

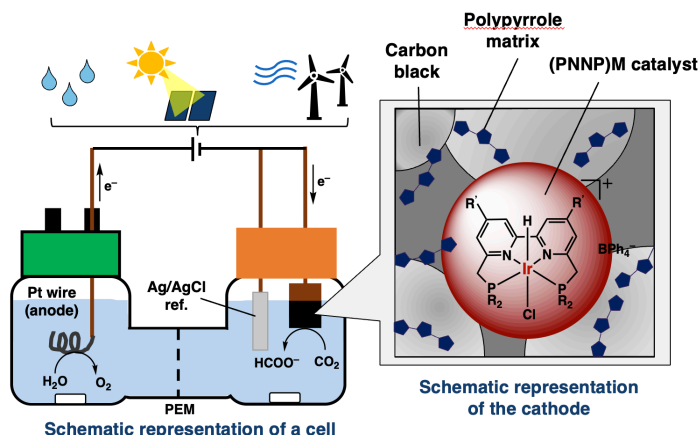
<過去の助成研究テーマについて>

年度	研究テーマ	分野	大学名	研究者名
2022	金属錯体-半導体ハイブリッド光触媒による二酸化炭素の資源化	CO2利用技術	名古屋大学	ジョンジウン
2022	近赤外光によって収縮する多孔性結晶を用いた吸着制御	CO2 分離・回収技術	理化学研究所	佐藤弘志
2022	プラズマ複合技術を用いたGTCC火力発電所の革新的CO2ゼロエミッションおよび燃料化技術	CO2利用技術	大阪公立大学	山崎晴彦
2021	データ駆動的アプローチを用いた水素燃焼現象の予測	燃焼技術	東京大学	Aziz Muhammad
2021	水素貯蔵を指向した新規イプチセン金属有機構造体の開発	エネルギー貯蔵技術	立教大学	菅又 功
2021	火炎噴霧熱分解法による高担持Ni合金触媒の開発	触媒技術	山形大学	藤原 翔
2020	疎水性触媒による中・低温領域で活性を示す新規CO2メタン化触媒の開発	CO ₂ 有効利用技術	富山大学	田口 明
2020	水素、メタントリプル火炎の擾乱と燃焼不安定性ダイナミクスの解明	燃焼技術	東京大学	中谷 辰爾
2020	CHA型ゼオライトの環境調和型合成とCO2吸着剤への応用	CO ₂ 分離回収	大阪大学	三宅 浩史
2019	洪水氾濫が都市ガス供給システムに及ぼす影響に関する統合的評価ツールの開発	災害シミュレーション	名古屋大学	田代 喬
2019	地理情報分析に基づく都市ガス利用促進を考慮した地域エネルギーシステム的设计および分析	地域エネルギー需給	秋田大学	古林 敬顕
2019	プラズマ/電界から火炎へのエネルギー付与による燃料希薄条件における火炎成長の促進	燃焼技術	京都大学	林 潤
2018	ネガティブカーボンエミッションへ向けたCO2分離膜モジュールの開発とその有効利用	CO ₂ 分離回収	九州大学	谷口 育雄
2018	アミノ基を有する柔らかい多孔性金属錯体による二酸化炭素分離材料の創製	CO ₂ 分離回収	北海道大学	野呂 真一郎
2018	二酸化炭素を都市ガスに変換する光触媒の開拓と作用機構の研究	CO ₂ 分離回収	千葉大学	泉 康雄
2017	脳波を用いたリアルタイム室内環境最適化システムの開発	住宅環境	北見工業大学	橋本 泰成
2017	水素ガス曝露下における高分子材料の階層構造と力学特性に関する研究	供給	九州大学	春藤 淳臣
2017	アモルファスなCucurbit [6] uril不織布を用いたCO2吸脱着特性の評価	CO ₂ 分離回収	信州大学	吉田 裕安材
2016	ガス配管の維持管理効率化に向けた分布型光ファイバセンシング技術の開発	供給	東京工業大学	水野 洋輔
2016	稚内層珪質頁岩を吸着材とした排熱利用型デシカントシステムの研究	排熱利用	豊橋技術科学大学	鍋島 佑基
2016	第一原理計算と情報科学の連携によるCO2分離回収に最適なイオン液体の理論探索	CO ₂ 分離回収	お茶の水女子大学	森 寛敏
2015	再生可能エネルギー発電に伴う需給調整力確保に向けたコジェネレーション群の有効活用	コジェネ	北海道大学	原 亮一

2015	アコースティックエミッション(AE)法を用いた地下埋設ガス管の健全性モニタリング技術の開発	供給	明治大学	松尾 卓摩
2015	複雑ネットワーク理論を用いたガスタービン燃焼不安定の制御技術の開発	燃焼	東京理科大学	後藤田 浩

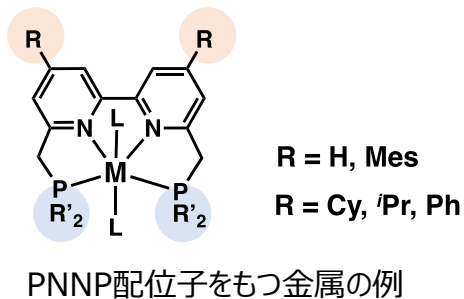
研究の背景・目的

- 二酸化炭素 (CO₂) は地球温暖化の原因である温室効果ガスの一つである。一方で、毒性が低く安価であり大気中に豊富に存在することから、利用することができれば魅力的な炭素資源であると言える。
- CO₂還元を促進する金属錯体を用いる系では、より省エネルギーで高効率かつ高選択的な触媒分子設計が可能であるが、耐久性に欠ける点が大きな課題とされてきた。
- 分子触媒の有機配位子の精密分子設計を行い、光照射下での光電気化学的水分解およびCO₂還元を可能とする頑健な金属錯体触媒を開発する。



錯体の合成

- PNNP 配位子はピピリジン (bpy) 部位と二つの有機リン部位で構成されている。PNNP 骨格を基盤とすれば、bpy上にもP上にも様々な置換基を容易に導入できるため、金属錯体に多様な電子的および立体的性質を組み込める。
- 光エネルギーと電気エネルギー、どちらを使うかに関わらず、新規 (PNNP)Ir錯体がCO₂を十分に還元できる性能を有することを見出した。
- 2,4,6-トリメチルフェニル (Mes) 基などの嵩高い置換基を錯体のLUMOが広がっているbpy部分に導入することで、さらに触媒活性を向上させることに成功した。



電極触媒を用いたCO₂の光還元反応

- 合成された金属錯体(PNNP)M溶液をカーボンペーパー (CP) や多層カーボンナノチューブ (MWCNT) に塗布し、[(PNNP)M]/CPおよび [(PNNP)M]/MWCNTを製作した
- 水中でのCO₂の電解触媒反応を行い、[(PNNP)M]/CP電極の方が[(PNNP)M]/MWCNT電極よりCO₂還元のアラデー効率を大きく高めることが観測された。
- (PNNP)Ir錯体を半導体・電極製作技術と組み合わせ、水を電子源として用いたCO₂電気還元触媒としても、低過電圧でCO₂還元における高アラデー効率 (>90%以上) および太陽光から燃料への変換効率 (13%) に達した。

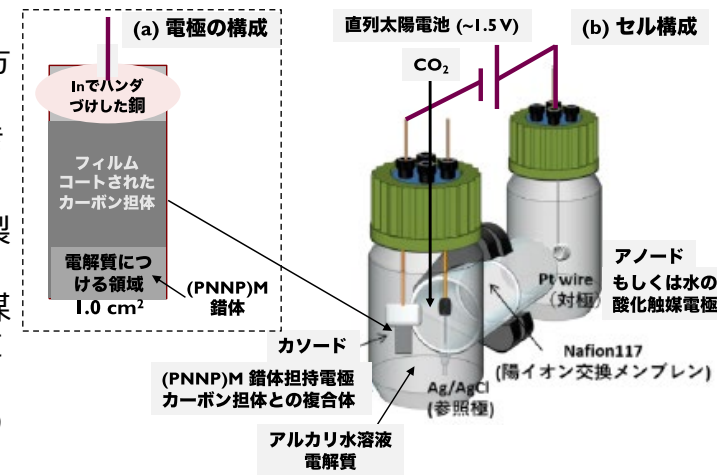


表1. [(PNNP)Ir]/CP電極の触媒反応性

Catalyst	Functional groups		Product, μmol (FE, %)			j, mA/cm ²
	R	R'	HCOOH	CO	H ₂	
Ir-1	H	Cy	31 (49)	1.8 (3)	41 (64)	0.63
Ir-2	H	Ph	18 (45)	4.2 (11)	6.9 (17)	0.40
Ir-3	Mes	Cy	243 (88)	13 (16)	21 (26)	2.74
Ir-4	Mes	Ph	447 (91)	16 (3)	2 (< 1)	5.49

Pre-electrolysis: 10 min at -0.07 V vs RHE

【研究の背景・目的】

- 太陽光エネルギーを用いる二酸化炭素 (CO₂) の光還元反応は、再生可能エネルギーを用いてCO₂を資源化する反応として注目を集めている。CO₂光還元を水中で実現できれば、クリーンな反応系を構築できるだけでなく、将来的に水を電子源として利用する系に展開できる。
- CO₂還元を促進する光触媒・電極触媒として固体金属や金属錯体を用いた系が開発されている。より高電圧を必要とし生成物選択性が低い固体金属電極と比較して金属錯体を用いる系では、種々の金属および精密にデザインされた有機配位子の組み合わせによって、より省エネルギーで高効率かつ高選択的な光・電極触媒の分子設計が可能である。しかし有機骨格をもつ有機金属錯体触媒を人工光合成の社会実装技術までへと展望する場合、触媒分子が光や電気エネルギーに対して耐久性に欠ける点が大きな課題とされている。
- これまでに本研究者は配位力の高いピリジン部位と二つのホスフィン部位からなるPNNP型四座配位子を有する金属錯体を単一の単核金属触媒として開発している。(PNNP)Irおよび(PNNP)Ru錯体は可視光照射下でCO₂を還元でき、その触媒回転数 (TON) と耐久性は、既存の単核・単独のCO₂還元触媒より圧倒的に高い (TON: Ir = ~10,400; Ru = ~796) 。
- 本研究では、分子触媒の有機配位子の精密分子設計を行い、光照射下での光電気化学的水分解およびCO₂還元を可能とする頑健な金属錯体触媒を開発することに尽力する。特に、(PNNP)Ir錯体を炭素材料 (CP) に装着し[(PNNP)Ir]/CPを製作のうえ電極化し、電気に対する高い頑健性と耐久性を有する電極触媒としての錯体を開発する。

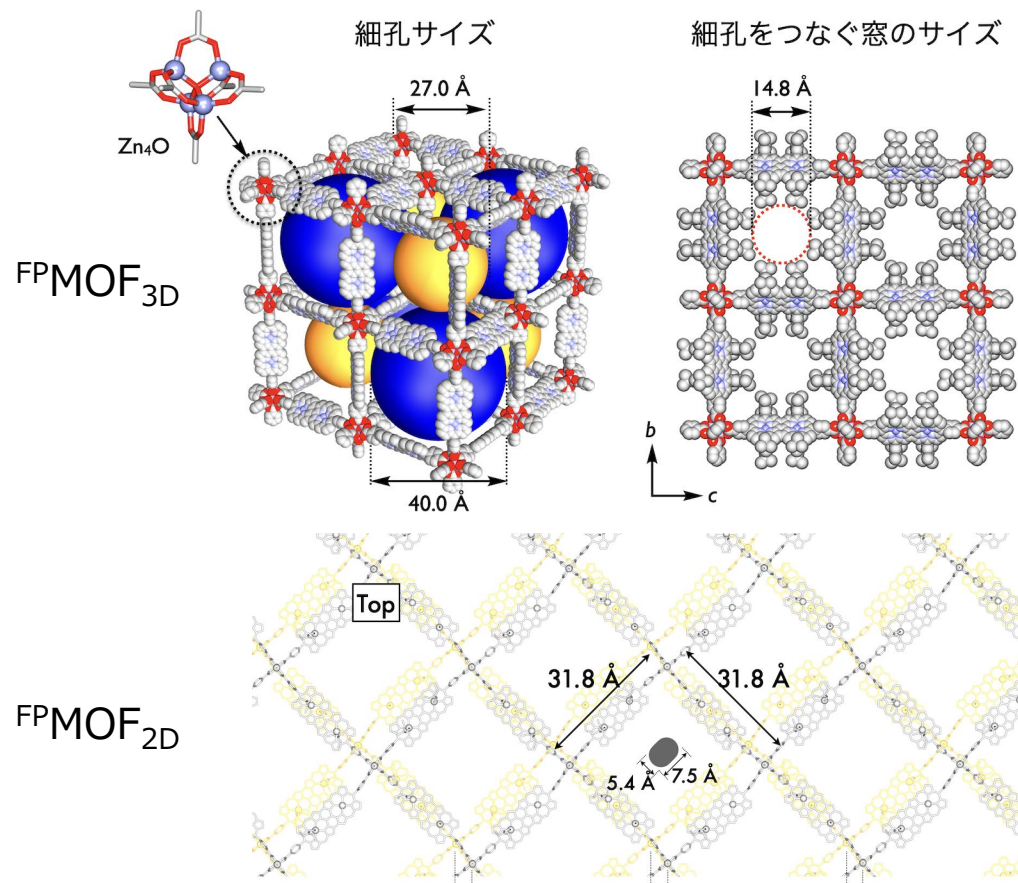
【研究の内容】

- (PNNP) 配位子を有する金属錯体をカーボン電極表面 (カーボンナノチューブやグラフェン、および様々な天然および人工の黒鉛) に担持させ[(PNNP)M]/CP電極を製作し、水中での電気化学的二酸化炭素 (CO₂) 還元反応を行う。
- CO₂飽和水溶液に作製した電極と対電極、参照電極を浸し、CO₂還元に必要な最低限の電圧を引加することでCO₂還元反応を試行する。その結果を観測して必要であれば錯体を改善し、低電圧でのCO₂還元で高い反応効率 (ファラデー効率) の達成する最適な錯体を見出す。
- [(PNNP)M]/CP電極の電気化学的性質 (アルゴンおよびCO₂雰囲気下での酸化還元電位および電圧依存的な電流値の変化やCO₂還元能の時間安定性など) を測定、比較評価することで、水とCO₂とを用いる人工光合成系に適用可能な分子性の炭素—錯体ハイブリッド電極を開発する。長時間の印加電圧下でも安定に駆動する炭素電極を目指し、様々な炭素材料 (カーボンナノチューブやグラフェン、および様々な天然および人工の黒鉛) を用いて有効な電極作製法を探す。
- 最適な (PNNP)M錯体担持カーボン電極 (カソード) を見出した段階でPtアノード電極の使用を止め、低電圧で作動する水の電解酸化能力に優れたアノード電極と組み合わせ、市販の小型太陽電池とつなぎ完全水分解システムを構築する。

