

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

公 募 区 分 : 革新型研究開発 (若手枠)

研 究 実 施 期 間 : 令和3 (2021) 年度 ~ 令和5 (2023) 年度

課 題 番 号 : 【2RF-2101】

体 系 的 番 号 : (J P M E E R F 2 0 2 1 2 R 0 1)

研 究 課 題 名 : 「超高比表面積スピネルを用いた電磁波化学プロセスによるCO₂の高効率資源化」

Research Title : Development of Highly Effective CO₂ Conversion by the Electromagnetic-Wave Assisted Chemical Process Using Spinel Catalysts with Ultra-High Specific Surface Area

研 究 代 表 者 名 : 福島 潤

研究代表機関名 : 東北大学

研究分担機関名 : 北海道大学

研 究 領 域 : 気候変動領域

キ ー ワ ー ド : CO₂資源化、超高比表面積スピネル、準安定相、未利用排熱活用、電磁波化学

令和6 (2024) 年5月

目次

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書	1
[課題概要]	3
1. はじめに（研究背景等）	6
2. 研究開発目的	7
3. 研究目標	7
4. 研究開発内容	8
5. 結果及び考察	9
6. 目標の達成状況と環境政策等への貢献	17
(1) 研究目標の達成状況	17
(2) 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献	18
7. 研究成果の発表状況	20
(1) 成果の件数	20
(2) 誌上発表	20
(3) 口頭発表	21
(4) 知的財産権	22
(5) 「国民との科学・技術対話」の実施	22
(6) マスメディア等への公表・報道等	22
(7) 研究成果による受賞	22
(8) その他の成果発表	23
8. 国際共研究等の状況	23
9. 研究者略歴	23
Abstract	24

別紙 公募審査・中間評価等への対応

[課題概要]

<課題情報>

公募区分：	革新型研究開発（若手枠）
研究実施期間：	令和3（2021）年度 ～ 令和5（2023）年度
課題番号：	【2RF-2101】
研究課題：	「超高比表面積スピネルを用いた電磁波化学プロセスによるCO ₂ の高効率資源化」
研究代表者：	福島 潤（東北大学、助教）
重点課題（主）：	【重点課題⑦】気候変動の緩和策に係る研究・技術開発
重点課題（副）：	
行政要請研究テーマ（行政ニーズ）：	非該当
研究領域：	気候変動領域

<キーワード>

CO ₂ 資源化
超硬比表面積スピネル
準安定相
未利用排熱活用
電磁波化学

<研究体制>

サブテーマ1「電磁波化学プロセスによるCO₂の高効率資源化」

<サブテーマ1リーダー及び研究分担者>

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
東北大学	工学研究科	助教	福島潤	

<サブテーマ1研究協力者>

機関名	部署名	役職名	氏名
東北大学	工学研究科	学生	大河原 和貴（2021-2022）

東北大学	工学部	学生	高津 匠吾（2023）
------	-----	----	-------------

サブテーマ2「電磁波プロセスに最適化した超高比表面積スピネルの創出」

＜サブテーマ2リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
北海道大学	理学院	准教授	小林 弘明	

＜研究経費（間接経費を含む）＞

年度	直接経費	間接経費	経費合計
2021	4,120千円	1,236千円	5,356千円
2022	4,050千円	1,215千円	5,265千円
2023	4,050千円	1,215千円	5,265千円
合計	12,220千円	3,666千円	15,886千円

＜研究の要約＞

カーボンリサイクル技術開発において、基幹物質である一酸化炭素（CO）製造技術の確立が望まれているが、CO₂の還元エネルギーをどのように得るかという点に本質的な課題がある。本研究では還元型金属酸化物を用いたCO₂接触還元というシーズ技術に注目し、大量のCO₂資源化に対応するためにプロセスの高速性を維持しつつ、高エネルギー変換効率を達成するための基盤技術を確立することを目的とする。上記目的を達成するため、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こと、および②反応メカニズムを解明し、電磁波化学を活用することでエネルギー変換効率を高めることに挑戦した。

サブテーマ1では電磁波化学プロセスによるCO₂の高効率資源化を、サブテーマ2では超高比表面積スピネルの創出を担当した。サブテーマ1では、(1-1)超高比表面積NiMn₂O₄ナノスピネル触媒を用いたCO₂を接触還元プロセスの検証、(1-2) 超硬比表面積NiMn₂O₄ナノ粒子を用いることによるCO₂接触還元反応の高効率化メカニズム解明、(1-3) 組成チューニングにより合成されたZnMn₂O₄、MgMn₂O₄を用いて金属酸化物還元—CO₂接触還元の温度条件評価、(1-4) グラフェンとの複合化によるCO変換効率の高効率化、を通じて目標5 Wを大きく下回る1.2 Wでの昇温を達成し、材料開発により従来法（通常加熱）と比較して50%の高速化を達成した。また、サブテーマ2では(2-1) 超高比表面積NiMn₂O₄の合成、(2-2) カチオン置換材料MgMn₂O₄、CoMn₂O₄、ZnMn₂O₄試料の合成(2-3) グラフェンとの複合化を通じた材料開発により、還元温度500 °C低温化を達成した。

以上より、CO₂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%の高速化を達成した。当初目的としていた電磁波化学プロセスを援用すべき温度域より遥かに低温化し、未利用排熱を活用できる温度域に到達したため、エネルギーリサイクルとカーボンリサイクルの同時達成に貢献できる技術として活用が期待できる研究開発結果を得た。

1. はじめに（研究背景等）

増え続けるCO₂を資源とみなし、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）に還元し有効活用していくカーボンリサイクル技術開発が急務となっている。基幹物質とされるCO製造技術として熱化学・光化学・電気化学および生物を利用した合成技術が経産省「カーボンリサイクル技術ロードマップ」にまとめられているが、どの方法もCO₂の還元エネルギーをどのように得るかという点に本質的な課題を有しており、有効なCO₂削減技術は未だ手探りの状況である。

このような背景の中、研究代表者の福島は、還元型金属酸化物を用いたCO₂接触還元というシーズ技術に注目した。この技術は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、還元に必要なエネルギーを太陽光などの再生可能エネルギーと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が大きな利点である。一方、この技術を活用する最も有名な太陽光サーモケミカルプロセス（*Science* **330** pp. 1797–1801 (2010)）では、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℃以上となりコスト高である、という大きな課題が存在し、かつ日照時間によりプロセスが制限されることから、高炉などの夜間操業における処理は不可能であるというデメリットがある。これらの課題を解決する手法が電磁波プロセスである（図1）。このプロセスでは対象物質のみが加熱され、熱伝導に依存するサーモケミカルプロセスとは一線を画す。そのため上記の課題に対して、①材料へのエネルギー供給効率がよく昇温速度が速い、②容器自体は加熱されないため降温速度が速い、という点で有効である。さらに近年、スピネル型金属酸化物NiMn₂O₄が800℃程度で還元される還元促進効果を発見し、課題③も十分クリア可能であることを見出してきた。

一方で、先行研究では、上述の通り遷移金属酸化物材料としてスピネルNiMn₂O₄などが有望であることを見出しているが、反応効率が低い課題を有する。これは、固相合成により作製したNiMn₂O₄の小さな比表面積によりCO₂の接触面積が小さいこと、遷移金属のレドックス反応の可逆性が悪いことが挙げられる。

一方で、先行研究では、上述の通り遷移金属酸化物材料としてスピネルNiMn₂O₄などが有望であることを見出しているが、反応効率が低い課題を有する。これは、固相合成により作製したNiMn₂O₄の小さな比表面積によりCO₂の接触面積が小さいこと、遷移金属のレドックス反応の可逆性が悪いことが挙げられる。

サブテーマ2を担当した小林は、本研究に参画する以前より遷移金属のレドックスが可能な次世代蓄電池正極材料研究を進めてきた。出力（パワー）に大きな課題を有する次世代蓄電池では、レドックス反応を高速で起こすために材料のナノ粒子化が重要である。小林は粒径5 nm以下で500 m²/g以上の非常に高い比表面積を有する極小ナノスピネル合成技術を有し、それらが優れた次世代蓄電池正極特性を示すことを報告している（図2, H. Kobayashi *et al.*, *Rsc Adv.*, **9**, (2019), 36434.）。

固相反応法試料と比べ格段に表面積の大きいナノ粒子を使用することで、触媒と気相の接触面積の飛躍的な増大が予想され、先行研究で課題となったCO₂還元反応の高速化が期待でき、エネルギー変換効率を最大限に高めたCO₂接触還元を達成できると考えられる。さらに、電磁波プロセスを組み合わせることで昇温・降温プロセスの高速化が可能となる。

