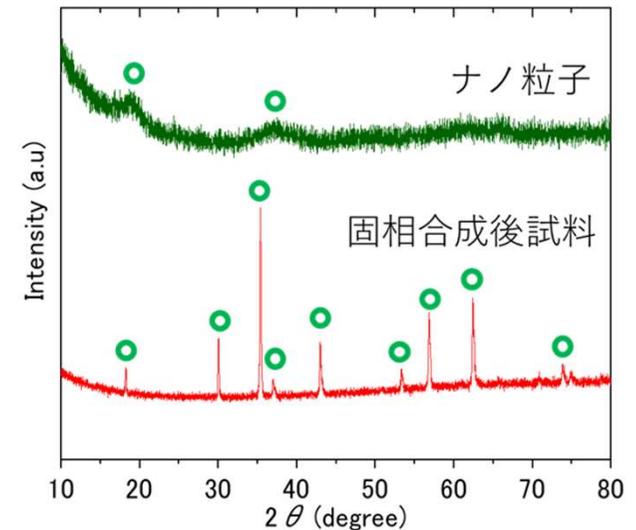
# マイクロ波照射時の材料変化温度依存性



○  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$   
△  $\text{Mn}_3\text{O}_4$   
◇  $(\text{NiO})_{0.25}(\text{MnO})_{0.75}$

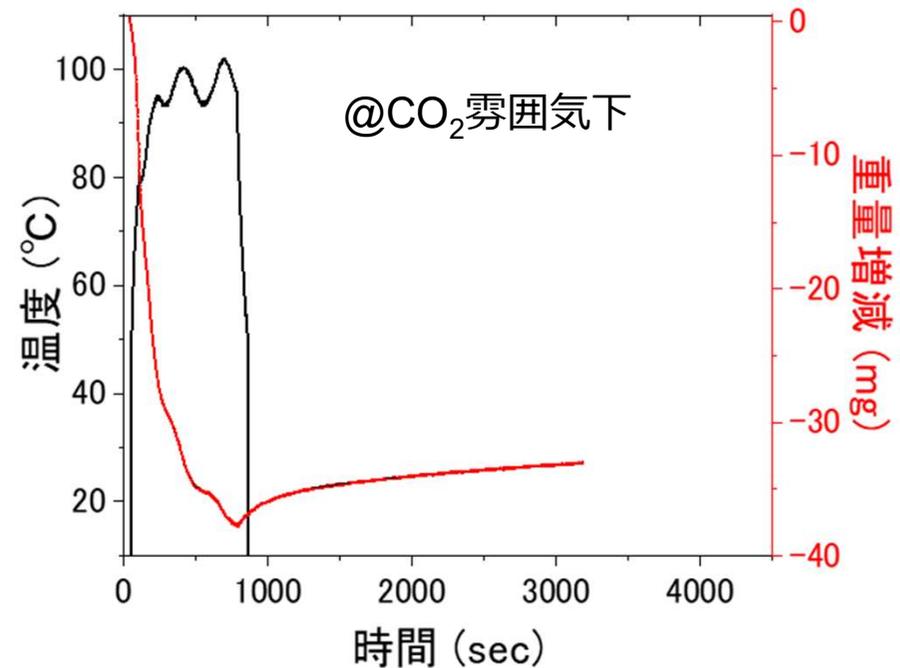
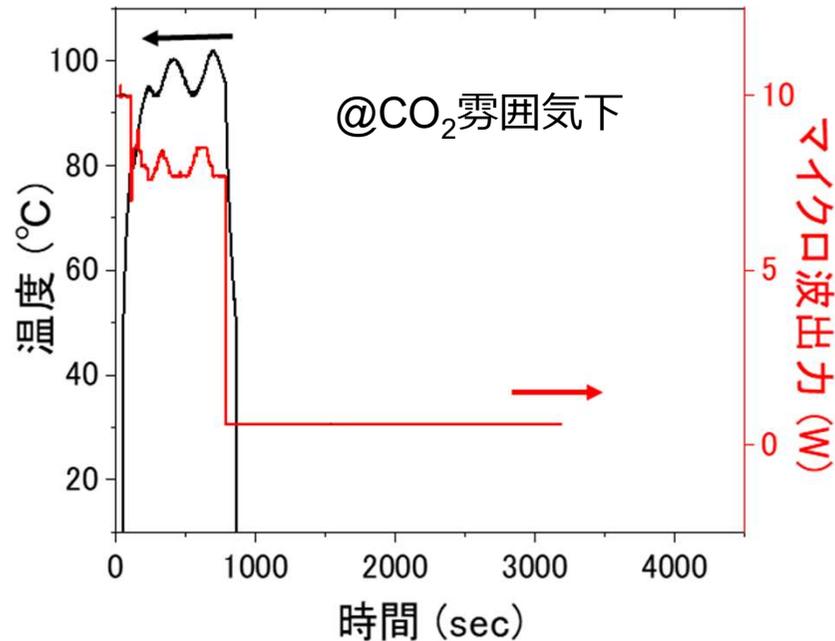
@窒素雰囲気下