【研究成果・今後の展開】

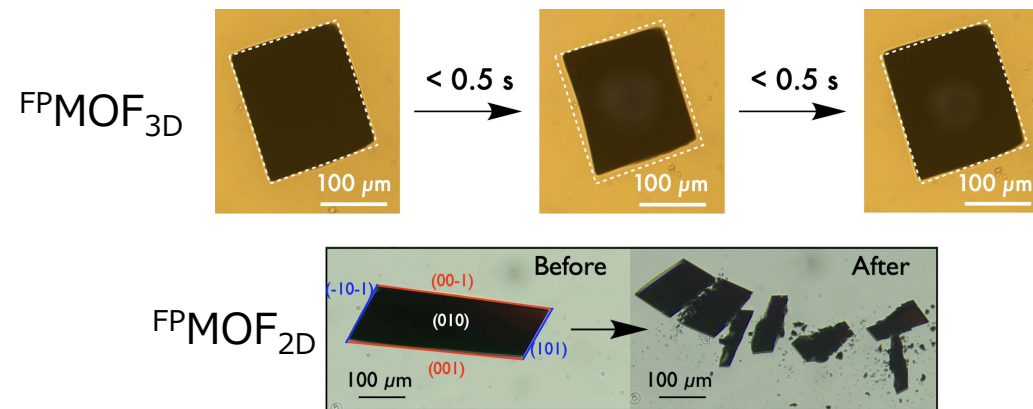
- 本研究では、PNNP型四座配位子を基本骨格構造とする金属錯体、特にIr錯体を持つ新規CO₂還元触媒を開発した。まずは、配位子のbpy部分にMes基を導入することで触媒活性を向上させることに成功した。光エネルギーと電気エネルギー、どちらを使うかに関わらず、これらすべての新規 (PNNP)Ir錯体がCO₂を十分に還元できる性能を有することを見出した。
- 新たに合成された錯体の酸化還元電位、もしくは触媒電流を測定のため、その性能の評価を行った。サイクリックボルタンメトリー (CV) および微分パルスボルタンメトリー (DPV) を用いて、(PNNP)Ir錯体の還元電位 (E_{red}) を調査し、いずれの錯体においてもCO₂雰囲気下において触媒電流が観測されたことから、(PNNP)M錯体はCO₂還元触媒として機能することが分かった。
- (PNNP)Ir錯体を炭素材料 (CP) に塗布した[(PNNP)Ir]/CP電極を製作し、それらを用いるCO₂の水中電気還元における触媒性能の測定と評価した (アノード: Pt電極)。その結果、低電圧でのCO₂還元でも高い反応効率 (ファラデー効率: >86%) および触媒電流値 (2.7 mA/cm²) を達成した。
- 反応時間 (電圧印加時間) を3時間から97時間まで伸ばした際にギ酸生成量は >7 mmolまで上昇したことで、耐久性の高いCO₂還元のカソード触媒電極になることを証明した。触媒電極の耐久性を証明するために、走査型電子顕微鏡およびX線光電子分光測定を行い、ほとんどのイリジウム触媒が剥離されずに電極に残っていることが確認できた。
- これらの実験から得られた全ての知見をもとに、(PNNP)Ir錯体を半導体・電極製作技術と組み合わせた。水を電子源として用いたCO₂電気還元触媒としても、低過電圧でCO₂還元における高ファラデー効率 (>90%以上) および太陽光から燃料への変換効率 (13%) に達した。

近赤外光に応答する多孔性結晶



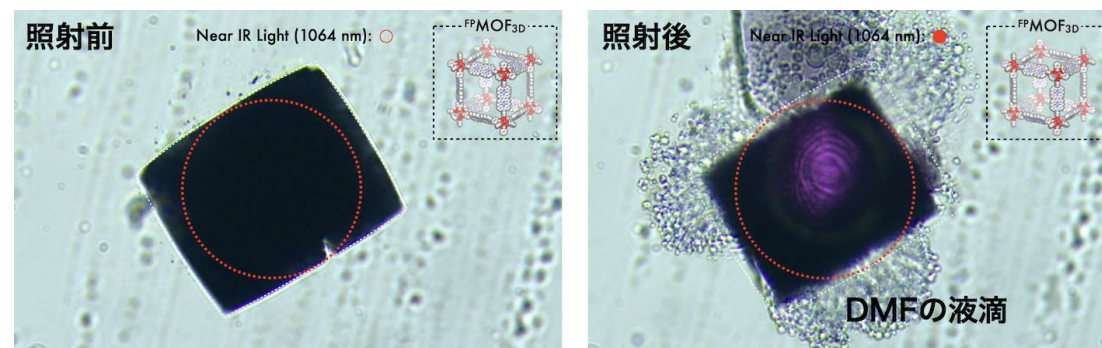
- 反応条件、特に反応温度を制御することで、完全縮環ポルフィリンからなる次元性のフレームワークを有する多孔性結晶の作り分けが可能である。
- 3次元的なフレームワークからなる多孔性結晶 (FPMOF_{3D}) が、メソ孔サイズの細孔を有する一方、2次元的なフレームワークからなる多孔性結晶 (FPMOF_{2D}) ではマイクロ孔が存在する。

近赤外光によるマクロな形状変化



- FPMOF_{3D}は、近赤外光照射下で15%程度の可逆的な体積収縮を示す。
- FPMOF_{2D}は、近赤外光照射によって不可逆的にひび割れを生じる。

近赤外光によるゲスト分子の放出



- ゲスト分子 (DMF) と混和しないオイル中に浸漬した単結晶試料へと近赤外光を照射することで、ゲスト分子の放出が可能であることを確認した。

【研究の背景・目的】

背景：活性炭をはじめとするナノメートルサイズの空間を物質内部に有する多孔性物質は太古から、小分子を分離、貯蔵、変換する物質として人類に利用されてきた。常温・常圧で気体であるような小分子は、環境、エネルギー、生命現象に至る様々な分野で重要な役割を果たしており、多孔性物質の機能開拓は益々重要な課題となっている。一般に多孔性固体の細孔機能は、細孔のサイズ・形状・容量および細孔表面の化学的性質によってあらかじめ決まっており、通常それらを外部から制御することは困難である。一方、本研究代表者は能動的な細孔機能制御を目的とした光応答性細孔の開発に取り組んできた。その中で、巨大 n 共役系「ナノグラフェン」を用いた多孔性結晶が多段階吸着現象を示すことを示した研究（JACS 2019, 141, 15649）に関連し、より巨大な n 共役系分子を利用した系への展開を計る中で、縮環ポルフィリンを用いた多孔性結晶の合成に成功した。この結晶は、縮環ポルフィリンの巨大な n 共役系に由来する近赤外領域に及ぶ吸収帯を示した。多孔性結晶に近赤外光を照射したところ、驚くべきことに、結晶外形の明らかな収縮が確認された。この収縮現象は近赤外光照射に伴い速やかに進行し、照射を止めると元の形状・サイズへと回復する。世界初の発見である。

目的：近赤外光によって多孔性結晶が収縮する現象の原理解明ならびに能動的なガス吸着制御への応用を目的とする。

【研究の内容】

近赤外領域の光を吸収する色素を用いて合成した多孔性結晶が収縮する機構を原子・分子スケールからマクロスケールまで明らかにし、新現象の原理解明を行うとともに、近赤外光によって分子の吸脱着制御を可能にする革新的多孔性材料開発を試みた。

実施した研究内容は下記の通りである。

- [1] 近赤外光に応答する多孔性結晶の設計・合成
- [2] 近赤外光照射下でのマクロな形状変化観察
- [3] 近赤外光照射による光熱効果の確認
- [4] 近赤外光照射によるゲスト分子放出現象の観察
- [5] 近赤外光による循環流発生の観察
- [6] ポンプ機能を併せ持つ反応場としての応用

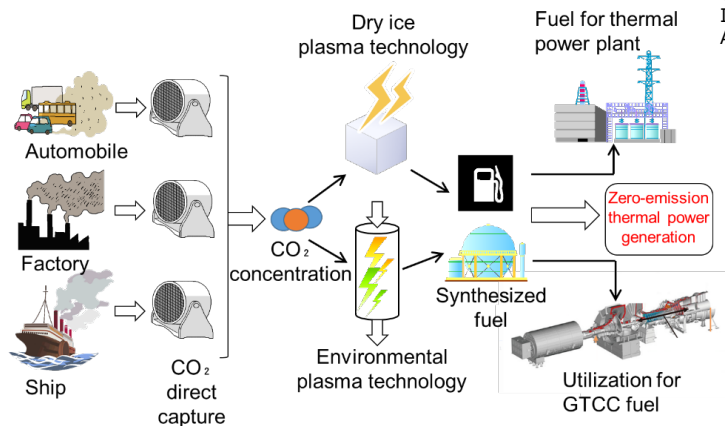
【研究成果・今後の展開】

上記研究を通じて、主にマクロな現象について新たな知見を得るとともに、ゲスト分子の放出すなわち脱着現象を近赤外光で誘起することに成功した。特に重要な知見は下記の通りである。

- [1] 近赤外光に応答しマクロな形状変化には適切な多孔性構造が必要：フレームワークの次元性ならびに細孔サイズ・形状の異なる多孔性結晶の選択的合成に成功し、近赤外光に対する応答性に大きく寄与することを明らかにした。
- [2] 光熱効果による効果的かつ局所的な加熱効果が鍵：近赤外光照射時の温度変化を観察することで、完全縮環ポルフィリンが示す光熱効果がユニークな現象の鍵であることを明らかにした。
- [3] 近赤外光によるゲスト放出が可能：近赤外光照射によって、細孔内部に取り込ませたゲスト分子を放出させることに成功した。すなわち近赤外光による脱着制御を実現した。
- [4] 空間特異的な化学反応の促進を実現：ある種の化学反応を加速することに成功。完全縮環ポルフィリンの中心金属への配位が可能な部位の有無によって、加速効果に顕著な差があることから多孔性結晶内部への滞留時間によって基質をみわけることが可能であることを見出した。

以上の知見は、いったん合成すると吸着特性が一意に決まる従来材料では制御不可能な環境での多孔性機能制御へとつながると期待されるとともに、従来有効利用が難しかった近赤外光を材料特性制御に利用可能であることを示した意味で意義深い。

非熱プラズマによるCO₂燃料化技術

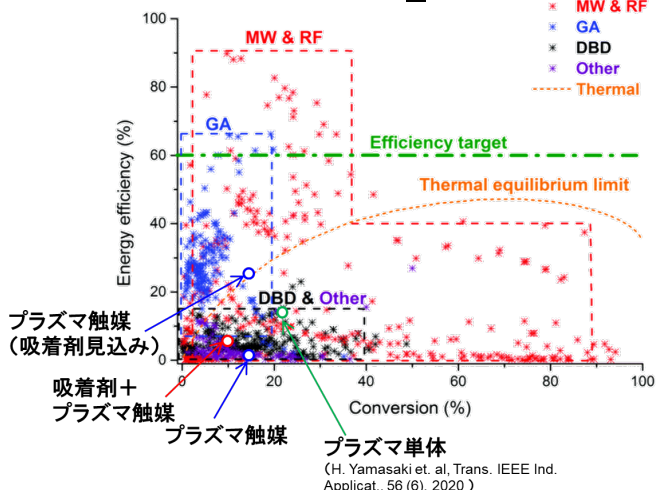


CO₂燃料化技術概要¹

¹H. Yamasaki et al., Heat Energy Recovery and Low CO₂ Emission for Natural Gas Combined Cycle Power Plants Using Plasma Treatment, in Heat Energy Recovery for Industrial Processes and Wastes, B. D. Enrique and R. Asensio Ed., Springer, 2023.

- 燃焼排ガスおよび空気中の低濃度CO₂を吸着後、プラズマにより脱着、還元することで、CO燃料化する技術を提案する。
- プラズマ還元によりCO₂を100%還元できれば、総合効率26%のCO₂ゼロエミッション火力発電システムが完成する。さらに還元されたCOは合成燃料として利用することが可能である。

触媒プラズマによるCO₂還元



効率比較図²

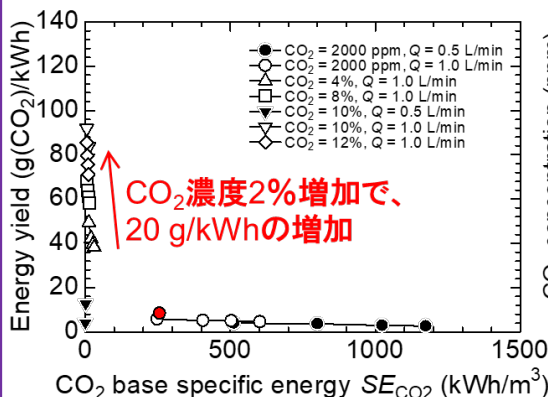
²R. Snoeckx and A. Bogaerts, Plasma technology - a novel solution for CO₂ conversion?, Chem. Soc. Rev., 2017,46, 5805-5863

変換効率: $\alpha = \frac{CO}{CO+CO_2}$

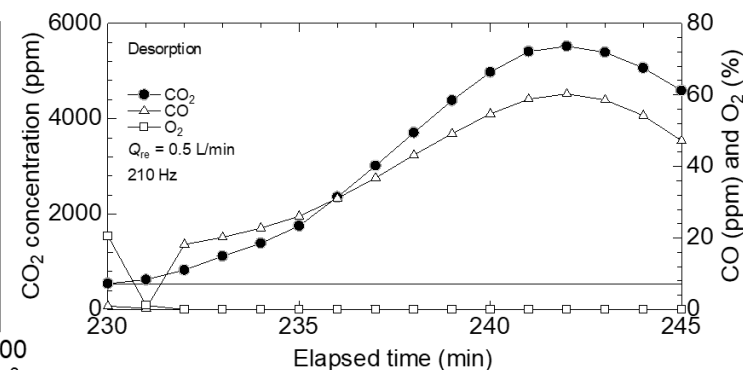
エネルギー効率: $\eta = \alpha \times \frac{\Delta H}{E_v}$ $\Delta H = 2.9(\text{eV/molecule})$
 E_v : Specific energy (eV/molecule)

- プラズマ触媒複合技術を応用した結果、吸着剤の有無に関わらずプラズマ単体の結果よりも低い値になった。
- 原因として、リアクターの温度増加が再酸化反応を促進したことが考えられる。プラズマ触媒 (吸着剤見込み) の場合、吸着熱による温度増加を無視した結果であるためエネルギー効率が增加する。
- CO分離膜の導入、温度制御することでTELを超えさらなるエネルギー効率の増加が期待できる。

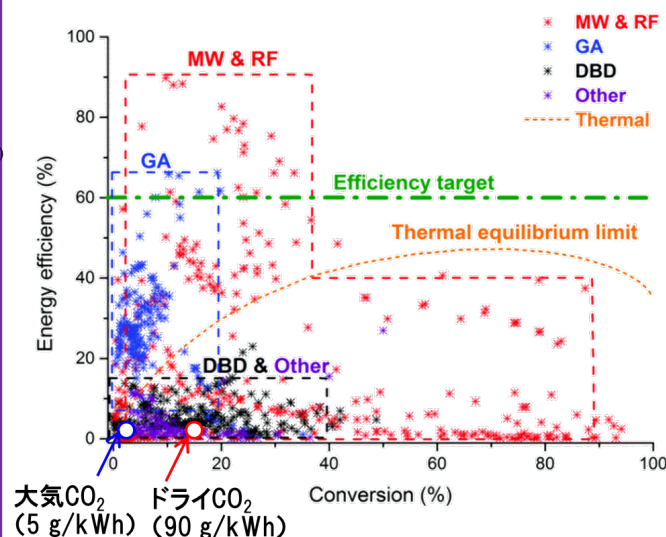
DACプラズマ技術による大気CO₂還元



乾燥空気を用いた際のエネルギー効率



脱着時の大気CO₂還元濃度



効率比較図²

- 乾燥空気の場合、CO₂濃度2%の増加でエネルギー効率が20-30 g(CO₂)/kWh増加する。
- 吸着剤10 g使用時で、CO₂ 5519 ppmの濃縮に成功した。大気CO₂還元の場合、H₂Oが含まれることから、OHラジカルによる再酸化作用と水性ガスシフト反応によるCO₂の生成により、変換効率とエネルギー効率が減少する。
- 太陽光パネル (3.6 kWh) を用いた場合、360 g/kWhあれば、CO燃焼熱とPV発電量がつり合い、吸脱着エネルギーを考慮すれば、625 g/kWhあれば、吸脱着 + 100%CO₂還元を実現することができる。