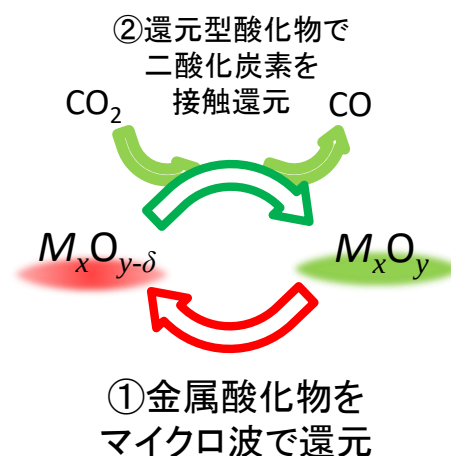


図1 CO₂接触還元プロセスサイクル

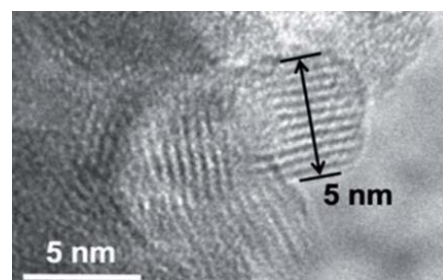


図2 極小ナノスピネルの電子顕微鏡像

2. 研究開発目的

本研究提案では、電磁波プロセスに最適化した超高比表面積スピネルの創出および電磁波化学プロセスによるCO₂の高効率資源化という2つの課題に取り組み、CO₂の接触還元プロセスサイクルの低温化・迅速化が可能な極小ナノスピネル触媒の開発およびその実証を目指す。

3. 研究目標

全体目標	CO ₂ の接触還元プロセスサイクルの低温化・高速化を実証する
サブテーマ 1	「電磁波化学プロセスによるCO ₂ の高効率資源化」
サブテーマ 1 実施機関	東北大学
サブテーマ 1 目標	CO ₂ の接触還元を高効率に行う装置設計を行い、省エネルギーかつ高速なCO ₂ 接触還元プロセスをラボレベルで構築する。電磁波を集中させる炉設計によりエネルギー効率を高め、昇温に必要なエネルギーを従来炉（矩形、マグネトロン方式）より半減するとともに、サブテーマ 2 の材料最適化により昇温・降温サイクル時間を低減し、従来比で30%の時間短縮を目標とする。
サブテーマ 2	「電磁波プロセスに最適化した超高比表面積スピネルの創出」
サブテーマ 2 実施機関	北海道大学
サブテーマ 2 目標	スピネル材料の超高比表面積化および組成チューニングを行い、サブテーマ 1 で実施する電磁波プロセスに好適な材料を開発する。現状のCO ₂ 接触還元プロセスでは温度600 °Cで金属酸化物を還元、400 °CでCO ₂ を接触還元するプロセスであるが、材料最適化により、処理温度を200 °C以上低温化させつつ同等の反応速度を達成することを目標とする。

4. 研究開発内容

＜【サブテーマ1】「電磁波化学プロセスによるCO₂の高効率資源化」の研究開発内容＞

サブテーマ2で合成された超高比表面積NiMn₂O₄ナノスピネル触媒にマイクロ波を用いて還元し、その時の温度条件を決定するとともに、続けてCO₂を接触還元させCOへの還元を行い、その時の温度・ガス流

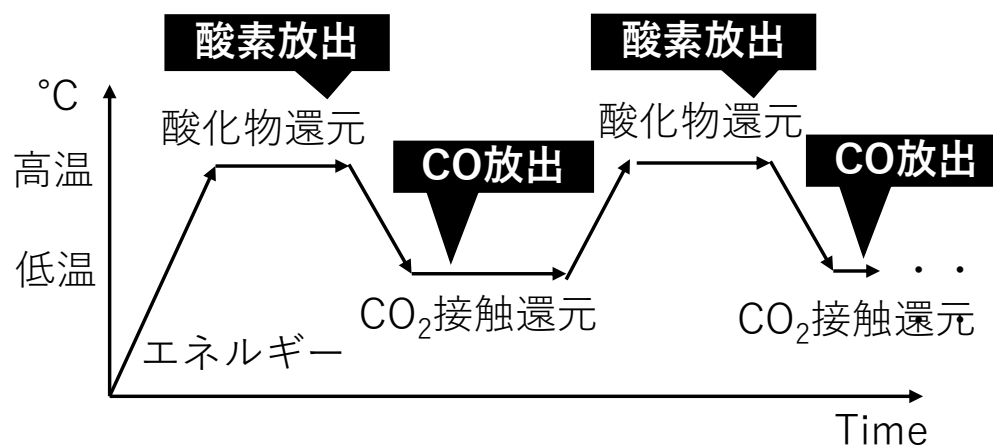


図3 金属酸化物還元—CO₂接触還元プロセス

通条件などを決定する。組成チューニングにより合成されたZnMn₂O₄、MgMn₂O₄を用いて金属酸化物還元—CO₂接触還元プロセス（図3）の温度条件などを評価する。得られた結果の比較から最も低温かつ高速にCO₂接触還元プロセスをなしうる組成を決定する。その組成を有するスピネル酸化物の還元—CO₂接触還元サイクルを所定の回数繰り返した後の試料について、XRDによる相同定、TEM-EDXによる微細構造・組成分布解析を行い、試料の繰り返し耐性を評価する。当初は最適な組成のスピネル酸化物について2.45 GHz帯における誘電率・透磁率および導電率を計測し、電磁波-熱連成解析可能なシミュレーションソフト（COMSOL Multiphysics）を用いてマイクロ波炉の設計を行い、シミュレーション上で最も加熱効率が高くなる炉の円筒長・サンプルサイズを決定したのち、実際に機械加工により炉を作製することを予定していたが、研究を進めるうちに予想以上の低温還元が進んでいることを見出したため、CO₂低温還元メカニズムの解明を行った。

＜【サブテーマ2】「電磁波プロセスに最適化した超高比表面積スピネルの創出」の研究開発内容＞

サブテーマ2では、サブテーマ1と連携し、超高比表面積を示すNiMn₂O₄スピネルの合成・乾燥条件の探索を行う。本研究に用いるアルコール還元法は急速な核生成反応を利用するため、反応場の精密な制御が重要である。また得られる超高比表面積スピネルは粒子サイズが10 nm以下と非常に小さく凝集が起こりやすいため、凍結乾燥など適切な乾燥プロセスが必須である。最適な合成・乾燥条件を調査し、超高比表面積NiMn₂O₄スピネルの合成を狙う。NiMn₂O₄スピネルのNiの代わりに、より四面体配位が安定なZn、Mgで置換したスピネル（ZnMn₂O₄、MgMn₂O₄）を合成し、マイクロ波加熱挙動・CO₂接触還元挙動を評価する。導入する2価金属イオンの四面体配位安定性、八面体配位安定性が触媒反応温度およびサイクル性に影響することが予想される。一連のスクリーニングにより、触媒反応に最適なスピネル組成を見出す。

最適化された組成のスピネルに対し、多孔質材料との複合化による比表面積の更なる増大を狙う。アルコール還元法は湿式プロセスであるため、反応溶液中に分散媒を共存させることで容易に複合体が作製できる。グラフェンとの複合化により触媒の気相接触面積を増大し、触媒反応効率化を狙う。

5. 結果及び考察

<【サブテーマ1】「電磁波化学プロセスによるCO₂の高効率資源化」結果及び考察>

1) 超高比表面積NiMn₂O₄ナノスピネル触媒を用いたCO₂を接触還元プロセスの検証

超高比表面積NiMn₂O₄ナノスピネル触媒に対し、マイクロ波を用いて還元するプロセスの温度条件を決定するとともに、続けてCO₂を接触還元させCOへの還元を行い、その時の温度・ガス流通条件などを検証した。実験に用いた装置および代表的な実験フローは図4の通りである。