参考：ナノ粒子と固相合成粒子  
の違い



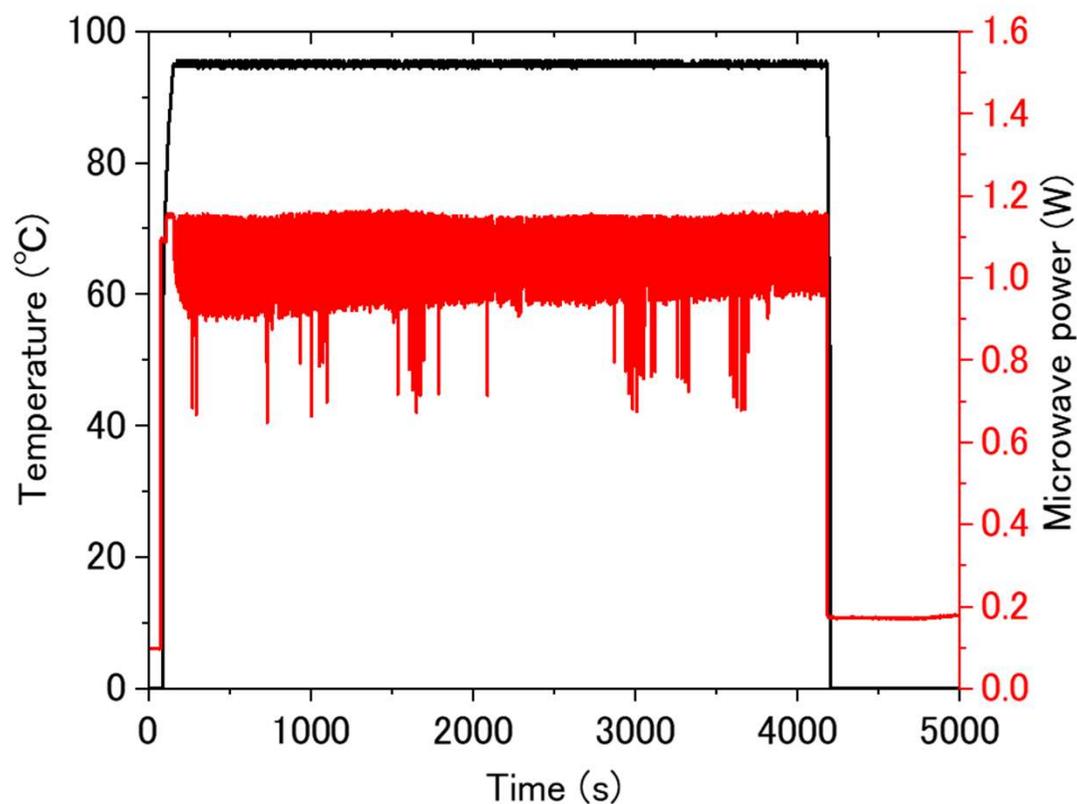
- 125 °Cを超えると作製直後のブロードなピークの外に別のピークが見られ始め、175 °Cでは明瞭なNi-Mn-O系ピークが見られた
- 予備実験 $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ 固相合成試料での600 °Cでの試料還元から考えると非常に低い温度