【研究の背景・目的】

- 温室効果の原因物質は主に二酸化炭素(CO₂)であり、化石燃料火力発電所に対する自己整合性のある排出CO₂処理は喫緊の課題である。これまでCO₂回収・貯蔵・利用技術の研究が進められている。それらの技術の中で、CO₂の分解に着目した研究として、非熱プラズマ還元技術が挙げられる。非熱プラズマをCO₂に印加すると大気圧常温下で容易にCOに還元できる。ただし石炭火力発電所等の電力でCO₂をプラズマ還元処理すると仮定すると、CO₂を処理するプラズマエネルギーは、CO₂排出単位質量当たりの発電エネルギーより大きくなり、自己整合性のあるシステムの成立は不可能である。一方最新のLNGガスタービン複合サイクル発電(GTCC)においては発生するCO₂は相対的に少ないため、CO₂を発電電力で全てCOに変換することが可能な自己整合性のあるプラズマ処理CO₂ゼロエミッション火力発電所が理論的に成立可能である。
- 本研究では、非熱プラズマ脱着技術により濃縮されたCO₂を一酸化炭素(CO)に高効率に還元することを目的とする。非熱プラズマ処理効率を上げるために、CO₂を一度吸着剤に吸着させ、プラズマを発生させることによりCO₂を高濃度脱着・分解させ、COへの分解エネルギー効率を向上させる。また、分解されたCOは水素と混合することにより再度燃料として使用することが可能となる。以上のCO₂濃縮非熱プラズマ脱着技術により、自己整合性のある排出CO₂処理の基礎技術の確立を行う。
- また本技術の新たな応用先として、DAC (Direct Air Capture) への適応を行う。上記の火力発電所排ガスは燃焼ガスのためCO₂濃度が10%程度と低濃度であり、DAC適応のための大気CO₂は500 ppmとさらに低濃度になる。本研究では、DACへの応用を念頭に大気CO₂濃縮還元の基礎特性を評価する。

【研究の内容】

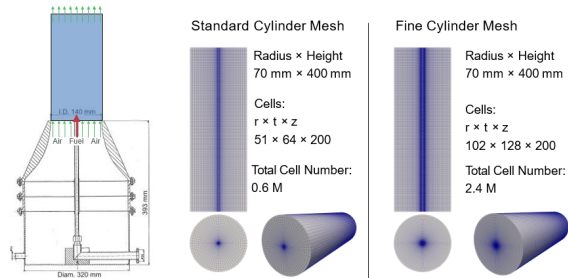
- CO転化率向上のために吸着剤と非熱プラズマ触媒複合処置を行う。非熱プラズマ触媒複合処理は、プラズマリアクタで生成する活性種および熱エネルギーを利用し触媒を活性化する方法であり、排ガス処理技術として期待されている技術である。本研究では、CO₂の分解にも非熱プラズマ触媒複合処理が有効であり、CO転化率を向上されることができると明らかにする。次に、エネルギー効率の向上のために吸着剤により吸着されたCO₂の高濃度プラズマ濃縮を行う。エネルギー効率の向上にはCO₂濃度の増加が重要であるため、プラズマリアクタ最適化によるCO₂濃縮技術の向上を図る。
- DACへの適応を念頭に大気CO₂濃縮還元実験を行う。大気CO₂還元のための模擬乾燥空気を用いて、プラズマリアクタの基礎特性を把握する。その後、H₂Oを含む大気CO₂の濃縮還元を行う。H₂OによるCO₂還元効率への影響が大きいと考えられるため、異なる湿度条件における大気CO₂還元実験を実施する。
- 火力発電所から排出されるCO₂の液体もしくは固体での回収保管が着目されている。そのため、ドライアイスプラズマ還元技術を提案する。ドライアイスは低温度のため、放電を効率的にし、さらに高密度のため効率的にCOへの転化が期待できる。上記のDACで用いる実験装置を転用し、ドライアイスプラズマ還元技術の基礎特性を把握する。

【研究成果・今後の展開】

- プラズマリアクタに触媒としてγ-アルミナまたは銅添加アルミナを充填し、性能評価のため吸着剤を用いずにCO₂を還元した結果、20%のCO₂から5%のCOの生成が可能であった。また処理時の触媒温度が90度と低いにもかかわらず、触媒がない場合に比べCO濃度増加し、触媒プラズマ複合効果を確認した。酸化反応の促進または触媒温度増加による逆反応が促進することが要因で銅添加アルミナよりもアルミナ触媒の方が高い効率を達成した。また転換効率が14%のとき、最大エネルギー効率2%を達成した。吸着剤を用いた濃縮実験で本結果を実現できたと仮定すると、最大エネルギー効率22%を達成する見込みがある。
- 吸着剤を用いた濃縮還元実験を行った結果、10%から最大27%までCO₂を濃縮することができ、最大3%のCOの生成が可能であった。吸着剤を導入することで、CO₂濃縮が可能となるがガス温度が増加することで、COの再酸化が促進することがわかった。
- 以上から、CO分離膜の導入および温度制御を行うことで、非平衡プロセスを促進させ、エネルギー効率の増加が期待できる。
- 大気CO₂濃縮還元実験において、プラズマリアクタの基礎特性を把握するため、乾燥空気を模擬したシリンダーガスを用いて実験を行った結果、最大エネルギー効率1.5%を達成した。大気CO₂還元の場合、OHラジカルによる再酸化作用と水性ガスシフト反応によるCO₂の生成により、変換効率とエネルギー効率が減少する。
- DACへの適応にはPVとの併用が重要であり、将来的に実現可能な性能まで増加させるためには、電極間距離を短くするなどの変更を行い、また濃縮還元後のCO₂を再度濃縮することで濃縮効率を向上させ、CO₂濃縮量向上とエネルギー効率を図る。
- ドライアイスプラズマ還元の結果、非平衡プロセスが促進したことにより、エネルギー効率は熱平衡限界を超え、これまでの最高効率を達成することができた。

LESおよび詳細反応メカニズムによる水素燃焼シミュレーション

- 水素燃焼は、温度が非常に高く、火炎速度も非常に速いため、高効率な燃焼の実現が可能となる
- しかしながら、可視化、逆火リスク、燃焼振動などの課題がまだ残っており、それらの課題の明確な解析および解決が必要となっている
- 本研究は高度な燃焼シミュレーション（燃焼反応及び乱流モデル）を利用して、水素燃焼の火炎をモデル化・解析し、より正確なかつ短時間の水素の燃焼現象の予測を実現することである

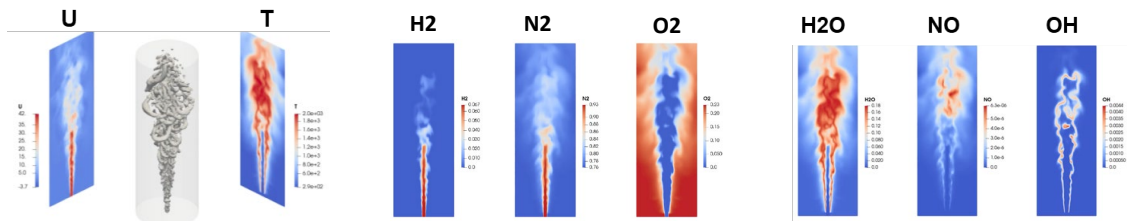


計算に使用したバーナーのモデルおよびメッシュ

実施したシミュレーション条件

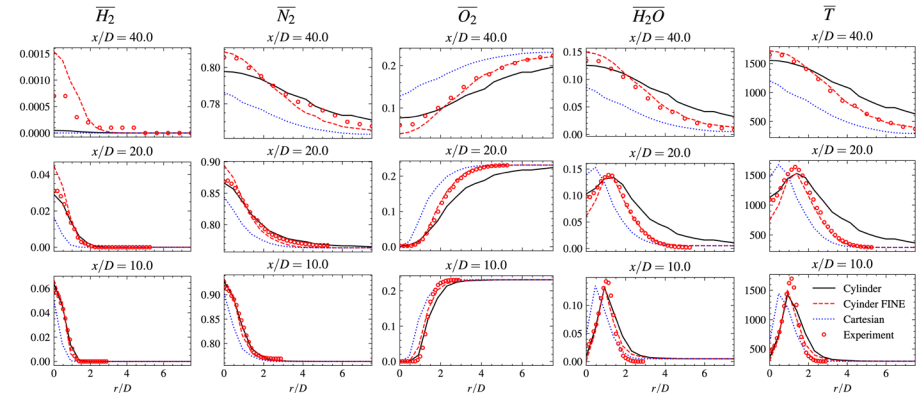
DLR CASE	Fuel Inlet Velocity	Air Inlet Velocity	Fuel Composition	Fuel Inlet Diameter	Re
MB	42.3 m/s	0.3 m/s	75 % H ₂ + 25 % N ₂	8 mm	9300
MC	28.2 m/s	0.3 m/s	75 % H ₂ + 25 % N ₂	8 mm	6200
H5	21.7 m/s	0.3 m/s	50 % H ₂ + 50 % N ₂	8 mm	6200
H3	34.8 m/s	0.3 m/s	50 % H ₂ + 50 % N ₂	8 mm	10000
C1	94.0 m/s	0.3 m/s	75 % H ₂ + 25 % N ₂	4 mm	10300

拡散燃焼のモデル化・シミュレーション



- DLRタイプAバーナー（燃焼ノズル径8 mm、空気ノズル径140 mm）を基本モデルとして導入、拡散（非予混合）燃焼をモデル化・計算する
- 二つの詳細な反応メカニズムを検討し、GRI-Mech（反応数:325、化学種:53）と Mevel（反応数:33、化学種:13）である

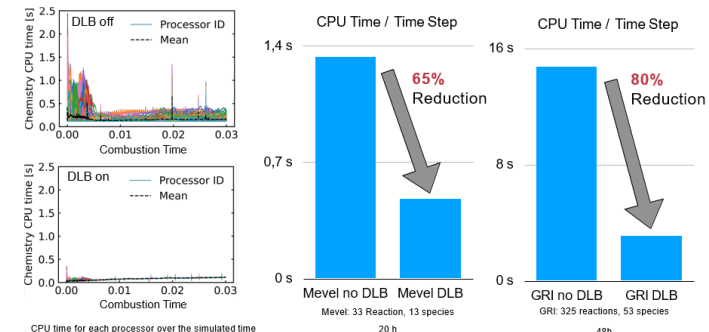
燃焼計算の精度



- 全体的に、本研究に開発したシミュレーションは実際の燃焼試験から得られたデータと比べて、非常に高い精度を実現できた
- 境界条件については、平均プロファイルおよび変動プロファイルの両方から大きな差がなかったが、平均プロファイルの方が拡散しにくい傾向にある

計算の高効率化・計算時間の短縮

- 動的負荷分散法を使用することで、すべてのプロセッサにかかる負荷を一律に分散でき、全体の計算時間を大幅に短縮することができた
- また、より反応数および化学種の多い反応メカニズムを応用することで、より大きな時間短縮効果が得られた（約80%の時間短縮が可能）



各プロセッサにおけるシミュレーション時間

動的負荷分散による計算時間短縮の効果

【研究の背景・目的】

- 水素はクリーンかつ重量エネルギー密度が高いため、将来のエネルギーシステムには大きな役割を担うと予測されている。水素は熱化学的な燃焼および電気化学的な燃料電池によって熱および電気エネルギーに変換することができる。
- 水素燃焼は、温度が非常に高く、火炎速度も非常に速いため、高効率な燃焼の実現が可能となる。しかしながら、水素燃焼において、NO_x排出量の低減、逆火リスクの低減、燃焼振動の抑制、未燃分の低減などの課題がまだ残っており、それらの課題の明確な解析および解決が必要となっている。また、水素燃焼の炎を明確に可視化することが困難であり、正確な燃焼モデルの把握が非常に難しい。
- 本研究の主な目的は高度な燃焼シミュレーション（燃焼反応及び乱流モデル）を利用して、複雑かつ可視化が難しい水素燃焼の火炎をモデル化・解析し、より正確なかつ短時間の水素の燃焼現象の予測を実現することである。高度な乱流モデルであるラージ・エディ・シミュレーション法（LES法）を利用して、燃焼に伴う流れ場の計算を確立し、正確な燃焼モデルを決定し、燃焼試験から得られた燃焼データと高い有効性を実現する。

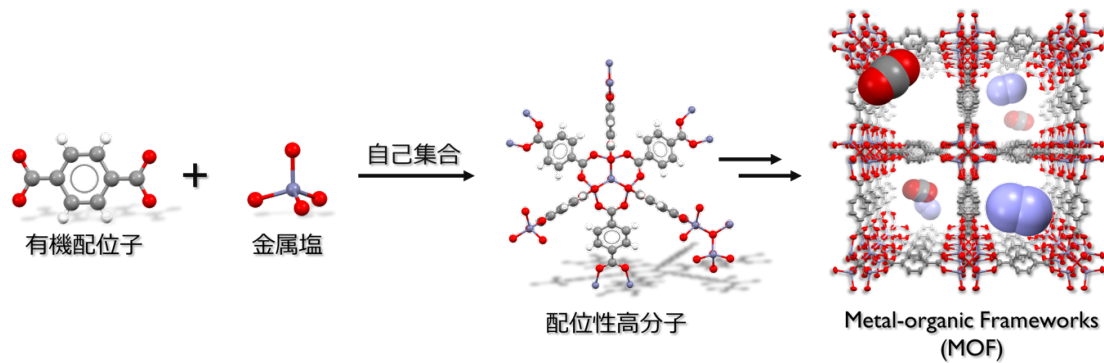
【研究の内容】

- 構築かつ最適化した反応メカニズムデータをLES法による流体力学のシミュレーションにインプット情報として取り入れ、拡散燃焼を研究対象とした。本研究で行われる計算は非常に大規模な計算能力が必要であるため、東京大学のOakbridge-CX（Fujitsu PRIMERGY CX2550 M5）のスーパーコンピューターを利用した。
- すべての計算を円滑に行えるために、自由度の高いOpenFOAMの流体力学解析ソフトを利用した。また、より計算ノードにかかる計算負荷を均一に分散するために、本研究では動的負荷分散法を導入した。
- シミュレーションに使用した水素バーナーの基本モデルおよびメッシュを図1に示し、ドイツ航空宇宙センター（DLR）タイプAバーナーを基本モデルとして導入した。同バーナーは直径8 mmの燃料ノズルを持ち、その周りに直径140 mmの空気が流れる。実際の燃焼試験データはDLRのデータベースより引用し、本シミュレーションの検証に利用した。各メッシュは半径140 mm、高さ400 mmの円柱状である。基本のメッシュは半径方向、円周方向、軸方向にそれぞれ51×64×200のセル（計約60万セル）があるが、リファインされたメッシュは、102×128×200のセル（計約240万セル）がある。
- 二つの詳細な反応メカニズムを導入し、それぞれGRI-Mech とMevelである。前者は幅広く使用している反応メカニズムであるが、後者は水素専焼用の反応メカニズムであり、割と簡略された反応メカニズムである。より正確かつ最適な計算条件を得るために、20種類のシミュレーションを実施した。