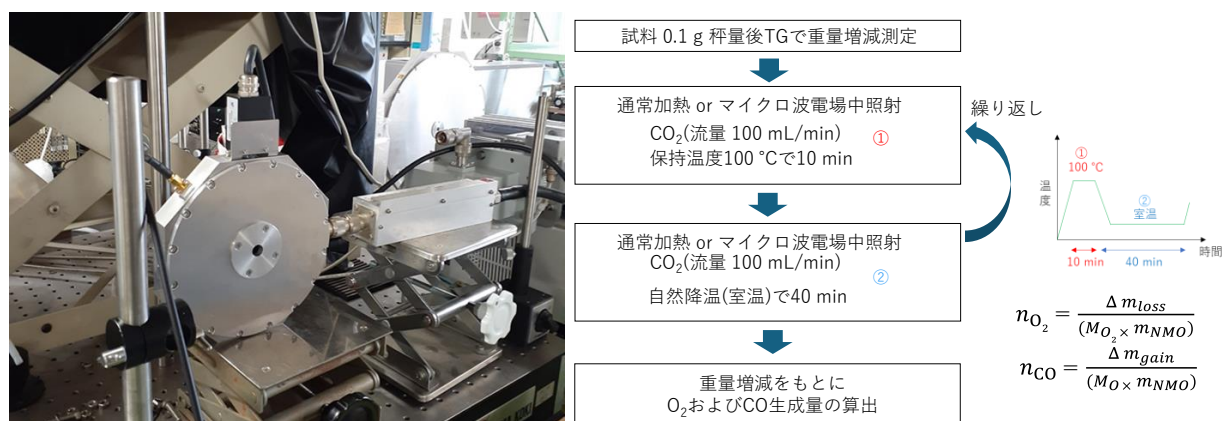


図4 (左) マイクロ波リアクター制御装置、(右) 実験フロー図

反応中の重量増減の測定は熱重量測定装置(TG)を用いて分析した。マイクロ波プロセスおよび熱還元プロセスの比較として、株式会社島津製TGA-51型熱重量測定装置を改造したマイクロ波その場熱重量測定装置を用いて行なった。また、還元型ナノ粒子作製、およびCO₂接触還元プロセス検証実験の実験フローは、試料0.1 gを秤量した後、通常加熱下もしくはマイクロ波照射下、CO₂流通下にて熱重量測定を行った。まず、所定の温度で10分間保持することで還元型NiMn₂O₄ナノ粒子を合成した後、常温まで系の温度を下げて保持(40分)することでCO₂接触還元反応を進行させた。繰り返し実験を行う際はこのプロセスを所定の回数行なった。本実験により得られた重量増減の値から、図中に示した式を下にして還元の際に発生した酸素量およびCO₂還元により得られたCO量を算出した。

まず、固相合成後試料およびNiMn₂O₄ナノ粒子のXRDを図5(左)に示す。固相合成後試料では、立方晶NiMn₂O₄ピークのみがみられ、本相の単相が得られたことを示した。一方、超高比表面積NiMn₂O₄ナノスピネル粒子の場合では、合成したナノ粒子の粒径が小さいため明瞭な回折パターンが得られなかったためピークは見られず、(111)面と(222)面に相当する位置にブロードなピークが見られた。次に、図5(右)に、NiMn₂O₄ナノ粒子をマイクロ波照射により窒素雰囲気下で加熱した後のXRD測定結果を示す。125 °C

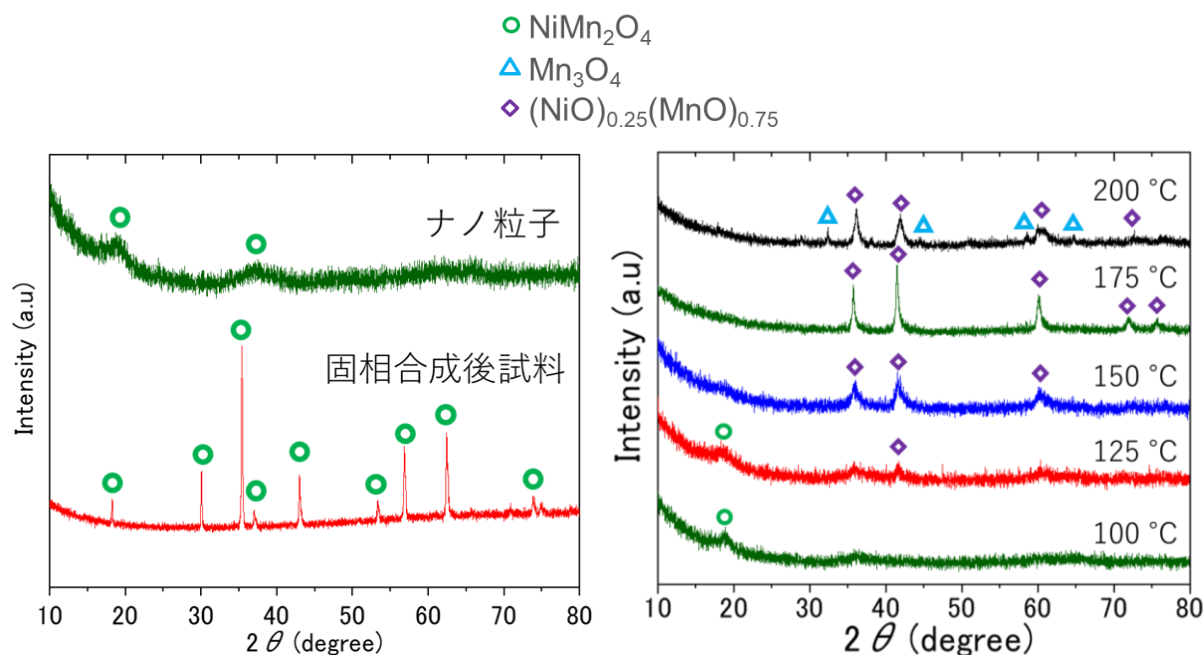


図5 (左) 固相合成後試料および NiMn_2O_4 ナノ粒子のXRDプロファイル、(右) NiMn_2O_4 ナノ粒子をマイクロ波照射により窒素雰囲気下で加熱した後のXRD測定結果

を超えると作製直後のブロードなピークの他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。この温度は、先行研究における固相合成後試料を用いた際の2 step試料還元- CO_2 接触還元プロセスを行う温度域(600 °Cでの試料還元)から考えると非常に低い温度域である。試料の相変化が無い100 °Cでの試料還元が生じるか否かについて検証するため、100 °C還元試料の磁気特性評価を行った。図6に、原料 NiMn_2O_4 ナノ粒子、 CO_2 雰囲気中、100 °Cで10分保持を行なった通常加熱後試料およびマイクロ波加熱試料の NiMn_2O_4 のヒステリシス曲線を示す。100 °C

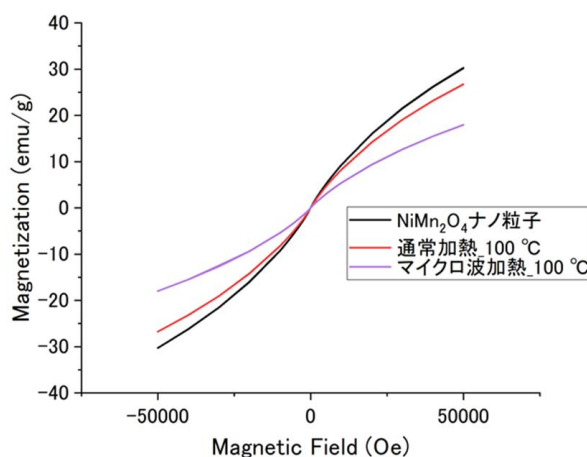


図6 原料 NiMn_2O_4 ナノ粒子、 CO_2 雰囲気中、100 °Cで10分保持を行なった通常加熱後試料およびマイクロ波加熱試料の NiMn_2O_4 のヒステリシス曲線

という低い温度での処理により磁化が確かに減少したことがわかる。また、マイクロ波加熱を行なったサンプルは原料 NiMn_2O_4 ナノ粒子および通常加熱を行なったサンプルより大幅に磁化が減少していた。このことから、マイクロ波の持つ還元促進効果(成果番号1)が働き、通常加熱時より NiMn_2O_4 の還元が進行したと考えられる。以上の結果は、100 °Cという予想していなかったほどの低温でも還元型 NiMn_2O_4 スピネルナノ粒子製造を可能にするため、マイクロ波を用いた加熱による CO_2 接触還元プロセスの超高効率化が期待できる。

次に、100 °Cでの試料還元-常温での CO_2 接触還元プロセスの熱重量測定結果を示す。図7左は NiMn_2O_4 ナノ粒子のマイクロ照射時の温度変化とマイクロ波出力プロファイル、および図7右は試料温度と重量増減のプロファイルを示している。図7左のとおり、10 Wのマイクロ波照射により温度は急激に上昇し、100 °Cまで100秒程度で上昇している。保持時のマイクロ波パワーは7~8 W程度であった。また、10分後