# マイクロ波によるNiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の昇温・還元の実証



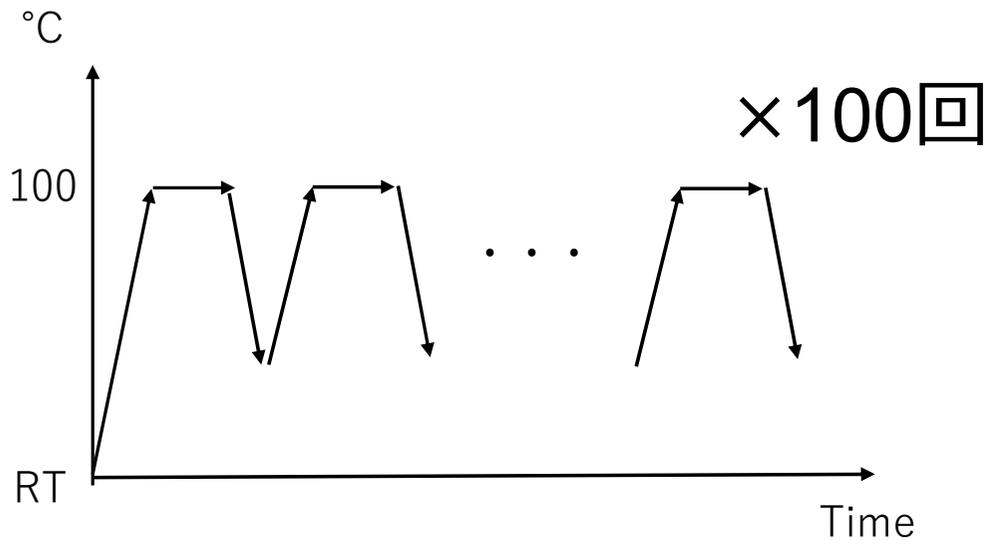
- マイクロ波照射により**急速に昇温・降温**可能
- 10分の温度保持制御可能
- 重量が減少→還元。その後重量増→**CO<sub>2</sub>の酸素を引き抜いている**
- 通常加熱で4000秒必要だった**処理時間を1000秒未満に短時間化可能**