【研究成果・今後の展開】

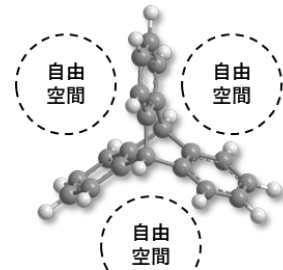
- 全体的に、本研究に開発したシミュレーションは実際の燃焼試験から得られたデータと比べて、非常に高い精度を実現できた。特に、ノズル口付近にはメッシュ密度が高く設定されているため、より高い精度を持っている。
- 境界条件の影響については、平均プロファイル（mean power law）および変動プロファイル（fluctuating power law）の両方から大きな差がなかったが、平均プロファイルの方が拡散しにくい傾向にある。入口境界条件を変動させることで、人工的な乱れを誘発することができ、非動的乱流モデルを使用した場合に有効である。しかしながら、高い精度を実現するためのパラメーターの決定が困難となる。また、乱流モデルについては、Smagorinskyモデルはdynamic k-equationよりも拡散効果が小さく、後者が乱流モデルおよび計算時間において高いパフォーマンスを持っている。これを考慮すると、dynamic k-equationモデルによる平均プロファイルの方が精度および柔軟性の観点から遊離だと思われる。
- 動的負荷分散法を使用することで、すべてのプロセッサにかかる負荷を一律に分散でき、全体の計算時間を大幅に短縮することができた。本研究では、240万セルメッシュで0.15秒間の水素燃焼シミュレーションをする場合、448プロセッサを使用することでシミュレーションを48時間以内に完了することができた。反応数・化学種の少ない反応メカニズムにおいては、約65%の計算時間の短縮ができたが、より反応数および化学種の多いGRI-Mechにおいて、より大きな時間短縮効果が得られた（約80%の計算時間の短縮）。
- 実施したシミュレーションにより、水素燃焼シミュレーションのための最適なフレームワークを確立することができた。将来的には、確立したフレームワークを他の詳細なメカニズムおよび燃焼条件に拡張する。また、より大きなスケールおよび複雑な燃焼条件への拡張も可能と考える。特に、火炎の不安定性や水素と他の燃料との混焼シナリオなどにも将来的にシミュレーションし、より幅広い応用にしたいと考える。

■ 多孔性材料と金属有機構造体(MOF)



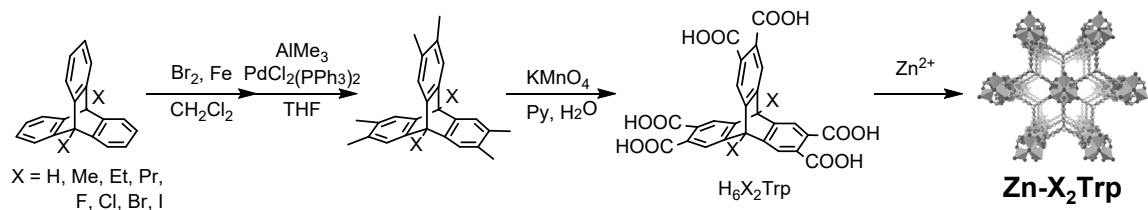
◆ 水素貯蔵材料

	高压水素タンク	水素貯蔵合金	MOF
利点	既に産業化済	比較的安価 高い水素貯蔵能	低エネルギー 高い耐久性
欠点	70 MPaと高压 高価	水素への脆弱性 放出にエネルギー	比較的高価 水素貯蔵量が不十分



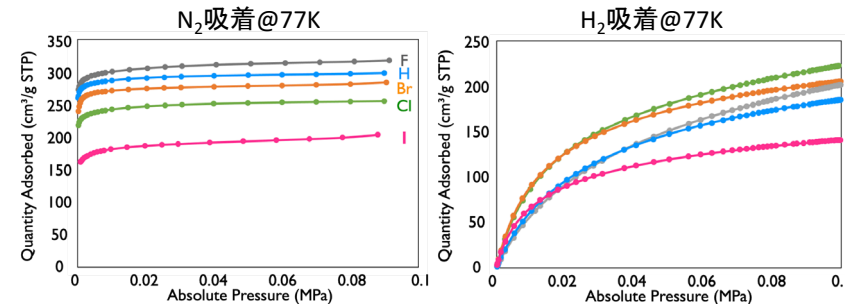
- ・トリプチセン骨格をMOFに応用
- ・水素貯蔵量向上

■ 有機配位子の合成とMOFへの応用



■ Zn-X₂Trpのガス吸着性評価

• X = F, Cl, Br, I

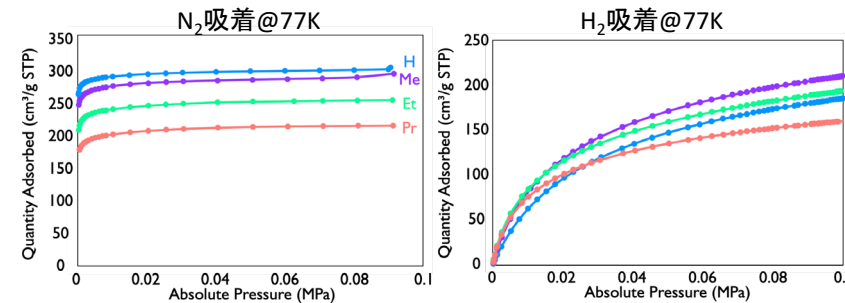


ガス吸着まとめ

X	Void (%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	H ₂ (wt%)
H	52.6	1200	1.66
F	51.9	1200	1.80
Cl	50.7	1100	2.00
Br	49.6	1100	1.84
I	49.0	700	1.26

- ・空隙率(Void)は導入した官能基のサイズによって減少する傾向
- ・それに依存して比表面積値(S_{BET})も減少傾向
- ・H₂吸着は、ハロゲン導入の効果が見られ、Cl導入が最も効果的

• X = Me, Et, Pr



ガス吸着まとめ

X	Void (%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	H ₂ (wt%)
H	52.6	1200	1.66
Me	50.1	1100	1.88
Et	42.8	1000	1.84
Pr	37.1	800	1.43

- ・空隙率(Void)は同様に官能基サイズに依存
- ・それに依存して比表面積値(S_{BET})も減少傾向
- ・H₂吸着は、官能基導入の効果が見られ、Me導入が最も効果的
- ★Voidが50%程度が水素貯蔵に最適?

■ まとめと展望

- ・トリプチセン骨格の活用により高い水素貯蔵能を有するMOFの開発に成功
- ・官能基導入がH₂吸着に効果的であることがわかった
- ・その効果の原因を調査するために吸着シミュレーションを行う

【研究の背景・目的】

- 水素ガスは、温室効果ガスを一切排出しないクリーンなエネルギー源であり、その製造や貯蔵・運搬方法の更なる開発が待たれている。中でも燃料電池車などの水素ガスを燃料とする機械の実用化に向けて、安全に取り扱うことのできる水素貯蔵材料の開発が切望されている。最近、高い注目を集めている材料の金属有機構造体(MOF)は、その均一なマイクロ孔と高い化学安定性を有することから、水素貯蔵材料としての応用が期待されている。
- しかしながら、多層吸着可能な窒素や二酸化炭素と異なり単層での吸着しかできない水素ガスを効率的に吸着することは困難であり、実用化にいたるほどの高い水素貯蔵能を有するMOFはいまだに報告されていない。そのためには、水素の分子サイズにマッチした細孔サイズが必要と考えられる。一方、分岐した構造を有するイプチセンは、金属クラスター部位以外に細孔の分岐部分を形成することができるため、他のMOFには不可能な有機配位子による細孔サイズや形の制御が可能となる。そこで本研究では、イプチセン骨格を活用した新規有機配位子の合成とそれをを用いた高水素貯蔵MOFを開発し、X線結晶構造解析を用いた細孔の構造と水素貯蔵量との相関を調査し、水素貯蔵のメカニズムを解明する。トリプチセン骨格を用いたMOFは良好なガス吸着性能を有することが報告されている[1]。BET比表面積値が4,000 m²/gと非常に大きいことや、細孔サイズが大きいために単層吸着である水素では細孔の中心部は吸着に関与できず無駄になっている。
- 本研究課題では高効率での水素吸着を目指し、。また、剛直なトリプチセン配位子を用いたMOFはこれまで良好な単結晶を与えることが多く、単結晶X線構造解析も多に行ってきた。同様に合成予定の配位子も良好な結晶性を有していると考えられるため、それらの構造解析を行い、これまで全く明らかになっていない細孔の構造と水素吸着能との相関を明らかにする。

【研究の内容】

配位子の合成	新規トリプチセン配位子を合成し、金属有機構造体への応用を行った。9,10位に官能基を導入したトリプチセンを出発原料とし、周縁部の臭素化、ついでAlMe ₃ を用いたヘキサメチル化を行った。得られたヘキサメチルトリプチセンを過マンガン酸カリウムを用いた酸化反応により対応するトリプチセン配位子をそれぞれ合成した。
禁則有機構造耐の合成	トリプチセン配位子と硝酸亜鉛六水和物を <i>N,N</i> -ジメチルホルムアミドに溶解させ、120 °Cで24時間加熱した。いずれの配位子を用いた系でも無色の結晶として金属有機構造体を得た。得られた金属有機構造体は <i>N,N</i> -ジメチルホルムアミドにて洗浄され、クロロホルムに置換した後に150 °Cで6時間以上真空加熱することにより細孔内の金属イオンや残存溶媒を完全に除去した。
構造解析	合成直後の単結晶を用いて、単結晶X線構造解析を行い金属有機構造体の構造を明らかにした。また乾燥後のサンプルについては、粉末X線構造解析を行い得られた回折パターンが単結晶X線回折から得られるシミュレーションパターンと一致していることから、サンプル全体の純度が高いことを明らかにした。
ガス吸着実験	測定前にあらかじめ135 °C, 6 hの真空乾燥を行い、ガス吸着装置にて吸着実験を行った。窒素、および水素の吸着実験を77 Kの液体窒素温度にて測定を行った。高真空から常圧までの吸着および脱着をそれぞれ測定し、今回合成した金属有機構造体がガス吸着・脱着により構造を変化させない強固な構造であることを明らかとした。

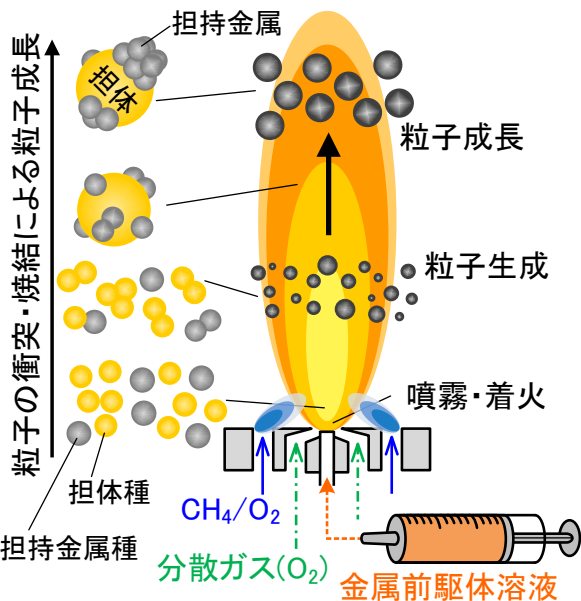
【研究成果・今後の展開】

- トリプチセンの橋頭位である9,10位にサイズの異なるアルキル基(Me, Et, Pr)およびハロゲン(F, Cl, Br, I)を導入した配位子をそれぞれ合成し、硝酸亜鉛六水和物と*N,N*-ジメチルホルムアミド中120 °Cで加熱した。無色の結晶として対応する金属有機構造体Zn-X₂Trpを得た。得られた結晶を用い、単結晶 X 線構造解析を行うことで各金属有機構造体の構造を明らかとした。導入した官能基による金属有機構造体の細孔構造にはほとんど差異はなく、同じトポロジーの構造であった。
- 得られたMOFはいずれも高い熱安定性を有しており、細孔内の溶媒を除去することによる構造の崩壊は全くみられなかった。N₂ガスの吸着実験の結果より、官能基によって細孔の一部が埋まっており、そのサイズに依存して空隙率が低下しており、それはMOFの細孔の表面積値に影響していることがわかった。一方で、H₂ガスの吸着実験では、N₂ガスの吸着傾向とは異なる結果が見られた。空隙率があまりにも小さいプロピル基を導入したMOF, Zn-Pr₂Trpなどは官能基の影響によりH₂吸着量は低いものであったが、メチル基やエチル基を導入したMOFでは導入していないZn-H₂TrpのH₂吸着量よりも明らかに増加していた。ハロゲンを導入した系においても、大きい原子であるヨウ素を導入したZn-I₂Trpは、低いH₂吸着量を示したが、クロロおよびブromo原子を導入したMOFにおいては2 wt%と大量のH₂ガスを吸着できるMOFであることがわかった。
- これらの結果より、トリプチセン配位子を用いたMOFは高い水素貯蔵能を有することおよび、官能基の導入が水素貯蔵能向上に良い影響を与えることを見出した。今後の展開として、コンピューターシミュレーションなどを用いて官能基導入が吸着に与える影響を可視化したいと考えている。また、さまざまな官能基を導入したZn-X₂Trpを用いた水素吸着シミュレーションを行い、より高い水素貯蔵能を有するMOFを実際に合成していく。

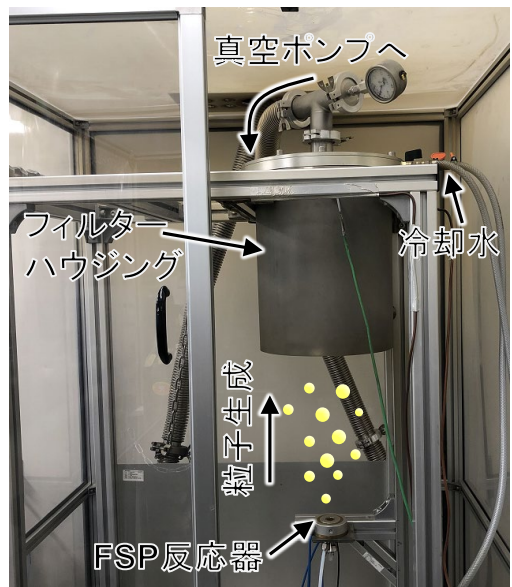
火炎噴霧熱分解法による高担持Ni合金触媒の開発

山形大学大学院 理工学研究科 化学・バイオ工学専攻 藤原翔

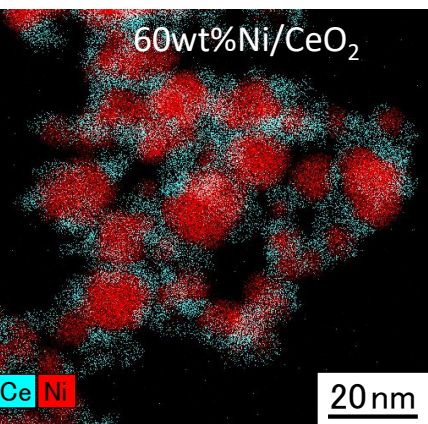
火炎噴霧熱分解法の概念図



実際の合成装置



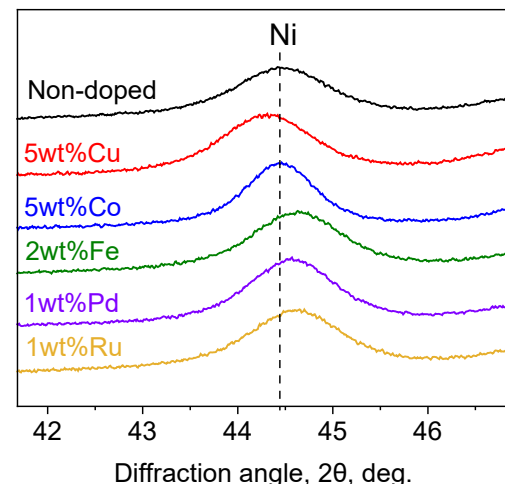
火炎噴霧熱分解 (FSP) 法は、原料となる前駆体溶液を燃焼させるだけで、目的の粒子が生成可能な簡便な手法である。