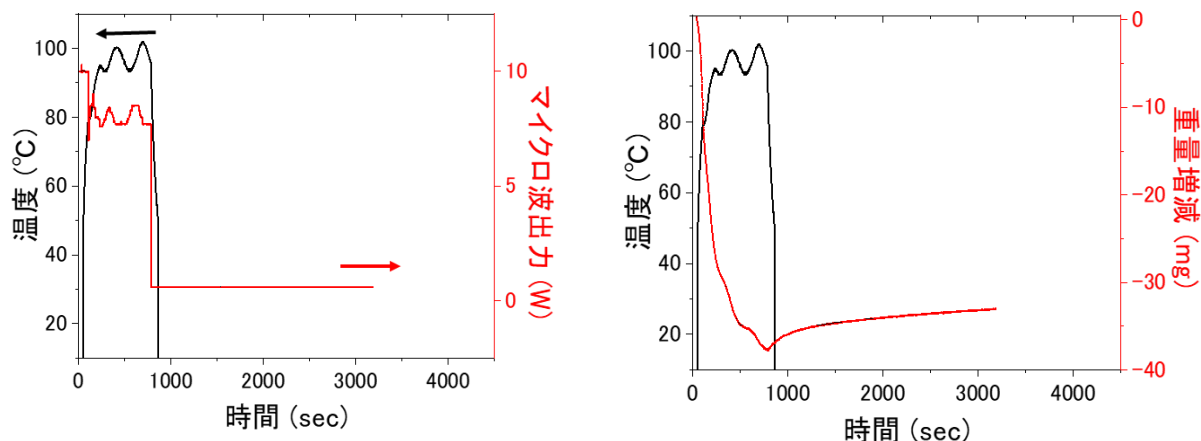


図7 (左) NiMn_2O_4 ナノ粒子のマイクロ照射時の温度変化とマイクロ波出力プロファイル、(右) 試料温度と重量増減のプロファイル

マイクロ波出力をOFFにすることにより試料温度を急激に下げることができることがわかる。通常加熱の実験と比較した場合、マイクロ波加熱を用いた場合に昇温および降温速度が格段に上昇し、通常加熱で4000秒必要だった時間が1000秒未満に抑えられることを確認した。その際の重量増減プロファイルから、昇温および100 °Cでの温度保持にサンプル重量が減少し、マイクロ波照射を止めて温度が下がった際に重量が増加していることがわかる。重量増減を鑑みると、通常加熱法で4000秒必要なプロセスが、マイクロ波では2000秒で達成された。通常加熱と比較すると、マイクロ波加熱を用いた場合、熱還元反応時の重量減少量が増加していた。これは、磁気測定結果からも確認されたようなマイクロ波の還元促進効果によるものである。このマイクロ波加熱による酸素欠損増加の効果により、 CO_2 接触還元反応時に O_2 が取り込まれやすくなり、重量増加量も増大した。以上の結果から、100 °Cでの試料還元-常温での CO_2 接触還元が確かに進行し、かつマイクロ波加熱による昇温・降温速度の向上および還元量の増加が確認できた(成果番号2)。TGの重量増減から算出したCO生成量について CeO_2 を使用した1600 °Cでの太陽光還元プロセスと比較したところ、 NiMn_2O_4 ナノ粒子を使用した場合、100 °Cでの最初の1cycleにおいてCO生成効率は通常加熱プロセスで最大6.5倍、マイクロ波プロセスで3.5倍になった。さらに、図8のように試料最適化による100 °C昇温・維持におけるマイクロ波パワーの最小化を行ったところ、照射パワーを1.2 Wまで減少させることに成功した。

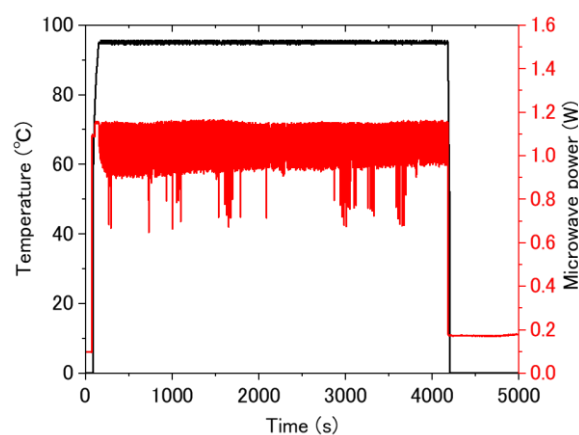


図8 試料最適化による、100 °C昇温・維持におけるマイクロ波パワーの最小化

2) 超硬比表面積 NiMn_2O_4 ナノ粒子を用いることによる CO_2 接触還元反応の高効率化メカニズム解明

100 ℃での試料還元-常温でのCO₂接触還元という結果は、固相合成により得られたNiMn₂O₄粉末での先行研究の結果と比較して著しく低温化しており、かつ他の材料を用いた2 stepサイクル実験における結果よりも低温であった。一方、本プロセスが大きく低温化した結果、マイクロ波プロセスを使用するメリットが相対的に減少した。この現象のメカニズムを明らかにすることが本研究の全体目標達成のために最も必要であるとの認識から、超硬比表面積NiMn₂O₄ナノ粒子を用いることによるCO₂接触還元反応の高効率化メカニズム解明実験を進めた。

先行研究との最も大きな違いは高比表面積化にあると考えられるため、CO₂接触還元反応の比表面積依

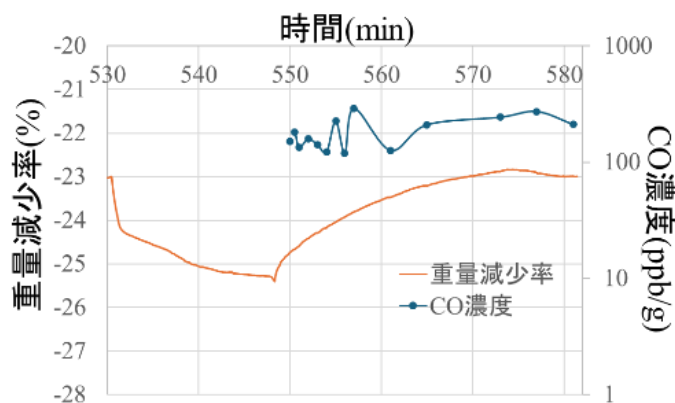


図9 凍結乾燥後試料を用いた際のTG結果およびセンサーガスクロマトグラフィーにより測定したCO濃度の値

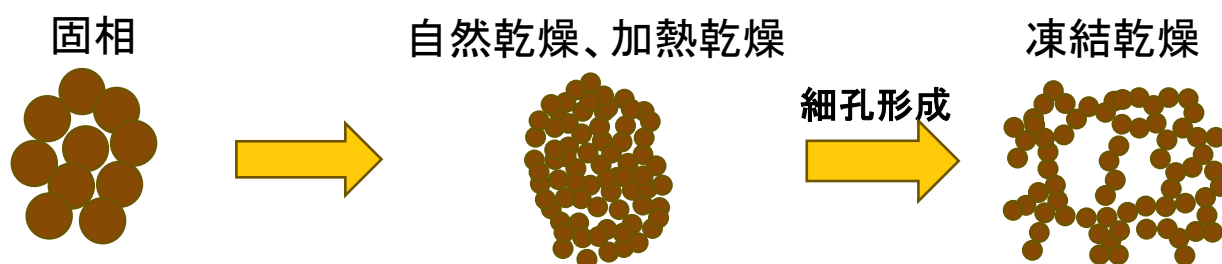


図10 乾燥方法の違いによる細孔形成の模式図

存性について評価した。比表面積のコントロールを行うため、ナノ粒子合成時の乾燥方法をそれぞれ変更することで様々な比表面積を有するNiMn₂O₄ナノ粒子を得た。図9に、最大の比表面積を有する試料（凍結乾燥後、560 m²/g）を用いた際の熱重量測定結果およびセンサーガスクロマトグラフィーにより測定したCO濃度の値をプロットした図を示す。TGにて重量増加が見られた際に、確かにCOが放出されていることが示されるとともに、その絶対値は比表面積が大きくなるほど増大することがわかった。一方で、自然乾燥および加熱乾燥での増大効果と比較し、凍結乾燥による高比表面積化の増大効果は小さいことがわかった。凍結乾燥では細孔を形成することにより比表面積が増大する（図10）が、この効果が小さいことがわかる。よって、これを考慮した材料創製が必要となり、後述するグラフェン分散などによる調整が効果的であると推察された。

また、安定気体であるCO₂の還元が100℃以下(CO₂接触還元反応は常温)で進行しているため、エネルギー収支の観点から本反応を検証した。実験結果より、CO₂生成量は20分間で1 mmol/gであった。NiMn₂O₄ナノ粒子の重量は10 mgなので、0.01 mmolのCO₂が変換されていた。図11にCO₂の ΔG 変化を示す。常温、ここでは25℃でCO₂還元反応が生じるとする。図11より、約25℃での ΔG は255 kJ/molであり、1 mmol生成に対しては2.6 J必要である。一方、投入エネルギー量は、TGでは2.6 W以上、MWの場合は0.24 Wで、10 min (=600秒)以上であった。特にマイクロ波プロセスを考えた