# マイクロ波法の最適化



- 100 °C昇温・維持におけるマイクロ波パワーの最小化
- 供給エネルギーの目標5 W以下を大きく下回る1.2 Wでのプロセスを実証

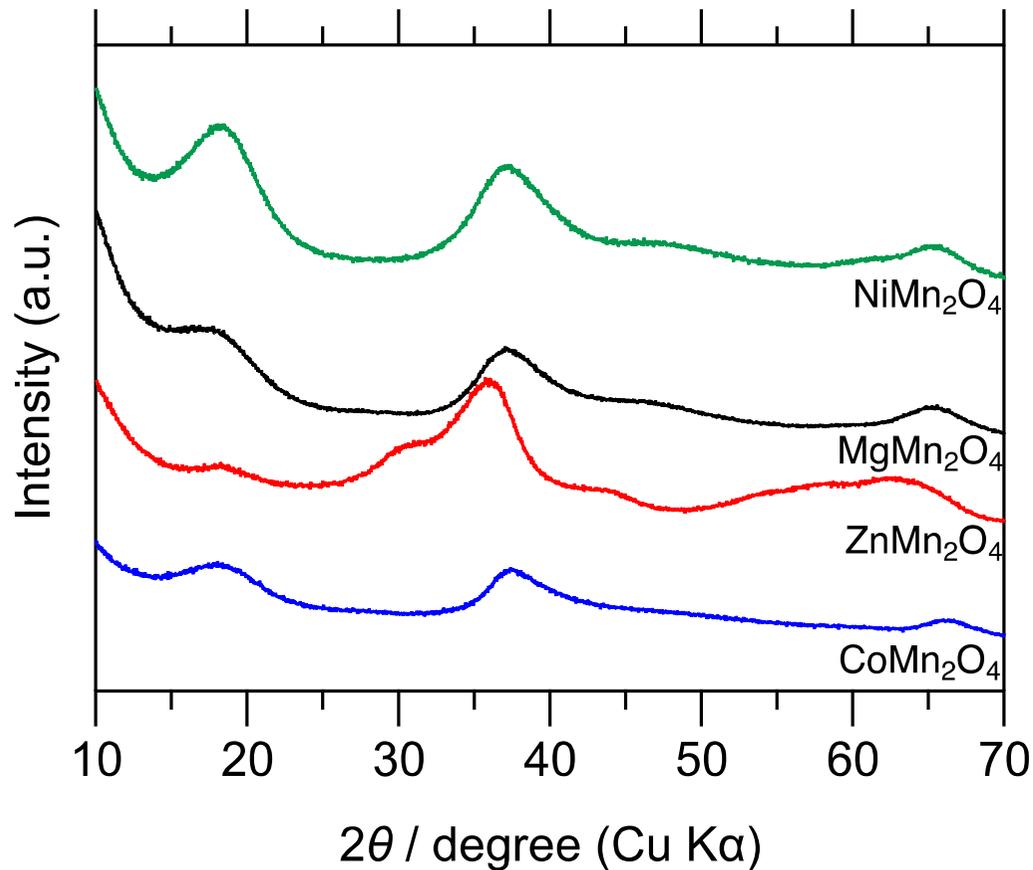
# 100 °C、100回処理後試料の比表面積



試料	比表面積
反応前	283.2
100回後	267.2

処理温度が低いため比表面積はほぼ変化なし  
→試料の劣化を防ぐことが可能

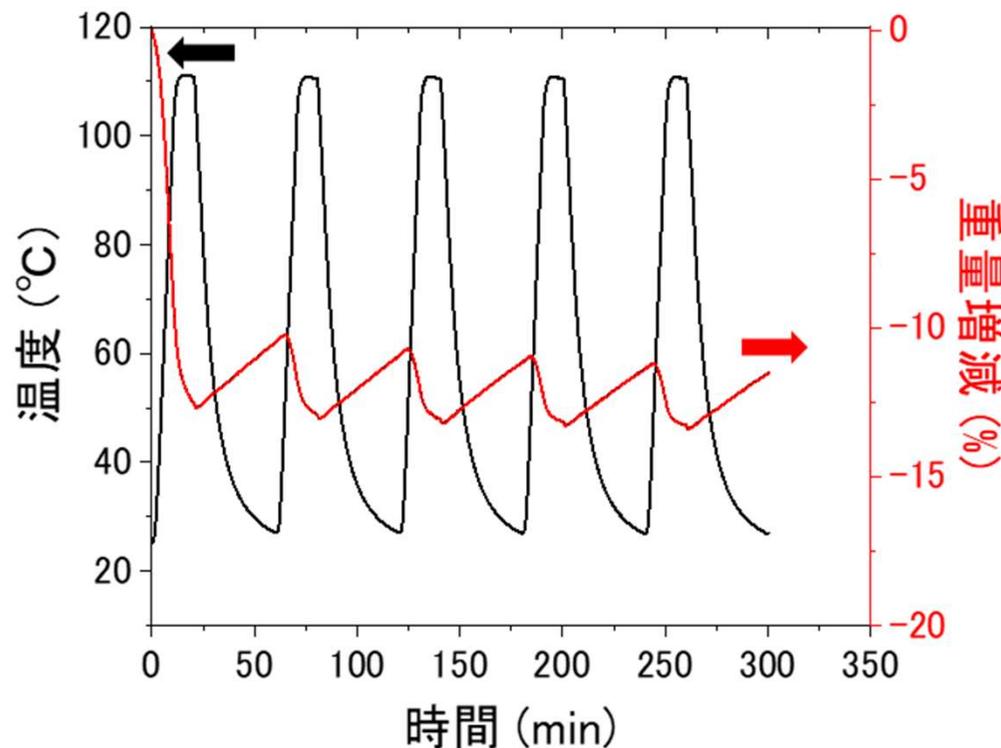
# さらなる高性能化 -カチオン元素置換-



- アルコール還元法を拡張し、Niの代わりに種々の2価カチオンを用いた多孔質スピネルを合成
- ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に関しては正方晶のスピネルであったが、その他MgMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は立方晶スピネルであった。NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の系とは異なり、これらのスピネルには立方晶が安定相として報告されておらず、本プロセスで得られたMgMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>も準安定相スピネルであると考えられる