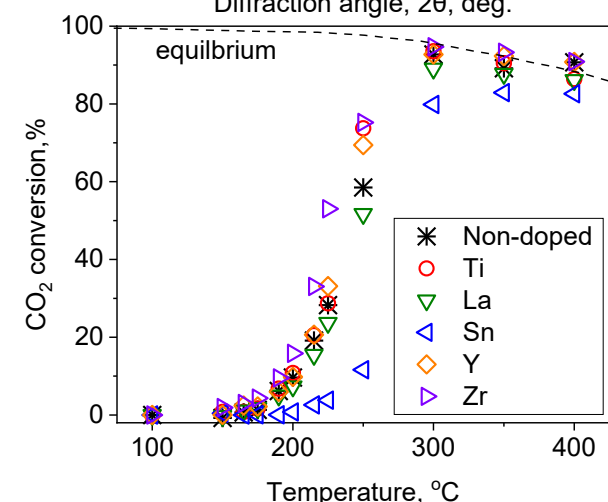
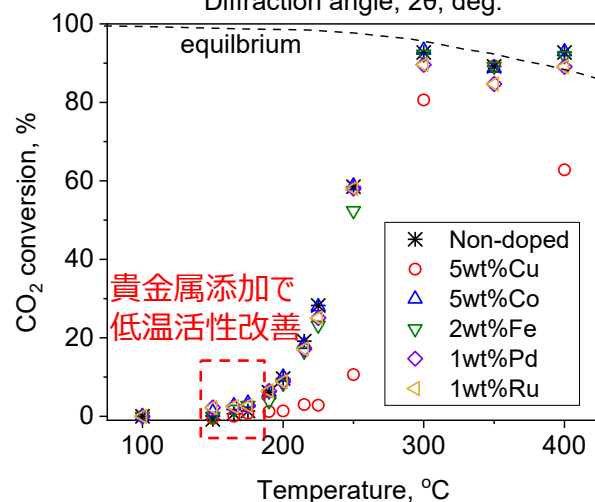
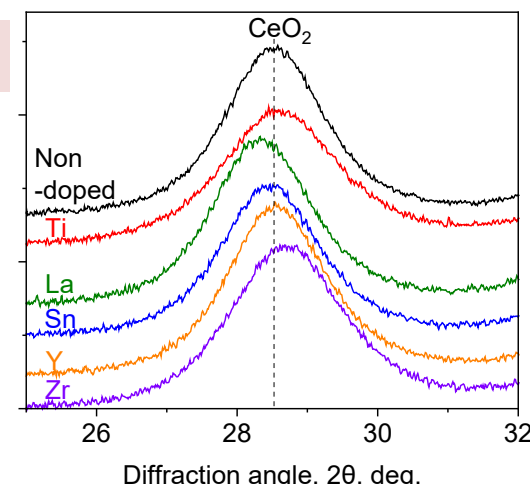
- ✓ FSP法により、10-20 nmのNiを60wt%含有した触媒の合成が可能
- ✓ 本研究では第3成分添加により、Ni合金およびCeO₂固溶体を形成する。
- ✓ Ni合金およびCeO₂固溶体の形成によるCO₂メタン化活性の向上を試みる。

- ✓ Niと合金を形成する金属M、またはCeO₂と固溶体を形成する金属M'を第三成分として60wt%(Ni + M)/Ce_{0.9}M'_{0.1}O₂触媒を火炎噴霧熱分解法により調製した。
- ✓ XRDのピークシフトよりNi合金およびCeO₂固溶体の形成が確認された。
- ✓ 固溶体を形成する適切なM'の添加によりCO₂メタン化活性が向上した。

M添加



M'添加



【研究の背景・目的】

- 森林資源が豊富な東北地方では、小規模バイオマスガス化発電（バイオマス → 改質ガス → 電気）を組み込んだ分散型エネルギーシステムの導入が期待される。一方で、バイオマスガス化等により得られるH₂は爆発性が高く、新規小規模事業者が多数参入することで、爆発事故が危惧される。このため、H₂を爆発リスクの少ないCH₄として保存・運搬する要素技術としてCO₂メタン化が注目されている。CH₄をH₂キャリアとして利用するためには、省エネルギーの観点からメタン転換反応を出来る限り低温で進めることが望まれる。しかしながら低温で高活性なRu触媒は高価なため、実用化を妨げる一因となっている。そこで本研究では工業化実績のある火炎噴霧熱分解法を用いて、Ru触媒と同程度の活性を持つNi触媒の開発を目標とする。
- 申請者は、この問題を解決するため火炎噴霧熱分解法を用いた60wt%Ni担持CeO₂触媒を開発している。本触媒は上図の電子顕微鏡画像が示すように、Ni量が60wt%と非常に多いにもかかわらず、Niサイズが10-20 nmに制御されている。本触媒は10-20 nmのNi粒子を60wt%含有するため活性サイトとなるNi表面積が大きく、一般的な触媒調製法である含浸法で調製したNi/CeO₂より高活性であることが確認されている。しかしながら、既報のRu触媒と比較するといまだ十分な活性ではなく、更なる改善が望まれる。
- そこで本研究では上述の60wt%Ni担持CeO₂触媒に第三成分を添加することで、触媒活性の向上を試みた。添加する金属種はNiと合金を形成する金属とCeO₂と固溶体を形成する金属をそれぞれ添加した触媒を調製し、その材料物性および触媒活性を評価した。

【研究の内容】

- 60wt%Ni担持CeO₂触媒にNi合金を形成する金属（M）とCeO₂固溶体を形成する金属（M'）をそれぞれ添加した。X線回折におけるNiまたはCeO₂のピーク位置より、添加した金属がNi合金またはCeO₂固溶体を形成していることを確認した。
- PdまたはRu添加によって200℃以下の触媒活性が若干向上したものの、Ni合金化による目立った触媒活性の向上は見られなかった。（Cu添加では大幅に触媒活性が劣化した。）
- CeO₂と固溶体を形成するZr、Ti、Yを添加することで活性が向上する一方で、LaとSnでは活性が低下した。
- H₂吸着法によりNi表面積を測定することで、第三成分添加した触媒のNi微粒化が維持されているかどうかを検討した。Cu、Sn、La以外を添加した場合、触媒重量当たりのNi表面積は第三成分を添加していない場合と同程度（17-19 m²/g）であり、高いNi表面積を維持していることを確認した。一方でCu、Sn、Laを添加することでNi表面積の減少が観察された。これら金属を添加した触媒の活性が低下していることから、第三成分を添加した際のNi表面積減少と活性低下に相関があることが分かった。
- CeO₂固溶体形成によって触媒の還元性が向上し、触媒活性が改善することが過去の文献により示唆されている。そこで、H₂昇温還元法によりCeO₂固溶体を含む触媒の還元特性を評価した。Zr、Ti、Yを添加した際の還元性は添加無しの触媒と同程度であり、これらの金属種による活性向上と、還元性には相関が無いことが明らかになった。
- CO₂昇温脱離法により、反応温度と近い200-400℃におけるCO₂吸着量が、Zr、Ti、Yを添加することで増加することが判明した。この結果からCO₂吸着特性の改善が、Zr、Ti、Y添加による性能向上に寄与している可能性が間接的に示唆された。

【研究成果・今後の展開】

- 60wt%Ni担持CeO₂触媒にCeO₂と固溶体を形成する適切な金属種（本研究ではZr、Ti、Y）を添加することで触媒活性が向上することが確認された。
- 第三成分添加による性能向上はCO₂吸着特性に起因する可能性が間接的に示唆されたが、今回調製された触媒の反応メカニズムに基づいた結論ではないため、今後はCO₂吸着量の増加がどのようなメカニズムで活性向上に寄与しているかを検討する予定である。
- 今回は検討されなかった金属種の添加や、複数の金属を同時添加した際の効果について検討することで更なる性能向上が期待される。添加元素の選定に機械学習を利用することで効率的な組成の最適化が期待される。
- 今回の研究で前駆体として使用した金属錯体には比較的高価なものが含まれる。（例：2-エチルヘキサン酸セリウム）今後、実用化に向けた触媒製造コスト削減のため、安価な金属錯体（例：硝酸セリウム）で高活性な触媒を合成可能かについて検討する必要がある。
- また実用化には触媒の成形（ペレット化）が必要となるため、火炎噴霧熱分解法で調製した触媒の成形特性およびその成形体の触媒性能について検討する予定である。
- 合成によって排出されるCO₂量や粒子捕集に使用するポンプ等の消費エネルギー等、経済性について評価を行う予定である。

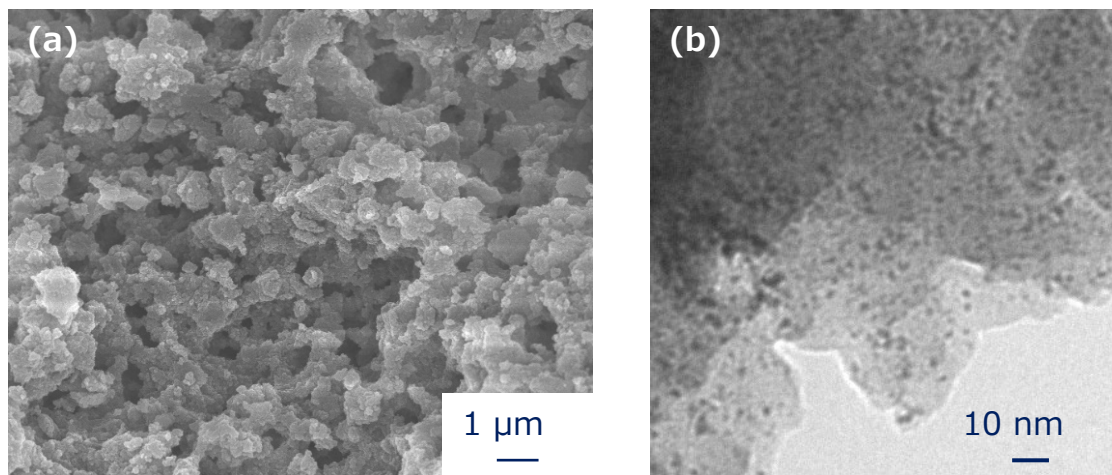


図1 (a)多孔質スチレンジビニルベンゼンポリマーのSEM写真, (b)Ru/ポリマーのTEM写真

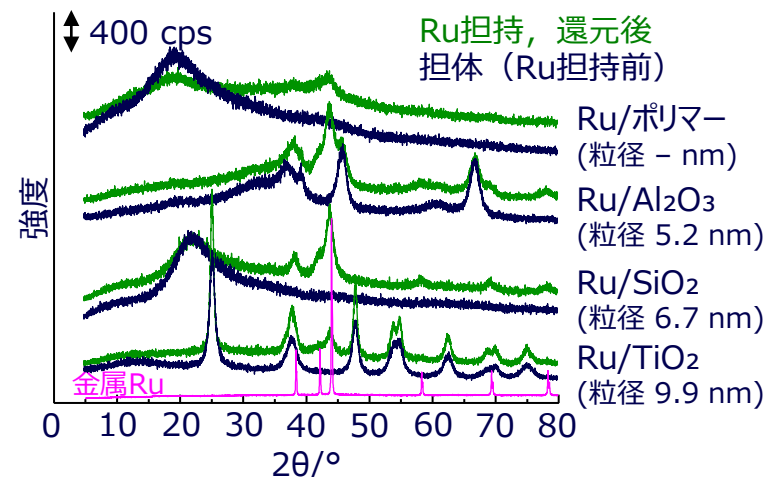


図2 Ru担持前後の触媒のXRDパターン, およびScherrerの式から算出したRu粒子径

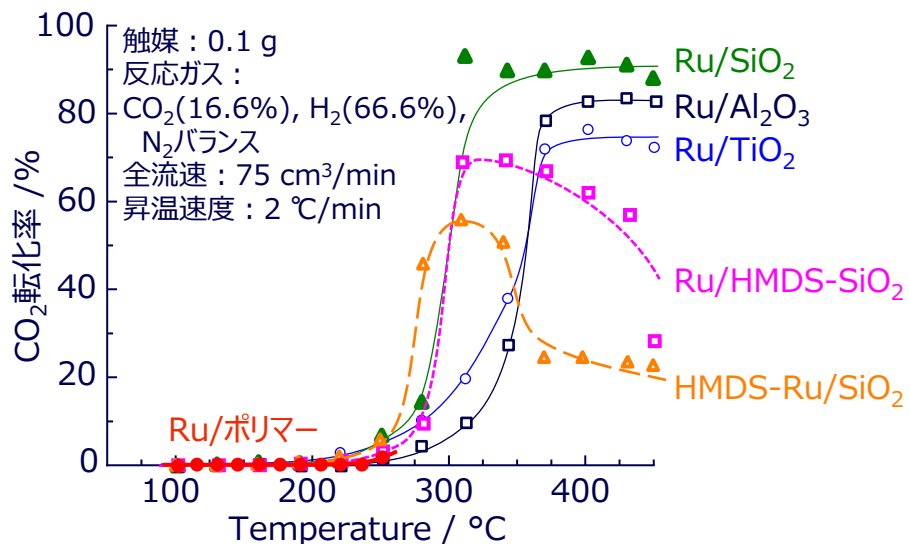


図3 Ru担持触媒による反応温度とCO₂転化率の変化

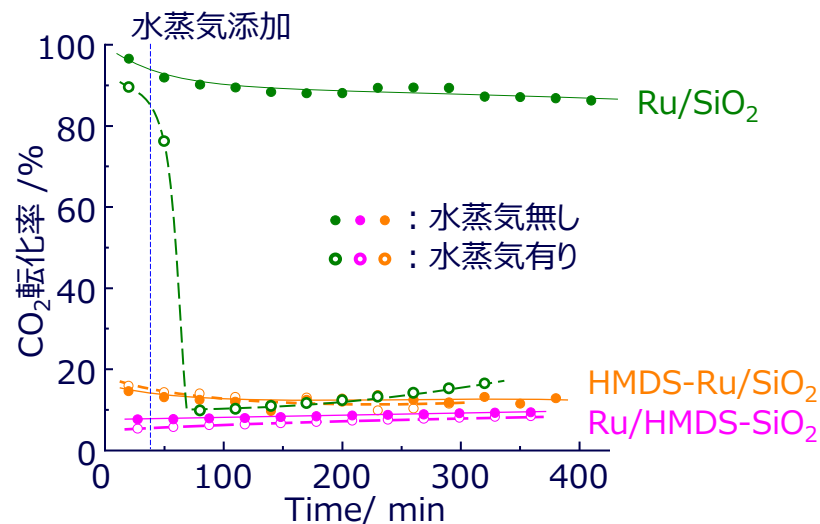
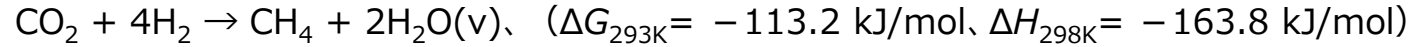


図4 Ru/SiO₂および疎水化したRu/SiO₂における水蒸気の有無によるCO₂転化率の経時変化 (250 °C)

【研究の背景・目的】

- 低炭素社会の実現、さらにはエネルギー転換における脱炭素化を目指して、メタンを基軸とする水素キャリアや燃料合成法の確立が求められている。CO₂のメタン化反応（下式）は、熱力学的に低温ほど優位な反応であることから、環境負荷の低減、CO₂有効利用の観点から注目されている。



- しかしながら、CO₂メタン化反応は副生成物がH₂O（水蒸気）であることから、100 °C以下では触媒表面へのH₂Oの凝縮によって触媒が失活する。本研究では触媒担体の「疎水化」を提案し、従来の触媒では不可能であった100 °C以下の中・低温領域（90～50 °C）で活性を維持可能な新しいCO₂メタン化触媒の開発を目的とした。
- 本研究では、疎水性担体として多孔質スチレンジビニルベンゼンポリマー、およびヘキサメチルジシラザン（HMDS）によって表面修飾・疎水化したSiO₂を触媒担体に用い、活性金属をRuとして疎水性CO₂メタン化触媒の合成とメタン化活性の評価を行った。