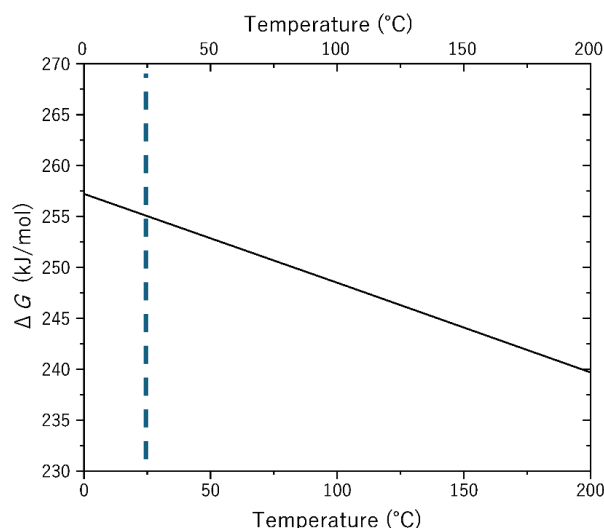


図11 CO₂の ΔG 変化

場合、試料は自己発熱により温度上昇するという特徴から、投入エネルギーはほぼ同量が試料に与えられていることが推察され、温度保持時には十分な還元反応エネルギーが投入されていることがわかる。このことから、還元エネルギーとして十分なエネルギーが試料に投入されており、エネルギー論的に破綻していることはないことが確かめられた。

3) 組成チューニングにより合成されたZnMn₂O₄、MgMn₂O₄を用いて金属酸化物還元—CO₂接触還元の温度条件などを評価

これまでの結果から、超高比表面積NiMn₂O₄を用いることにより2 stepサイクル温度を劇的に低温化させることが可能となり、100℃での試料還元-常温でのCO₂接触還元を行うことができることがわかった。試料の還元反応は、比表面積の他に、スピネルを構成するカチオン種によっても変化すると考えられる。そこで、AサイトカチオンをZn, Co, Mgに変更し、組成チューニングの効果を検証した。

それぞれの試料における熱還元温度別のXRD結果から、ZnMn₂O₄の場合は200℃まで、CoMn₂O₄、MgMn₂O₄の場合は400℃まで、加熱前後で結晶構造にほとんど変化が見られなかった。それ以上の加熱温度では、ナノ粒子特有のブロードなピークが変化しシャープになった。これは、高温により粒子同士が焼結等を起こして粒径が増大したためである。また、図12左に示すTG結果から、800、1000℃では試料の重量が大きく減少し、またXRDではピークがほとんど出現しなかった。また、ZnMn₂O₄の場合、加熱温度1000℃では、ZnOのピークが出現し、一部分解されたと推測される。以上の結果から、ZnMn₂O₄の場合は200℃が、CoMn₂O₄、MgMn₂O₄の場合は400℃が熱還元反応において最も高く酸素欠損を多く形成できる温度だと判断できるが、CoMn₂O₄やMgMn₂O₄の熱還元温度400℃における重量増加の値は、熱還元温度100℃と比較すると小さく、またCO濃度も低い値を示していた。これは、推測でしかないが高温による比表面積の減少が発生し、この熱還元温度が不適切であったと考えられる結果となった。よって、NiMn₂O₄での結果との比較も考慮し、以後の実験は100℃での還元で実験を行った。

マイクロ波加熱により2stepサイクルを1 cycle行なった際のCO濃度測定から、COの生成が確認できたものの、通常加熱の1 cycle目のTGから算出した値と比較すると、CO生成量が同程度あるいはそれ以下であることがわかった。加熱後試料のXRD測定結果から結晶構造は維持されており、温度測定のミスによる可能性は低いと考えられる。以上の結果から、100℃という低温ではマイクロ波の持つ還元促進効果は

上手く機能せず、酸素欠損量は通常加熱と同程度あるいはそれ以下であることが判明した。

図12右に MgMn_2O_4 を用いた際の5サイクル繰り返し試験におけるTG結果を示す。酸素：一酸化炭素の生成量比は、1～2 cycle目では水分の蒸発により大きく値が異なっているが、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ていた。この結果より CO_2 接触還元反応における保持時間を20分と NiMn_2O_4 の場合と比較して半減でき、かつ NiMn_2O_4 試料と比較してCO生成量を増大することができることがわかった。CO生成量について CeO_2 を使用した1600℃での太陽光還元プロセスと比較したところ、1 cycleの比較において MgMn_2O_4 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倍となった。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、センサーガスクロマトグラフィーからの算出では0.01倍と大きく減少した。マイクロ波プロセスでは特に繰り返し実験を行った場合に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、性能維持に大きな課題を残す結果となった。

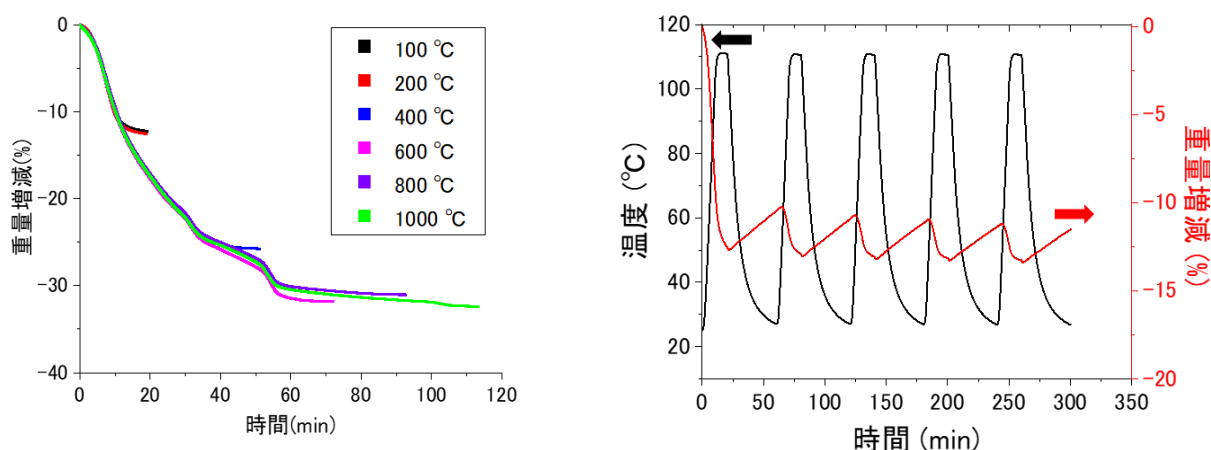


図12 (左) 各処理温度における試料重量変化、(右) MgMn_2O_4 を用いた際の5サイクル繰り返し試験におけるTG結果

4) グラフェンとの複合化によるCO変換効率の高効率化

CO生成量が単純な比表面積の関数ではないことから、超高比表面積スピネルを分散させつつ担体に保持することが有用であると推察された。そこで、 NiMn_2O_4 をグラフェンに分散させた試料をサブテーマ2で用意し、金属酸化物還元— CO_2 接触還元プロセスの検証を行った。図13に、試料温度、重量増減プロファイルおよびセンサーガスクロマトグラフィーによって得たCOガス濃度のプロットを示す。ガスクロで定量したCOガス濃度にばらつきは見られるものの、降温開始よりCOが生成していることがわかる。グラフェン分散試料の NiMn_2O_4 仕込み量から換算した単位重量あたりのCO濃度および重量増大率は一連の実