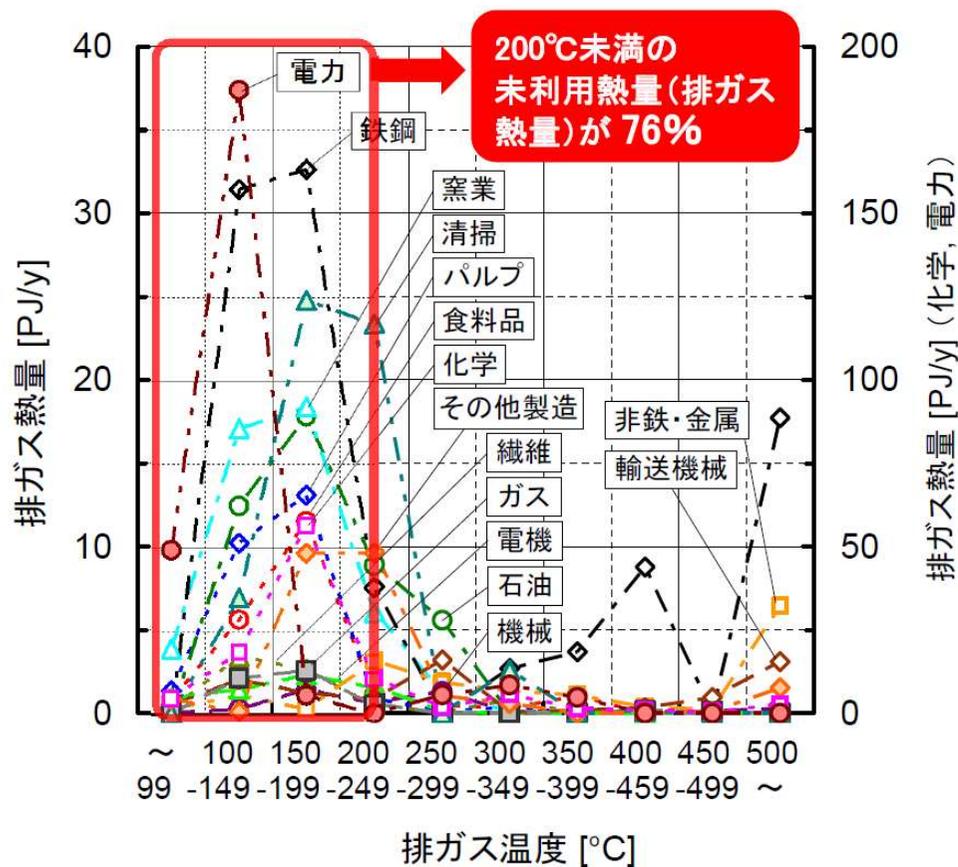
# さらなる高性能化 -カチオン元素置換-

MgMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>での実験結果



- 1~2 cycle目では水分の蒸発により大きく値が異なるものの、3~5 cycle目の値はほぼ同様の値を示し、理論比率である1:2に非常に近い値を示した
- 1 cycleの比較においてMgMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子を使用した場合には通常加熱プロセスで7.8倍、マイクロ波プロセスで**15.9倍**
- 一方、5 cycleでは通常加熱プロセスで6.0倍となったものの、マイクロ波プロセスではTGでの算出では約**1.3倍**  
→内部温度の上昇により焼結が進行している様子が見られたため、**性能維持に課題**