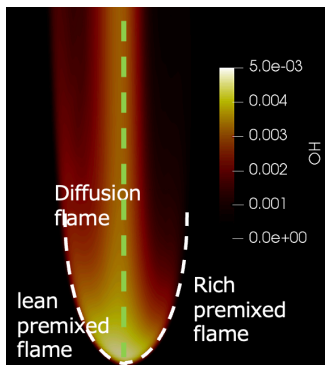
【研究の内容】

- スチレンジビニルベンゼンポリマーは、Kanamoriらの報告(Adv.Mater.18(2006)2407.)を参考に、スチレン(1.2 mL)、ジビニルベンゼン(1.8 mL)、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル、過酸化ベンゾイル、無水酢酸の混合溶液にジメチルポリシロキサンを添加して、120°Cで96 h、重合して合成した。
- 得られたポリマーはTHFを用いて洗浄した後、Ar気流(100 cm³/min)中で250 °C、10 h処理した。比較として、SiO₂（富士シリシア化学(株)、CARIACT Q-50）、TiO₂、Al₂O₃を用いた。RuはRuCl₃・nH₂Oをエタノールに溶解し、10 wt%相当を含浸担持した。70°Cで乾燥後、H₂気流中でポリマー担体では200°C、酸化物担体では400°Cで焼成した後、250°Cで還元して調製した。
- 得られた試料をそれぞれRu/ポリマー、Ru/SiO₂、Ru/TiO₂、およびRu/Al₂O₃と略記する。また、SiO₂の疎水化は、相対湿度51%（25°C）に静置した試料を150 °Cで加熱・排気脱水した後、HMDSのトルエン溶液中で80°C、24 h還流した。続いて、ろ過、70°Cで乾燥後、上と同じ手順でRuを担持した（Ru/HMDS-SiO₂）。
- また、Ruを担持したSiO₂（Ru/SiO₂）に同様の処理を行った試料も調製した（HMDS-Ru/SiO₂）。CO₂メタン化反応は固定床流通式反応装置を用いて行った。反応ガスはCO₂（16.6%）、H₂（66.6%）、N₂バランスを用い、CH₄生成量とCO₂導入量から転化率（%）を算出して触媒活性を評価した。

【研究成果・今後の展開】

- スチレンジビニルベンゼンポリマーのSEM写真を図1(a)に示した。ポリマーは粒子の集合体であり、さらに細孔径約500 nmの良く発達した細孔構造が確認できた。図2にRu担持前後の各試料のXRDパターンを示した。各試料ともH₂還元後に金属Ruに帰属される回折ピークが確認され、金属Ru生成が確認できる。図2にはScherrerの式から算出したRu粒子径を記した。Ru/ポリマーではRu粒子径を算出することができなかったが、TEM写真（図1(b)）に示したように、粒子径約2～3 nmのRu粒子が高分散で担持されていることが確認できた。
- 各触媒のCO₂メタン化活性の試験結果を図3に示した。Ru/SiO₂、Ru/TiO₂、Ru/Al₂O₃とも約250 °C付近からメタンの生成が確認され、350 °C以上でほぼ一定となった。これに対し、Ru/ポリマーでは220 °Cまでメタンの生成は確認されず、250 °CにおいてCO₂転化率は約1 %が得られるのみであった。さらに、疎水化処理を行ったRu/HMDS-SiO₂、HMDS-Ru/SiO₂では、Ru/SiO₂と比較してメタン化活性は低下した。これらHMDS疎水化触媒では300 °C付近で最大の転化率を示した後、より高い温度では活性が低下した。Ru/ポリマーおよびHMDS処理触媒の反応結果から、炭化水素と金属Ruの相互作用によって触媒機能の損失が推察される。
- 図4に反応温度250 °Cにおけるメタン化活性の経時変化を示した。Ru/SiO₂では6 hにわたって90%程度の転化率を示した。反応ガスに6.11 hPaの水蒸気を添加すると、Ru/SiO₂の活性は10%程度まで急激に減少した。これに対し、Ru/HMDS-SiO₂、HMDS-Ru/SiO₂では、メタン転化率は低いものの、水蒸気を添加しても大幅な活性低下は見られなかった。

■ トリプル火炎の燃焼不安定性



トリプル火炎

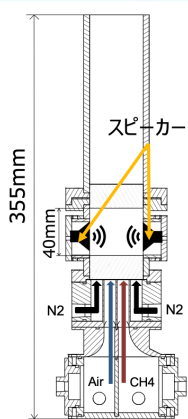
トリプル火炎は燃料噴射器近傍に見られる基礎的な火炎形態

- 乱流燃焼やトリプル火炎のCFDに向けたFGM法の燃焼数値計算手法の確立
- 音響擾乱によるトリプル火炎の内在的不安定性と近赤外を用いたデータ駆動型解析
- 宇宙実験に向けた小型スロットバーナーの製作

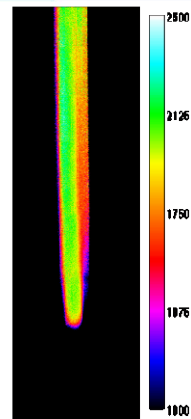
■ 温度計測と数値計算の比較

近赤外二色法による温度計測結果に対し詳細反応計算やFGM法の妥当性が検証され、詳細化学反応と比べ計算コストの大幅な削減が達成された。

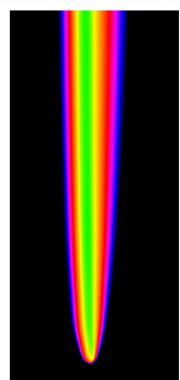
ケース	使用したCPU CORE数	計算時間 [hrs]
詳細化学反応	60	ca. 60
FGM	16	ca. 12



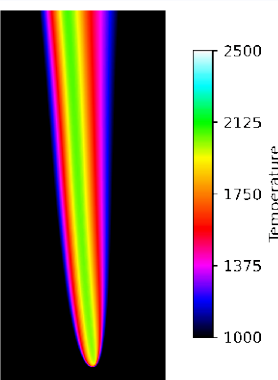
燃焼器



近赤外温度測定



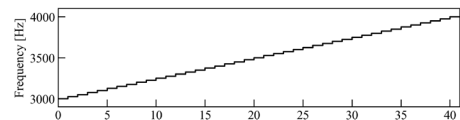
詳細反応計算による温度分布



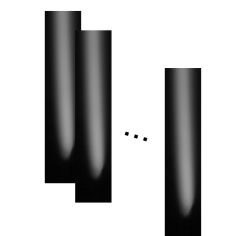
FGMを用いた計算による温度分布

■ 音響擾乱によるトリプル火炎の影響の調査

入力した音響擾乱の周波数変化

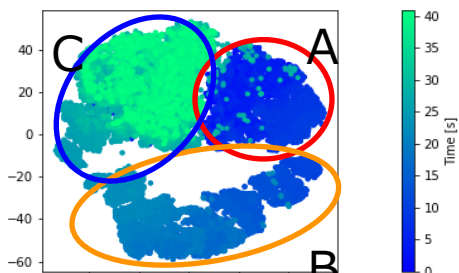


音響擾乱の周波数を時間変化させたトリプル火炎の状態変化をIDFDで把握、SPDMDで解析した

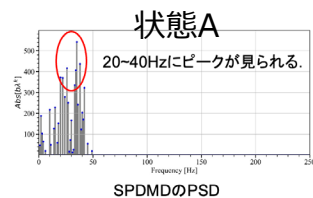


近赤外画像データ

非線形写像 (IDFD) による低次元化

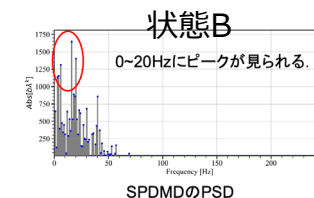


燃焼状態を3つに分離



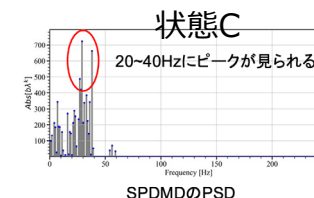
状態A

20~40Hzにピークが見られる。



状態B

0~20Hzにピークが見られる。



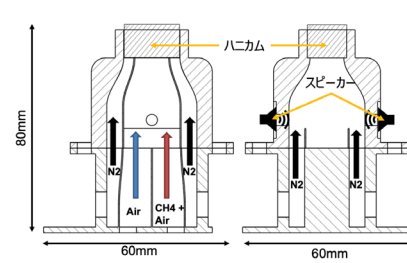
状態C

20~40Hzにピークが見られる。

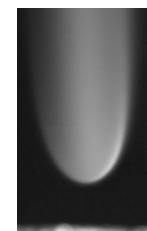
音響擾乱の周波数が燃焼器の共振周波数(3400Hz)に近づくにつれ、振動挙動の変化が確認された。

■ 宇宙実験用小型スロットバーナーの製作

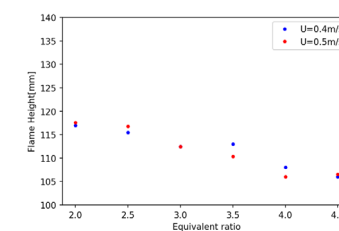
宇宙実験では流量条件や、火炎の大きさに対して厳しい制約条件が課される。様々な流速、当量比の条件でこれらをクリアする小型バーナーの製作に成功した。



小型スロットバーナー



当量比2でのトリプル火炎



様々な条件下での火炎とバーナーを合わせた高さ

【研究の背景・目的】

- 地球温暖化の観点から、ガスタービンの効率化と低エミッションが求められており、希薄燃焼が望まれる。希薄燃焼では、運転領域の拡大や燃焼不安定性の抑制が課題となる。音響と発熱が結合した熱音響振動の発生は許容レベルを超えたノイズや構造の破壊につながる。これらメカニズムの解明は高効率な運転領域の拡大や制御を行う上で重要だが、熱音響振動への遷移過程は非定常かつ非線形な複雑系であるため、チャレンジングな課題である。燃焼器制御の高度化、モデル予測制御、デジタルツインなどによる状態や異常の検知などのためには、燃焼センシング技術、数値モデリングと計算負荷の低減、高次元データの低次元化技術が必要となる。
- 本研究では、燃焼不安定性のメカニズムの理解とこれら技術の開発に向け、エンジン内のインジェクター基部に見られる基礎的な火炎形態であるトリプル火炎の燃焼不安定性に着目する。この現象の理解は、保炎や燃焼安定性の確保に重要である。予混合火炎と拡散火炎の性質をもつトリプル火炎には、Rayleigh-Taylor不安定性やKelvin-Helmholtz不安定性など両方の火炎に寄与する燃焼不安定性が働く。これらの効果及び音響擾乱によるトリプル火炎への影響を明らかにすることは重要である。データ駆動型アプローチによる潜在空間写像による未知の燃焼ダイナミクスの把握と線形モード分解手法を応用したダイナミクス解明を目的とする。
- また、実用燃焼器におけるトリプル火炎構造やLESを用いた乱流燃焼シミュレーションの応用に向け、テーブル法であるFlameletベースのFlamelet Generated Manifold(FGM)による燃焼シミュレーションの可能性を検討する。

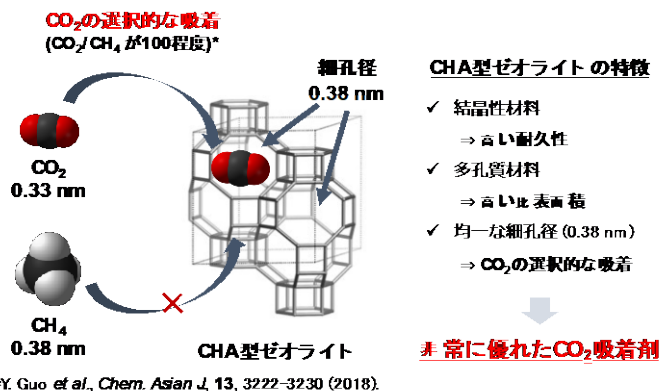
【研究の内容】

- 本研究では、燃料噴射を有する実用燃焼器における基礎的な燃焼形態のトリプル火炎に関して、基礎研究を実施した。音響擾乱特性と燃焼不安定性を実験的に調査するため、大型スロットバーナーを製作し、トリプル火炎を生成した。
- 大型スロットバーナーは、トリプル火炎上流にスピーカーが設置され、音響擾乱を加えることが出来る。申請者らが開発した、近赤外ベースの高温ガス測定手法および温度測定手法を応用し、音響擾乱の周波数を時間変化させた場合のトリプル火炎の燃焼状態のセンシングを行った。得られた高次元画像データに対して、インスタンス差別化と特徴量独立化(Instance discrimination and feature decorrelation: IDFD)を施したニューラルネットワークによる低次元空間による非線形写像を用いて、トリプル火炎の燃焼状態の把握を行った。
- 各燃焼状態に対して、データ駆動型アプローチによる線形モード分解としてスパース動的モード分解を適用することにより、ダイナミクスの解明を行った。
- Flameletアプローチによる詳細燃焼数値計算手法の確立のため、実験の条件に合わせ、詳細化学反応計算とFGM法による計算を行い、その結果を近赤外二色法により計測した温度分布と比較を行い、妥当性を評価した。地上では重力による浮力の影響を受けてしまうため、それらの影響を排した宇宙実験が計画されている。
- 宇宙実験では、供給する気体の流量や火炎の大きさに厳しい制約条件が課されるため、それをクリアする小型スロットバーナーを製作した。

【研究成果・今後の展開】

- トリプル火炎に対し水蒸気の近赤外放射を用いた温度計測を行い、その温度分布を詳細化学反応計算とFGM法による数値計算結果と比較した。
- 概ね温度分布の傾向が実験と一致しており、数値計算の妥当性が確認されたことに加え、FGM法では詳細化学反応計算に比べて少ないCPU数にも関わらず、計算時間を60時間から12時間へと大幅に削減することに成功し、FGM法の有効性が確かめられた。
- 次に、大型スロットバーナーにおいて音響擾乱によるトリプル火炎への影響を調査するため、音響擾乱の周波数を燃焼器の共振周波数を含むように時間変化させ、その間の挙動を火炎の近赤外発光により捉えた。近赤外発光画像に対してIDFDによる低次元化により、燃焼挙動の変化を捉え、分類することに成功した。
- 各状態での近赤外発光画像に対してスパース動的分解を適応することで、ダイナミクスの調査を行った。音響擾乱の周波数が共振周波数に近づくにつれ、浮き上がり高さが低くなり、トリプル火炎が20~40Hzの振動から0~20Hzの低周波数の振動に変化することが捉えられた。近赤外発光の燃焼センシングとIDFDによる低次元化により燃焼状態の把握が可能であることが示された。
- 宇宙実験用の小型バーナーを製作し、バーナーと火炎の高さを合わせて12cmのバーナーを開発した。宇宙実験での重力に隠された内在的燃焼不安定性の解明が今後期待される。今後主流となる、水素、アンモニア、メタンなど様々な燃料の専焼および混焼も含めてこれらの手法を応用していく。

研究背景



CHA型ゼオライトの特徴

- ✓ 結晶性材料
→ 高い耐久性
- ✓ 多孔質材料
→ 高い比表面積
- ✓ 均一な細孔径 (0.38 nm)
→ CO₂の選択的な吸着

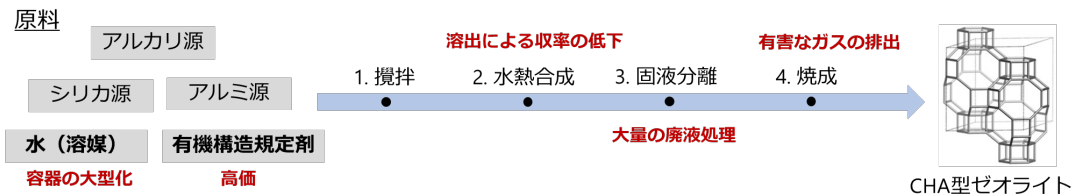
非常に優れたCO₂吸着剤

問題点

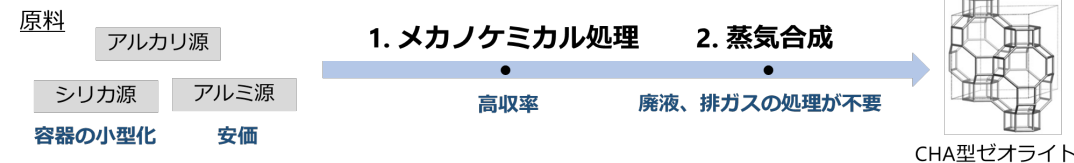
現在のCHA型ゼオライトの合成手法では、コストが高く、環境負荷が大きいため、CHA型ゼオライトの実用化に至っていない