験の中で最も大きい値となり、グラフェンとの複合化によるCO変換効率の高効率化が確かめられた。

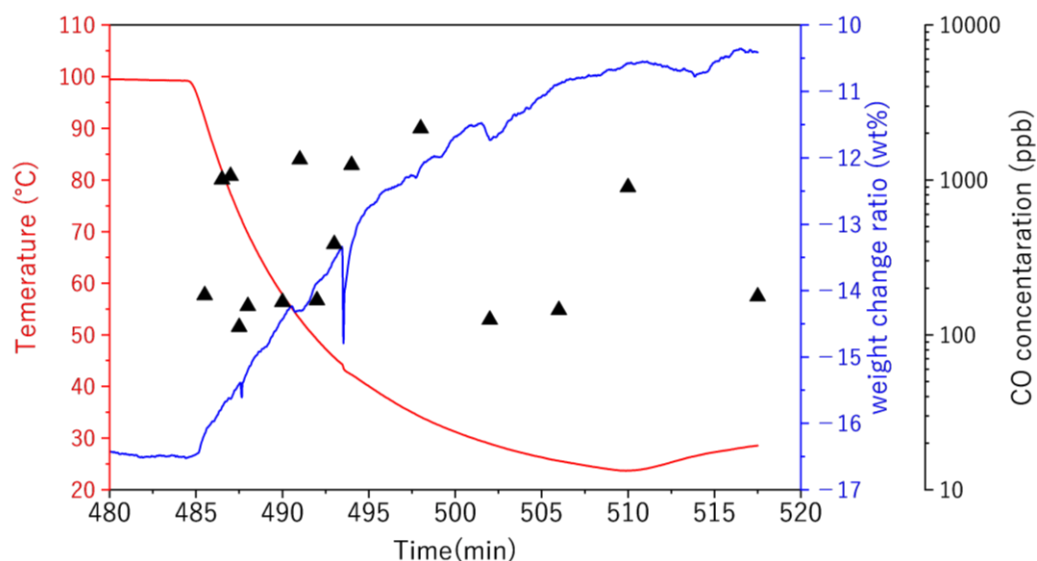


図13 試料温度、重量増減プロファイルおよびセンサーガスクロマトグラフィーによって得たCOガス濃度のプロット

＜【サブテーマ2】「電磁波プロセスに最適化した超高比表面積スピネルの創出」結果及び考察＞
サブテーマ2では、研究計画に従い以下の項目に対して研究を進めた。

1) 超高比表面積 NiMn_2O_4 の合成

原料に過マンガン酸塩、ニッケル塩を用い、アルコール還元法によって NiMn_2O_4 ナノ粒子合成に成功した。得られた試料の粉末X線回折 (XRD) パターンを図14aに示すが、ブロードなパターンが見られ、Rietveld解析の結果立方晶 NiMn_2O_4 に帰属された。本試料の電子顕微鏡像 (図14b,c; TEM) から、一次粒子径5 nm程度の極小ナノ粒子が緻密に凝集し、サブミクロンオーダーの粗大粒子になっていることが観察された。観察されたこの粒子が NiMn_2O_4 であることは制限視野電子回折像(図14d; SAD)からも確認できている。本試料の比表面積は約300 m^2/g であり、既存の合成プロセスで作られる多孔質 NiMn_2O_4 と比べて2~3倍ほど大きい値を示した。

一方で、本試料は粒子の凝集が著しく進行しており、凝集体内部が十分に触媒反応に利用できないことが予想される。本試料は合成後の試料乾燥過程で緻密に凝集するため、乾燥プロセスを新規に検討した。その結果、*tert*-butyl alcoholを分散溶媒とした凍結乾燥法により、450 m^2/g の超高比表面積を有する NiMn_2O_4 ナノ粒子合成に成功した。本合成法はバルク量産化が可能な手法であり、サンプル提供体制

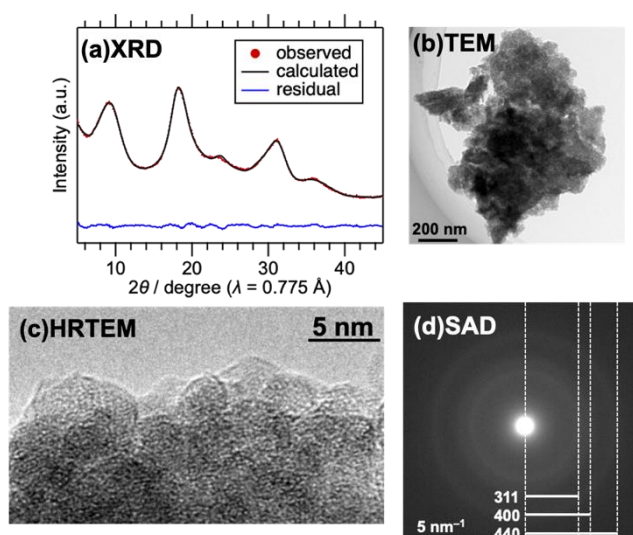


図14 合成した NiMn_2O_4 ナノ粒子の(a)XRDパターン、(b),(c)TEM像、(d)SAD像。アルコール還元法により粒径5 nm程度の NiMn_2O_4 凝集体が得られた。

を構築することが容易であった。

本材料の更なる構造解析を進めるべく、得られた試料のポストアニール処理による構造変化を調査した。図15に異なる温度でアニール処理を行った試料のXRDパターンを示す。XRDパターンは200℃までは変化がなく、200~350℃で形状が変化、400℃~600℃では分解反応が進行し NiMnO_3 が生成、800℃では再び反応し NiMn_2O_4 が得られた。800℃で得られた NiMn_2O_4 相と350℃で得られた NiMn_2O_4 相は同じ結晶構造を有していることが確認できている。一方で、アニール処理前の NiMn_2O_4 はRietveld解析で NiMn_2O_4 と帰属可能であるもののXRD形状が上記と異なるため、別の構造であると考えられる。本構造は通常の焼成プロセスでは得られない、低温非平衡プロセスによって初めて合成される準安定相であることが示唆された。この新規相に関しては二体分布関数(PDF解析)などで更に構造詳細を分析中である。

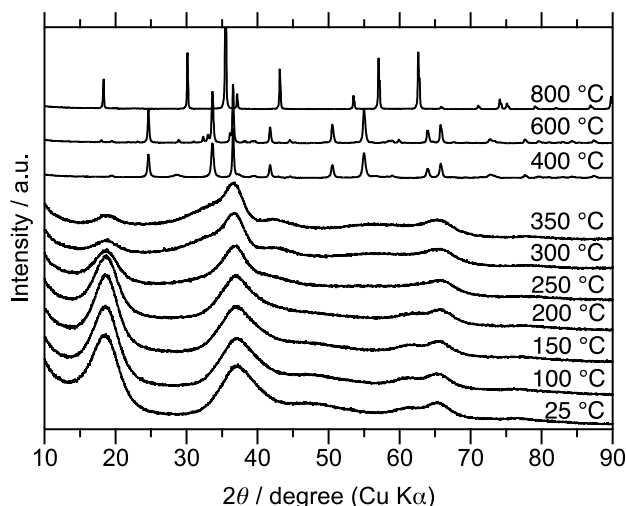


図15 合成した NiMn_2O_4 ナノ粒子のポストアニール処理後のXRDパターン。アニール処理により安定相への構造変化が観察された。

2) カチオン置換材料 MgMn_2O_4 、 CoMn_2O_4 、 ZnMn_2O_4 試料の合成

本触媒反応は、活性化過程(酸素脱離反応)において岩塩相($\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}$)への相変化が進行する可能性がある。岩塩相は非常に安定な構造のため、触媒活性をほとんど示さないと考えられる。この過度な還元を抑制するためには、岩塩形成が不安定なカチオンを用いることで改善されると考えられる。そこで、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した。図16に合成した試料のXRDパターンを示すが、いずれもブロードなパターンを示し、Rietveld解析からスピネルに帰属された。原子比率に関してもエネルギー分散型蛍光X線分光(EDX)から、目的組成で得られていることが示唆された。

得られたスピネル材料のうち、 ZnMn_2O_4 に関しては正方晶のスピネルであったが、その他 MgMn_2O_4 、 CoMn_2O_4 は立方晶スピネルであった。 NiMn_2O_4 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_2O_4 、 CoMn_2O_4 も準安定相スピネルであると考えられる。

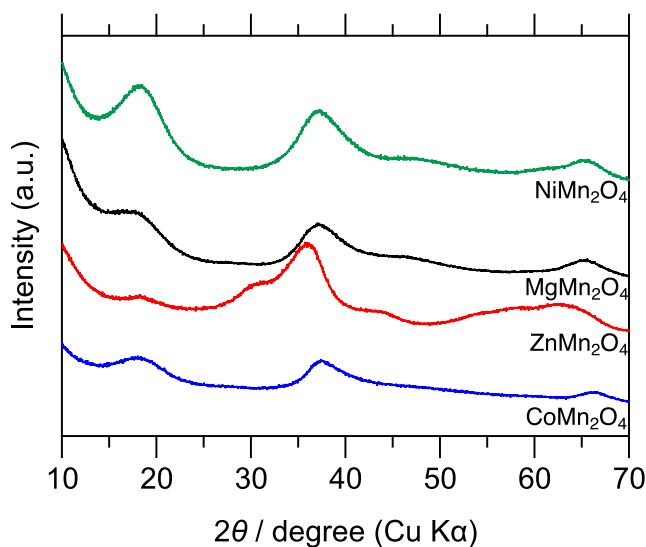


図16 合成した NiMn_2O_4 ナノ粒子のポストアニール処理後のXRDパターン。アニール処理により安定相への構造変化が観察された。

3) グラフェンとの複合化

アルコール還元法は湿式プロセスであるため、反応溶液中に分散媒を共存させることで容易に多孔質化、気相接触面積を増大し、触媒反応効率化が可能である、本項目ではグラフェンを分散体に用いたNiMn₂O₄-グラフェン複合体の合成を行った。図17に合成した複合体のTEM像を示すが、グラフェンに帰属される皺構造が観測された。この領域でSAD像を見るとNiMn₂O₄に帰属可能な回折が見られ、NiMn₂O₄がグラフェンに分散されていることが示唆された。グラフェンは疎水性であり、親水性の酸化物スピネルとは複合化が困難である。しかしながら、本プロセスは非水系溶媒のためグラフェンを溶液中に分散可能であり、また酸化剤である過マンガン酸塩を原料に用いており、グラフェンの部分酸化も同時に進行する（成果番号3）。酸化されたグラフェンは親水性が増大するため、スピネルとの親和性が増大し複合化が容易に進行したと考えられる。本プロセスはNiMn₂O₄だけでなく、他スピネルにも幅広く展開可能である。