# 今後の研究展開 ～未利用エネルギーの活用～



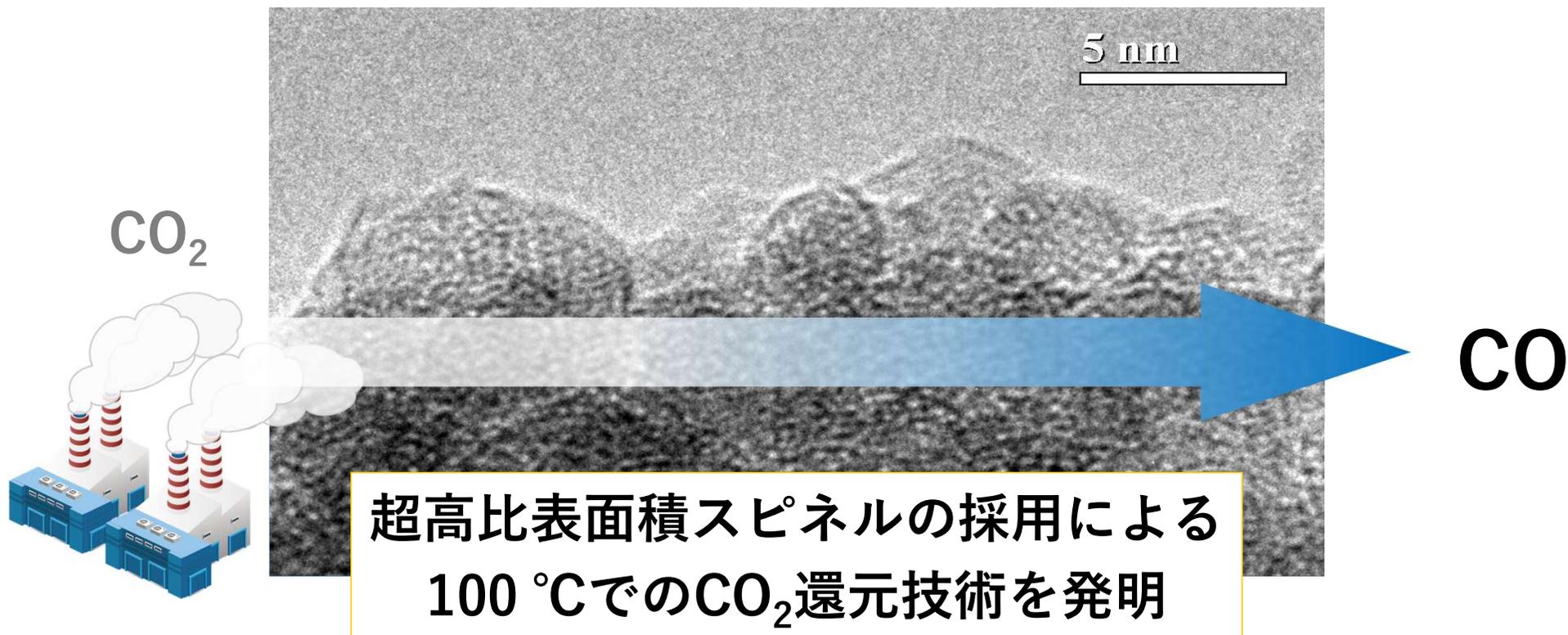
一年間に565ペタジュールもの膨大な熱が捨てられている

**未利用排熱を活用した  
カーボンリサイクル技術開拓  
→気候変動という課題に貢献**

今回確立したマイクロ波法は急速・大量処理手法として用途開発

NEDO, 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合, 15業種の工場設備の排熱実態調査報告書(2019)

# 共同開発成果



基本特許出願（東北大単独）  
北大 小林弘明准教授（元東北大）との共願

# 結論

- ◆ CO<sub>2</sub>の接触還元プロセスサイクルの200 °C以上の低温化と30%の高速化目標に対し、500 °Cの低温化と、50%の高速化を達成
- ◆ 所定温度への供給エネルギー最適化により、目標5 Wを大きく下回る1.2 Wでの昇温維持を達成
- ◆ 反応速度も従来法（通常加熱）と比較して同等以上であり、全体で50%の高速化を達成
- ◆ 超高比表面積スピネルによるCO<sub>2</sub>の高効率資源化技術は未利用排熱によるカーボンリサイクル技術開発につながる成果

# 謝辞



ご清聴誠にありがとうございました。

本研究は、  
環境省・（独）環境再生保全機構の環境研究総合推進費  
（J P M E E R F 2 0 2 1 2 R 0 1）  
の支援を受けました。