本研究の戦略

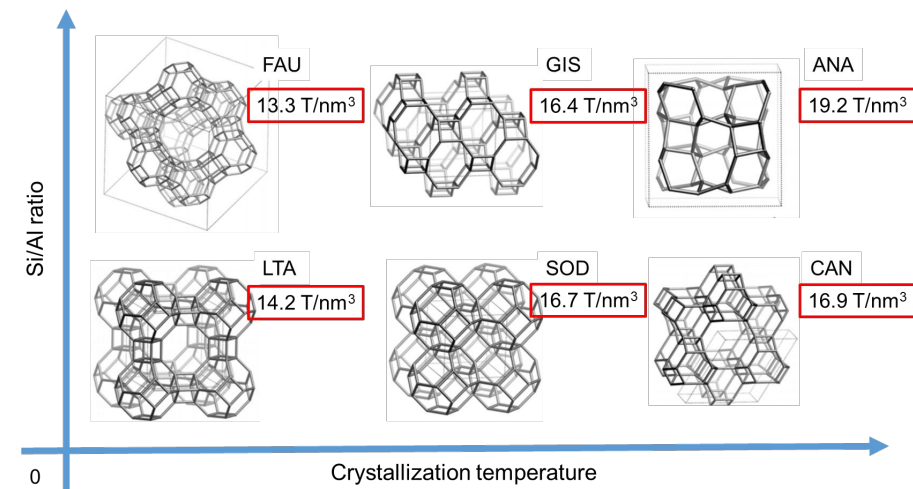
(a)従来の合成手法



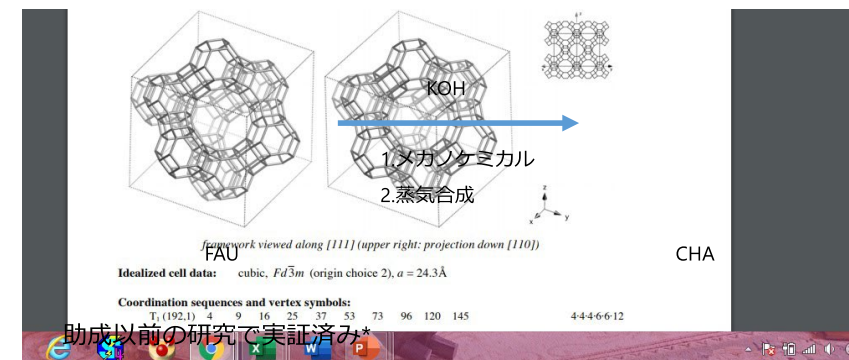
(b)本研究で提案する合成手法



本研究の主な結果



本研究のまとめと展望



→ 二段階ではあるが、CHA型のSolvent & OSD A-free合成の可能性を示唆

*S. Miyagawa, K. Miyake et al. Micropor. Mesopor. Mater. (2019)

【研究の背景・目的】

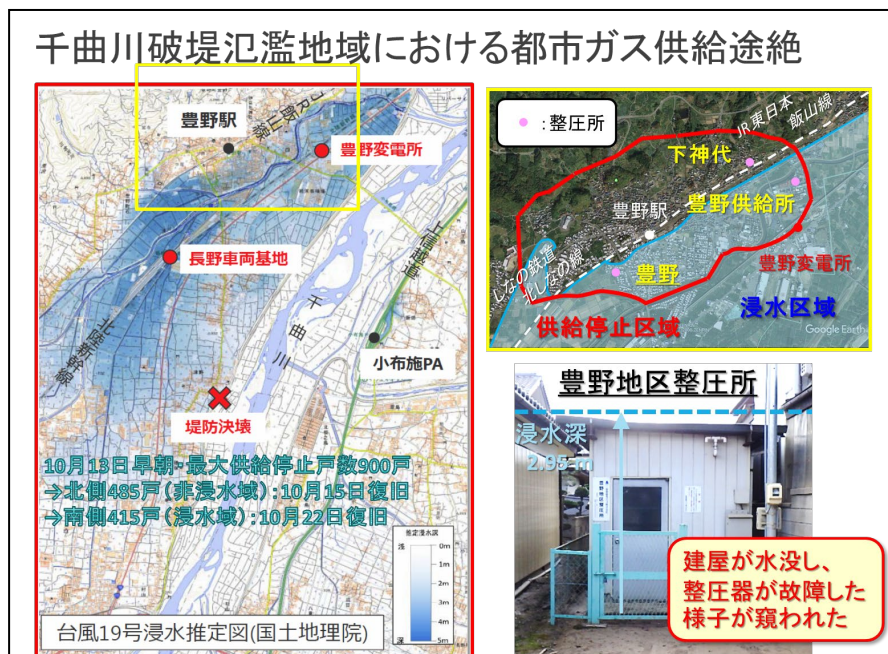
- CHA型ゼオライトは、結晶性の多孔質材料である。このため、高い耐久性と比表面積を有している。更に、CHA型ゼオライトの細孔径は、0.38 nm程度であり、分子径の小さなCO₂のみ選択的に吸着させることができる。こういった観点から、CHA型ゼオライトは、非常に優れたCO₂吸着剤である。
- しかし、現在のCHA型ゼオライトの合成手法では、コストが高く、環境負荷が大いため、CHA型ゼオライトの実用化に至っていない。このCHA型ゼオライトは、従来では、有機構造規定剤を含んだ溶媒中で結晶化され、最後に有機構造規定剤除去のための高温での焼成を経て合成される。有機構造規定剤は非常に高価であり、焼成の際に有毒ガスが発生する。また、溶媒を用いると、合成容器の大型化、溶出によるゼオライトの収率の低下、廃液の処理などの問題も生じる。
- そこで、本研究では、メカノケミカル法と蒸気合成法を駆使して、有機構造規定剤と溶媒を用いない環境調和型の新規なCHA型ゼオライトの合成法の開拓をし、CO₂吸着剤への応用を目指す。

【研究の内容】

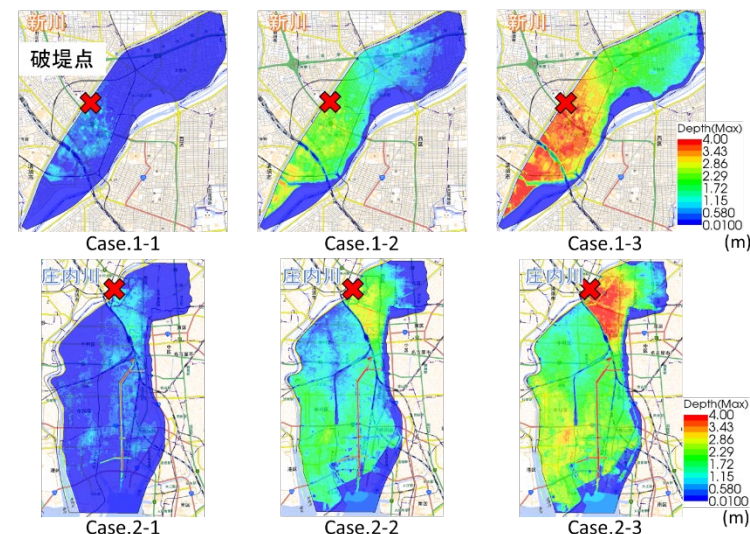
- これまでの申請者の取り組みより、メカノケミカル法と蒸気合成法を駆使した有機構造規定剤と溶媒を用いない本合成法において、原料のSi/Al比が重要なパラメーターであることを明らかにしてきた。しかし、CHA型のゼオライトの合成に至らなかった。そこで、Si/Al比に加えて、結晶化の温度を新たなパラメーターとして着目した。
- 具体的な実験手順としては、原料となるSi源、Al源、アルカリ源をそれぞれの組成比において固定重量で秤量し、混合した。それをボールミルとポットミルローターで280 rpmで1日粉碎した。それを蒸気環境下で結晶化を行った。結晶化温度は50 °Cから180 °Cまで変化させ、結晶化時間は、4時間から14日まで変化させた。得られた結晶を脱イオン水と混ぜ遠心分離洗浄し、80 °Cで乾燥させた。それらをXRD、FE-SEM、XRF、EDSを用いて特性評価を行った。

【研究成果・今後の展開】

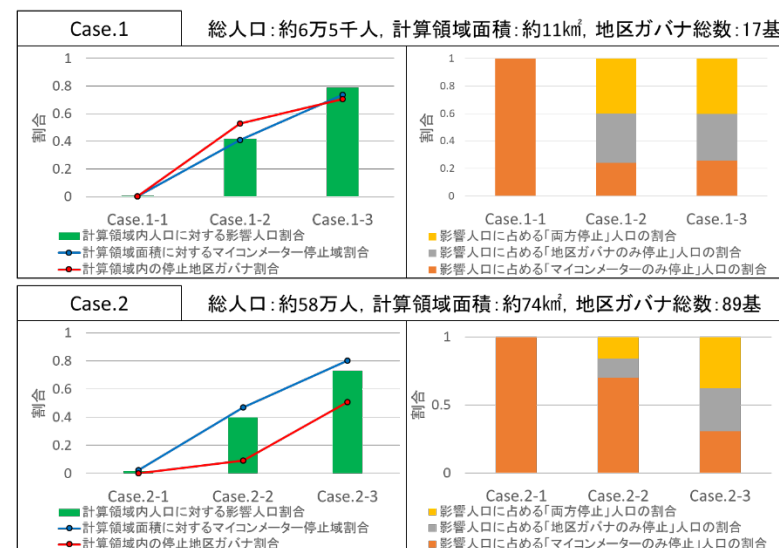
- 本研究により、メカノケミカル法と蒸気合成法を駆使することにより、OSDA/Solvent-freeの条件下で単相の6種類（ANA, CAN, GIS, SOD, FAU, LTA）のゼオライトを合成することに成功した。
- 現在、注目されているCHA型ゼオライトの直接合成には至らなかったが、CHA型ゼオライトへ転換可能なFAU型ゼオライトの合成に成功した。以前の本研究グループの成果において、メカノケミカル法と蒸気合成法を駆使したOSDA/Solvent-freeの条件下でのFAU型ゼオライトからCHA型ゼオライトへの転換に成功している。
- そのため、2段階となるが、CHA型ゼオライトの合成が可能といえる。
- 将来的には、原料の選定を工夫することにより、アモルファス原料からCHA型ゼオライトの直接合成を目指したい。



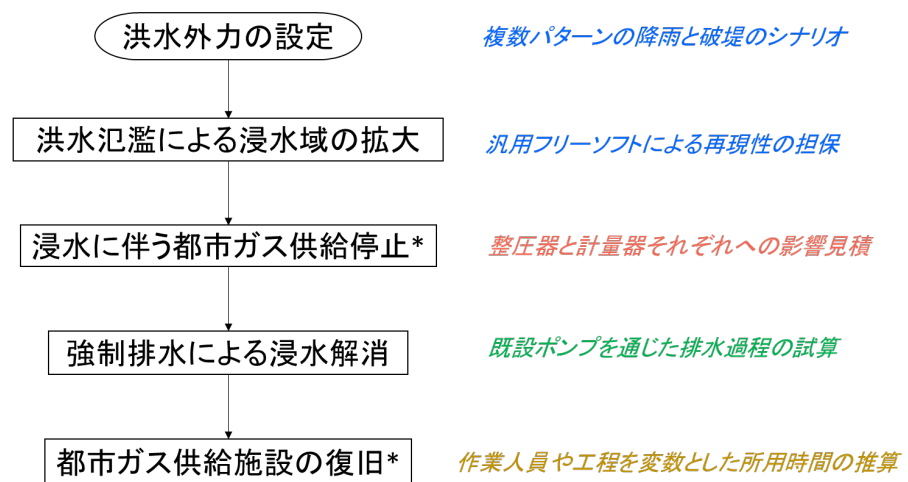
氾濫解析結果 最大浸水深(氾濫から440分後)



都市ガス供給途絶被害の比較



洪水氾濫が都市ガス供給に及ぼす影響に関する評価シナリオ



【研究の背景・目的】

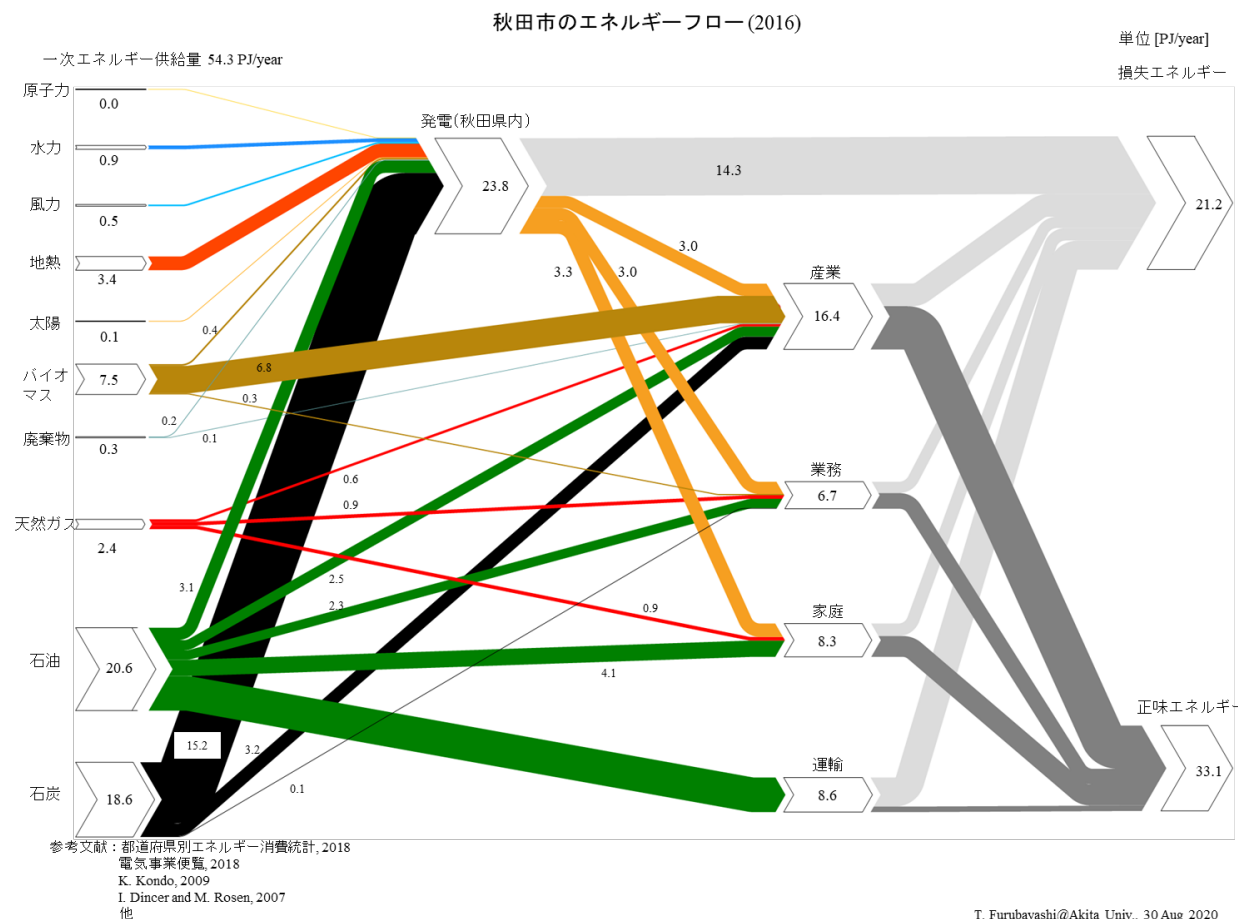
- 都市ガスは、製造基地や貯蔵施設から高圧で送り出された後、整圧器（ガバナー）で減圧され導管網を介して供給されるライフラインである。導管の大部分は地下に埋設されるが、整圧器は家庭用物置大の建屋（整圧所、地区ガバナー）に格納され、末端の供給先には計量器（マイコンメーター）が配置される。地上にある整圧器や計量器は外部電源を必要としないが、浸水すると故障し供給支障となる恐れがある。また、浸水により供給支障が発生した際は、排水作業を行った後に各設備の点検・修繕を行い、住人立会いの下で開栓するため、供給再開までに長時間を要する場合がある。しかしながら、洪水氾濫によって引き起こされる都市ガスの供給支障に関しては、これまでに検討された事例は少ない。
- 電気や水道など他のライフライン・システムと比べ、都市ガス施設は洪水氾濫に対する耐性が高いとされるが、令和元年東日本台風に伴う洪水氾濫では、長野市を流れる千曲川沿川地域を中心に被害が散見された。昨今、風水害の頻度・強度とも増加傾向にある中において、ハード・ソフト両面で効果的対策を講じる余地は残されていると言える。
- 以上に鑑み、本研究は、洪水氾濫が都市ガス供給システムに及ぼす影響に着目し、浸水による供給停止からその後の機能復旧に要する期間を試算可能な統合的評価ツールの開発を目的とする。