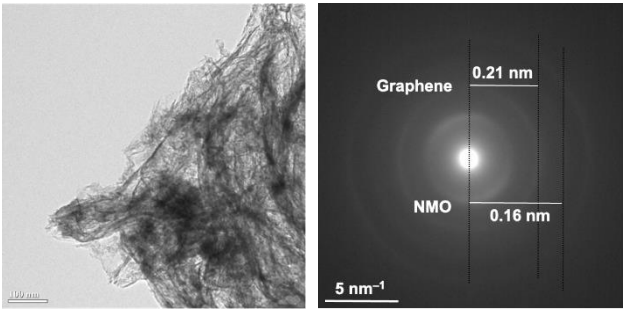


図17 NiMn₂O₄-グラフェン複合体のTEM像（左）とSAD像（右）。ワンポットプロセスにより複合体の形成が確認された。

6. 目標の達成状況と環境政策等への貢献

(1) 研究目標の達成状況

<全体の達成状況>・・・・・・・・・・・・・・・・ 1. 目標を大きく上回る成果をあげた

「超高比表面積スピネルを用いた電磁波化学プロセスによるCO₂の高効率資源化」

全体目標	全体の達成状況
CO ₂ の接触還元プロセスサイクルの低温化・高速化を実証する。	CO ₂ の接触還元プロセスサイクルの200℃以上の低温化と30%の高速化目標に対し、500℃の低温化と、50%の高速化を達成した。

<【サブテーマ1】達成状況>・・・・・・・・・・・・・・・・ 1. 目標を大きく上回る成果をあげた

「電磁波化学プロセスによるCO₂の高効率資源化」

サブテーマ1目標	サブテーマ1の達成状況
CO ₂ の接触還元を高効率に行う装置設計を行い、省エネルギーかつ高速なCO ₂ 接触還元プロセスをラボレベルで構築する。電磁波を集中させる炉設計によりエネルギー効率を高め、昇温に必要なエネルギーを従来炉（矩形、マグネトロン方式）より半減するとともに、サブテーマ2の材料最適化により昇温・降温サイクル時間を低減し、従来比で30%の時間短縮を目指す。	超高比表面積NiMn ₂ O ₄ 試料の性能向上（500℃の低温化）により、高効率装置設計を行うことなく所定温度への供給エネルギーが少なく済み、目標5Wを大きく下回る1.2Wでの昇温を達成できた（図8）。材料開発により従来法（通常加熱）と比較して50%の高速化を達成した。

標とする。	
-------	--

<【サブテーマ2】達成状況>・・・・・・・・・・ 1. 目標を大きく上回る成果をあげた

「電磁波プロセスに最適化した超高比表面積スピネルの創出」

サブテーマ2 目標	サブテーマ2 の達成状況
スピネル材料の超高比表面積化および組成チューニングを行い、サブテーマ1 で実施する電磁波プロセスに好適な材料を開発する。現状のCO ₂ 接触還元プロセスでは温度600 °Cで金属酸化物を還元、400 °CでCO ₂ を接触還元するプロセスであるが、材料最適化により、処理温度を200 °C以上低温化させつつ同等の反応速度を達成することを目標とする。	材料開発により500 °Cの低温化を達成できた。また、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%の高速化を達成した。

(2) 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献

<得られた研究成果の学術的意義>

革新性

2 stepサイクルはこれまで500 °C以上における中温域での金属酸化物還元が必要であり、この昇温に必要なエネルギーおよび時間が大きな課題であった。本プロセスは100 °Cというこれまでにない低温域でCO₂をCOに還元でき、かつ既存材料（CeO₂など）を用いた数百度以上のプロセスと変わらないCO生成量を達成できることを明らかにした点で革新的である。

独創性

CO₂を還元するという目標に対し、CO₂を励起・活性化するという発想ではなく、固体材料を超高比表面積かつ準安定化し活性化させることで最終的にCO₂接触還元反応を低温下・高速化するというところに独創性がある。CO₂資源化研究は「CO₂」を対象にしているため気相への電子供与や活性化プロセスをまず想起するが、本研究では関与させる固体を活性化・不安定化させることで接触させたCO₂から酸素を引き抜くという発想を突き詰めたところに独創性がある。

先導性

超高比表面積を有する準安定NiMn₂O₄ナノ粒子を2 stepサイクルに適用した点に大きな先導性があり、これまでLiイオン電池の正極材としての活用に向けられてきた材料を、固気反応系に応用したことでこのような成果が得られたと考える。

発展性

材料学的知見からすれば、スピネルナノ粒子に限らず様々な構造を持つ材料（例えばペロブスカイトなど）が本研究の範疇に入り、かつ準安定構造という未踏の材料群が対象となるため、「準安定相超高比表面積材料を用いたCO₂接触還元」という分野の発展が見込める。また、100 °Cという低温域でのCO₂資源化はエネルギーの有効活用の点から大きな発展性がある。2019年の報告では、国内産業から排出される熱エネルギーのうち、実に76%に当たる565 PJ/yものエネルギーが200 °C未満の排ガス熱量だとされている。この未利用排熱を有効に活用することは、昨今のエネルギー事情からも喫緊の課題といえる。今回の技術では、エネルギーが必要とされるカーボンリサイクルを、未利用排熱の温度域で達成することができる。よって、基幹物質を

新たなエネルギー投入無しで製造でき、エネルギーリサイクルとカーボンリサイクルの同時達成は、エネルギー資源の少ない我が国にとって大きな発展性があると考えます。

＜環境政策等への貢献に関する成果＞

本研究成果は特に気候変動問題への対応と循環型社会の実現に資すると考える。気候変動が急速に増え続ける二酸化炭素による影響が大きいとされる中で、CO₂を資源とみなし活用するカーボンリサイクル技術は、CO₂ネットゼロを達成するためのキーテクノロジーと位置づけられており、人為排出源および自然起源CO₂を資源化していくことが強く望まれている。カーボンリサイクル技術の最大の課題は、安定なCO₂を資源化するためのエネルギーを如何に得るかということに集約される。そのため、本課題への貢献として求められる道筋は、最小のエネルギー投入で大量のCO₂を変換できる技術を開発し社会実装することである。その実現のために、カーボンリサイクル技術の徹底的な省エネ化と、その高度化・低コスト化が必須となる。

CO₂資源化にかかるエネルギーを最小化し、かつ低コスト化するためには、捨てられているエネルギーを再利用することが望ましく、かつそのエネルギーでカーボンリサイクルが達成できれば理想的である。本技術はそれを可能にすることが期待される。本技術の社会実装化を期すために、材料の高度化研究開発および本プロセスで得られたCOガスの応用研究を更に発展させることで人為排出源および自然起源のCO₂を有効活用する技術として確立させたい。

7. 研究成果の発表状況

(1) 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	3
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	0
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	3
口頭発表（学会等・査読なし）：	2
知的財産権：	1
「国民との科学・技術対話」の実施：	0
マスコミ等への公表・報道等：	0
研究成果による受賞：	1
その他の成果発表：	2

(2) 誌上発表

<査読付き論文>

成果 番号	【サブテーマ1】の査読付き論文
1	J. Fukushima* , M. Tanaka, S. Takayama, and H. Takizawa, Kinetics of CO ₂ splitting by microwave irradiation using honeycomb-like pellets of Fe ₃ O ₄ /FeO Conditions, <i>Chemical Engineering Journal</i> , 428 , 131087, (2022)
2	福島潤 ほか. マイクロ波固相プロセスによるセラミックス高速合成およびプラズマ・カーボンリサイクル応用. Journal of the Japan Society of Color Material 2024.4.17 Accepted

成果 番号	【サブテーマ2】の査読付き論文
3	H. Kobayashi* , Y. Sugawara, T. Yamaguchi, I. Honma, A cobalt-manganese layered oxide/graphene composite as an outstanding oxygen evolution reaction electrocatalyst, <i>Chemical Communications</i> , 57 , 9052, (2021).

<査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）>

成果 番号	【サブテーマ1】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

成果 番号	【サブテーマ1】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

(3) 口頭発表

<口頭発表（国際学会等・査読付き）>

成果 番号	【サブテーマ1】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
4	J. Fukushima , TAKIZAWA, H. Materials Processing under Non-equilibrium Reaction Field Induced by Microwave Irradiation, CIMTEC2022, 22 June, Perugia, Italy

成果 番号	【サブテーマ2】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
5	H. Kobayashi , Y. Sugawara, I. Honma, T. Yamaguchi, Rational structure design of oxygen electrocatalysis on Cobalt-Manganese bimetallic oxides, Pacifichem 2021, 17 December, online.
6	Y. Sugawara, H. Kobayashi , I. Honma, T. Yamaguchi, Development of Efficient Transition Metal Oxide-based Electrocatalysts toward Alkaline Water Electrolysis, Grand Renewable Energy 2022, 13 December, online.

<口頭発表（学会等・査読なし）>

成果 番号	【サブテーマ1】の口頭発表（学会等・査読なし）
7	大河原和貴、 福島 潤 、林大和、滝澤 博胤、NiMn ₂ O ₄ ナノ粒子を用いたマイクロ波プロセッシングによるCO ₂ の接触還元、第15回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム、2021年10月14日

成果 番号	【サブテーマ2】の口頭発表（学会等・査読なし）
----------	-------------------------

8	菅原 勇貴、 <u>小林 弘明</u> 、本間 格、山口 猛央、電気化学的酸素還元/発生反応に対するコバルト-マンガン複酸化物触媒の結晶構造依存性の解明、化学工学会第89年会、2024年3月18日
---	--

(4) 知的財産権

成果 番号	発明者	出願者	名称	出願以降 の番号	出願 年月日
9	小林弘明、福島潤、大河原和貴、本間格、滝澤博胤	東北大学	スピネル型結晶構造を有する金属酸化物、その製造方法、二酸化炭素還元方法、並び二酸化炭素還元装置	WO/2023/058182	2021年 10月7 日

(5) 「国民との科学・技術対話」の実施

成果 番号	実施 年度	【サブテーマ1】の実施状況
		特に記載すべき事項はない。

成果 番号	実施 年度	【サブテーマ2】の実施状況
		特に記載すべき事項はない。

(6) マスメディア等への公表・報道等

成果 番号	【サブテーマ1】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

(7) 研究成果による受賞

成果 番号	【サブテーマ1】の研究成果による受賞
10	日本セラミックス協会 進歩賞 <u>福島潤</u> 、マイクロ波非平衡プロセッシングによる機能性セラミックス合成、2022年11月

成果 番号	【サブテーマ2】の研究成果による受賞
	特に記載すべき事項はない。

(8) その他の成果発表

成果 番号	【サブテーマ1】のその他の成果発表
11	福島潤、令和5年度『工業系支援機関ネットワーク研修会』第2講義「固体化学のチカラでカーボン・マテリアル・エネルギーをリサイクルする」、東北経済産業局、2023.12.12
12	福島潤、「固体化学屋のカーボンリサイクル～原料として使いにくいCO ₂ の資源化手法～」 第一回共創研究所交流会、東北大学、2023.7.14

成果 番号	【サブテーマ2】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

8. 国際共同研究等の状況

<国際共同研究等の概要>

特に記載すべき事項はない。

9. 研究者略歴

<研究代表者略歴>

代表者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）
福島潤	名古屋大学工学研究科修了 博士（工学） 現在、東北大学助教 電磁波エネルギー応用学会理事、R024委員会学術委員 専門は固体化学、マイクロ波プロセッシング、研究テーマは機能性材料合成、カーボンリサイクル技術開発

<研究分担者（サブテーマリーダー）略歴>

分担者氏名	略歴（学歴、学位、現職、研究テーマ等）	参画期間
小林弘明	2017年3月 東京大学大学院工学系研究科修了、博士（工学） 2017年4月-2023年3月 東北大学多元物質科学研究所助教、講師 2023年4月-現在 北海道大学大学院理学研究院准教授 専門は材料化学、電気化学 研究テーマは次世代蓄電池材料開発	

Abstract

[Research Title]

Development of highly effective CO₂ conversion by the electromagnetic-wave assisted chemical process using spinel catalysts with ultra-high specific surface area

Project Period (FY) :	2021-2023
Principal Investigator :	FUKUSHIMA Jun
(PI ORCID) :	0000-0001-7645-3960
Principal Institution :	Tohoku University 6-6-07, Aoba Aramaki, Sendai, Miyagi 980-8579, JAPAN Tel: +81-22-795-7226 Fax: +81-22-795-7228 E-mail: jun.fukushima.d5@tohoku.ac.jp
Cooperated by :	Hokkaido University
Keywords :	Utilization of CO ₂ , Ultra-high specific surface area spinel, Metastable phase, Utilization of unused waste heat, Microwave chemistry

[Abstract]

This study aims to establish a fundamental technology for CO₂ catalytic reduction using reduced metal oxides, which is a key technology for carbon recycling. This study focuses on the seed technology for CO₂ reduction and aims to achieve high energy conversion efficiency while maintaining a high process speed to handle large amounts of CO₂ resources. To achieve these objectives, this study investigates the reaction mechanism and utilizes microwave chemistry to increase energy conversion efficiency. The ultra-high specific surface area of spinel materials can also be used to increase the contact area with the gas phase and improve the efficiency of the process.

Sub-Theme 1 focused on the efficient conversion of CO₂ using microwave chemical processes, whereas Sub-Theme 2 aimed to create spinels with ultra-high specific surface areas for the same processes. Sub-Theme 1 examined the CO₂ reduction performance of the materials developed in Sub-Theme 2 and used feedback for material development to maximize the CO₂ reduction reaction. Various studies were conducted such as verifying the CO₂ catalytic reduction process using NiMn₂O₄ nanospinel catalysts, elucidating the mechanism of the efficient CO₂ catalytic reduction reaction using ultra high specific surface area NiMn₂O₄ nanoparticles, using ZnMn₂O₄, CoMn₂O₄ and MgMn₂O₄ by compositional tuning. Through studies of Sub-Themes 1 and 2, the process achieved a lower temperature of 500 °C and a 50% speedup of the cycle compared to the initial targets of 200 °C or lower and a 30% speedup of the process cycle. The temperature range of the process was lower than the initially targeted range, and the temperature range where the unused waste heat could be utilized was reached.

[References]

Fukushima, J., Tanaka, M., Takayama, S., Takizawa, H., (2022) 'Kinetics of CO₂ splitting by microwave irradiation using honeycomb-like pellets of Fe₃O₄/FeO Conditions', Chemical Engineering Journal, **428**, 131087

Kobayashi, H., Sugawara, Y., Yamaguchi, T., Honma, I., (2021) 'A cobalt–manganese layered oxide/graphene composite as an outstanding oxygen evolution reaction electrocatalyst', *Chemical Communications*, **57**, 9052

This research was funded by the Environment Research and Technology Development Fund (ERTDF: JPMEERF20212R01).

別紙

(参考資料) 公募審査・中間評価等への対応

指摘等	対応状況・非対応理由等
中間評価コメント「基礎技術の開発を行っていることは十分に理解しているが、研究成果が実験室スケールにとどまっており、この段階から「CO₂の高効率資源化」と呼べるような実用化段階へどのようにつなげようとしているのか、道筋が見えないように思う。関心のある企業等とも連携して実用化につなげる道筋をよく検討した方がよいのではないかと思う。」	CeO₂を使用した1600℃での太陽光還元プロセスと比較し、各種ナノ粒子での結果は良好なCO生成量を示しており、通常加熱 100℃プロセスでは繰り返し特性においても可能性のある結果が得られてはいるものの、本研究ではコンセプトの実証にとどまっている。材料の単位重量として10 mgと少ない系では高効率が達成されているものの、大容量化した際にこの性能が維持できるかについては、100℃という低温でもあることから加熱時の材料内熱分布が生じることや熱伝導の長時間化が懸念される。この点に関しては本プロセスに最適化した装置設計が必要であると考えられる。以上の知見を元に、関心のある企業2社との打ち合わせを進めている。
中間評価コメント「CO とCO₂の自由エネルギーの違いに対して、投入エネルギーの程度の評価が必要である。」	報告書本文に示した自由エネルギー差と投入エネルギー量の比較から、CO還元にかかるエネルギーとして十分な量のエネルギーが投入されていることを確認した。
中間評価コメント「資源化へ繋げるCO の生成量が革新的に多くなることを示す結果を出すことが実用化には不可欠ではないだろうか」	CeO₂を使用した1600℃での太陽光還元プロセスと比較し、NiMn₂O₄ナノ粒子を使用し100℃での最初の1cycleにおいてCO生成効率は通常加熱プロセスで最大6.5倍、マイクロ波プロセスで3.5倍になった。また、MgMn₂O₄ナノ粒子を使用した場合で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倍となった。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、センサーガスクロマトグラフィーからの算出では0.01倍と大きく減少した。マイクロ波プロセスでは特に繰り返し実験を行った場合に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、性能維持に大きな課題を残す結果となっている。