【研究の内容】

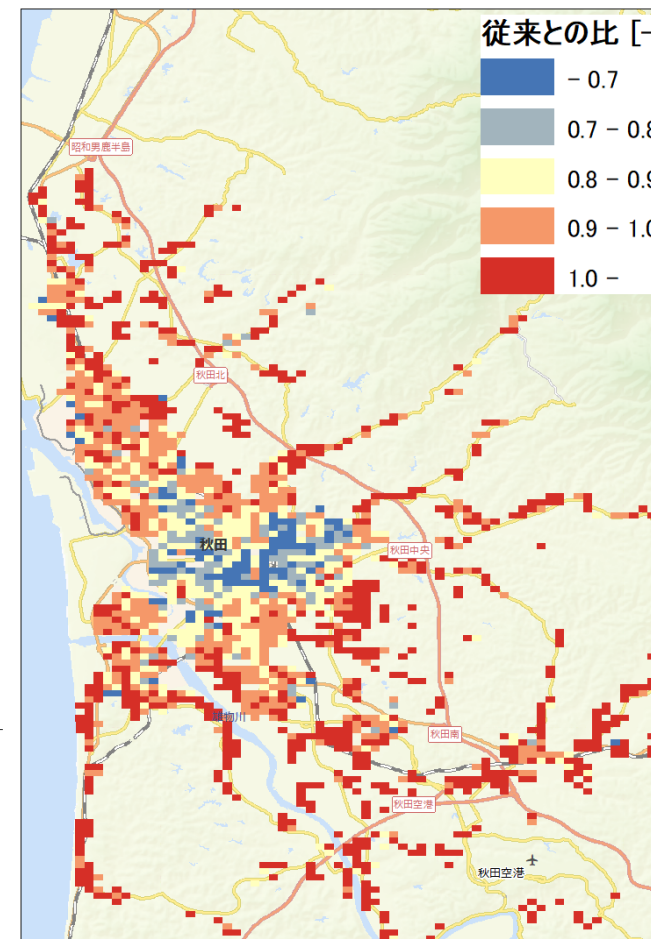
- 令和元年東日本台風により大規模洪水氾濫が生じた千曲川沿川地域（長野市）における被災状況の調査から、整圧所の浸水による整圧器の損傷を起因となり、その下流側の導管内のガス圧までが制御不能となったことにより、浸水しなかった地域を含む900戸に対する供給支障が生じた様子を整理した。
- 洪水氾濫による整圧器と計量器の浸水による損傷に加え、排水後の各機器の復旧所要時間を別々に試算することにより、被害要因ごとに供給停止区域と影響人口をそれぞれ算出するシナリオを構築した。
- この手順・手法を具体的な洪水氾濫事象に適用するに当たり、過去半世紀における水害事象のうち、都市ガス供給システムが最大の被害を被った東海豪雨をモデルとし、名古屋市周辺を流れる庄内川とその派川・新川の破堤氾濫による大規模浸水を対象とした。実績洪水、あるいは、計画高水の流量を基準に氾濫流量をモデル化し、iRIC Nays2D Floodを用いて浸水過程を記述したうえで、排水機による浸水解消時間と各機器の復旧所要時間を試算した。この一連の手続きを複数パターンの想定洪水に対して行い、それらの結果を整理・分析することにより、洪水氾濫が都市ガス供給に及ぼす影響についての統合的評価を行った。

【研究成果・今後の展開】

- 本研究では、新たに構築した浸水による都市ガス供給停止期間を定量的に試算できる枠組み（シナリオ）を用いて、名古屋市周辺を流れる庄内川・新川による氾濫事象が及ぼす被害想定について考察した。その結果、新川の氾濫後の復旧所要日数は約6日と試算され、2000年東海豪雨時の復旧日数と同等であったことから、本モデルの実用上の妥当性が確認された。
- また、洪水外力の増加に伴って影響人口・期間は増加するが、特に、深刻な浸水被害が生じる場合（2.0m以上の浸水深）、復旧に長時間を要する整圧器の浸水・損傷により被害が長期化する可能性が示された。さらに、（排水後に整圧器、計量器の順に復旧作業を行うものとして試算した結果、）供給停止域が広がると作業員数の増員効果が大きくなる一方、供給停止域が狭い場合にはその効果が限定される可能性も示された。
- 昨今、多くの地域で洪水ハザードマップが整備され、洪水氾濫による浸水リスクが開示されていること、さらには、そうした地域での被災が後を絶たないことを踏まえると、整圧器などの地上供給施設については現状の浸水・損傷リスクを精査したうえで、将来の配置見直し（転換策）だけでなく、発災を想定した設備と体制を合わせて整備する対策（適応策）の必要性が示された。



推計した秋田市のエネルギーフロー



家庭部門の熱需要量の推計結果
(本研究と従来の手法との比)

【研究の背景・目的】

本研究は、おもに東北地方などの寒冷地を対象として、エネルギーフロー分析によってエネルギー需給構造を、地理情報分析によって地域の家庭部門および業務部門のエネルギー需要分布を、それぞれ明らかにして、都市ガスの利用促進を考慮した地域エネルギーシステムを設計および分析することを目的とする。さらに、地域に賦存する再生可能エネルギーを用いた水素製造及びメタネーションを考慮して、都市ガスの持続可能性を分析する。

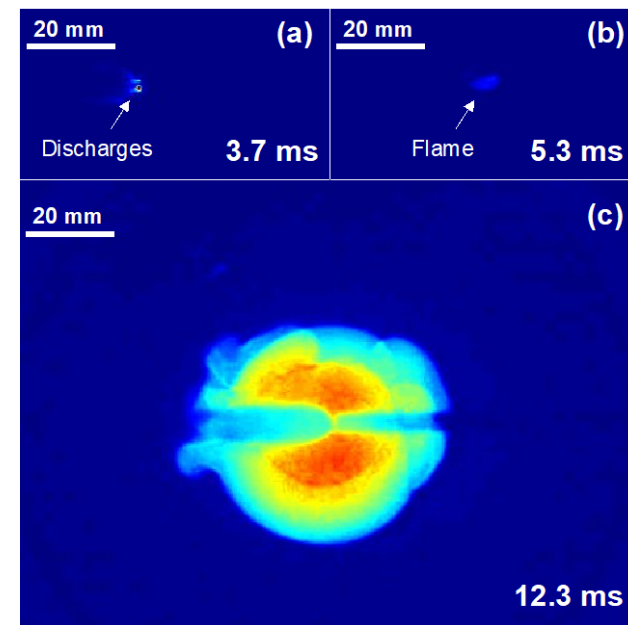
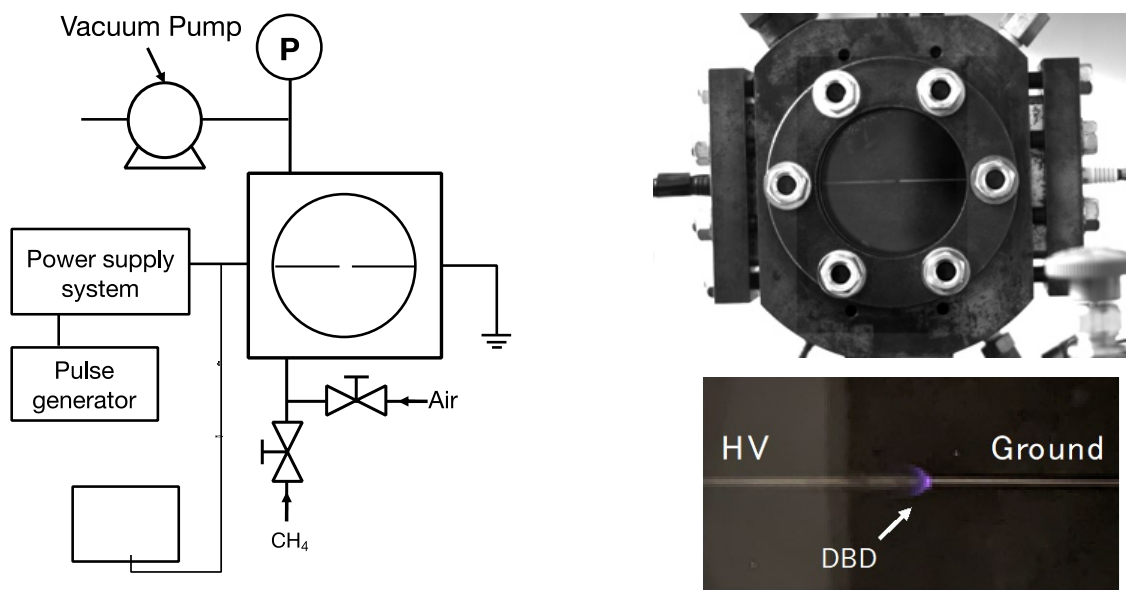
【研究の内容】

本研究は、次の三段階で行った。

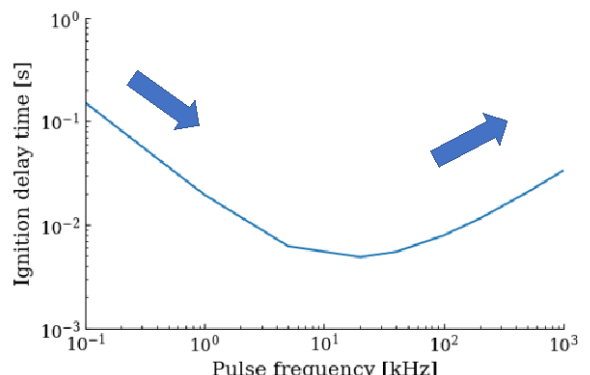
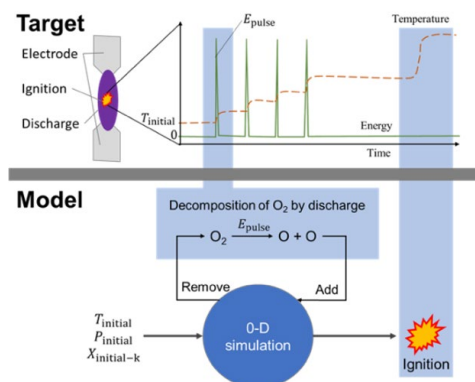
- 第一に、資源エネルギー庁が公開した市町村エネルギー消費量推計ガイドラインを参考にしつつ、部門別・エネルギーキャリア別に、エネルギー消費量の推計手法を構築した。さらに、対象とする市町村の供給から消費にいたるエネルギーフローを分析して、エネルギー需給構造を明らかにした。
- 第二に、地理情報分析によって、エネルギー需要分布をマッピングした。従来のエネルギー需要分布の地理情報分析では、世帯ごとのエネルギー消費原単位を用いて家庭部門のエネルギー消費量を推計していたが、本研究では、住宅形態、居住人数、高齢者の有無に基づいて推計する手法を構築した。熱需要密度が高い街区は、都市ガスや地域熱供給の導入対象地域となる。1時間ごとのエネルギー負荷を解析することで、対象地域のエネルギー需要量 [J] だけでなく、負荷容量 [W] を明らかにした。
- また、再生可能エネルギー由来の水素を利用することを想定して、対象地域の再生可能エネルギーの賦存量およびエネルギー需要量から、余剰電力の発生量を分析して、水電解装置及び蓄電池を利用したCO₂フリー水素のポテンシャルを明らかにした。

【研究成果・今後の展開】

- 従来の市町村のエネルギー消費量推計手法では、需要部門ごとに県のエネルギー消費量を按分していたので、例えば都市ガスが使われていない市町村にも都市ガス消費量が按分される等、県の特徴が各市町村にも表れていた。本研究で構築した手法では、需要部門の業態別・エネルギーキャリア別に按分したため、地域特性を反映する、市町村のエネルギーフローを明らかにした。また、秋田市を対象とした解析では、都市ガスの供給可能エリアでも灯油やLPG等が利用されており、都市ガスに代替することで、家庭部門のCO₂排出量を最大21%削減できることを示した。
- 本研究で推計したエネルギー消費原単位を用いてエネルギー需要分布を分析した結果、集合住宅および単身世帯の割合が多い市内中心部では、従来の手法に比べて、エネルギー需要量は少なくなった。一方、戸建てが多く、高齢者と同居する世帯が多い郊外では、エネルギー需要量は大きくなった。エネルギーフロー及びエネルギー需要分布は、比較可能な統計データや実データがほとんどないため、精度の検証は十分とは言えないが、従来では考慮できなかった特性が反映された結果を得ることができた。
- 秋田県の陸上風力発電の賦存量および電力需要量を推計して、十分なCO₂フリー水素供給ポテンシャルがあることを示した。また、水素のメタネーションに要する炭素量を推計して、地域のバイオマス賦存量と比較することで、CO₂フリーな都市ガスの供給可能性を示した。将来の機器コストを考慮した水素製造コストが100 JPY/Nm³程度となったので、今後は水電解装置だけでなく蓄電池のコスト低減が重要となることが明らかとなった。



非平衡プラズマ（DBD）の繰り返し放電がメタン-空気希薄予混合気の点火特性に与える影響を実験的に検討し、量論条件および燃料希薄条件のメタン-空気予混合気に対する点火が可能であり、形成される初期火炎核が繰り返し放電によって不均質な形状を持つことを示した。



常温・高圧・メタン-空気予混合気の着火特性に対する放電周波数の影響を、ナノ秒パルス繰り返し放電を混合気にO原子を供給するモデルを用いて模擬した0次元反応解析において評価し、低周波数条件における活性化学種の消費に要する時間と高周波数条件における反応経路の変化から、放電周波数に対して着火遅れ時間が極小値を持つことが示された。

【研究の背景・目的】

- 超希薄燃焼の実用化のためには、安定な火炎核の形成が可能な強力な点火源が必要となる。火花点火エンジンで用いられるスパーク放電を利用して強力な点火を行う場合には、高い投入エネルギーによる電極の消耗が問題となる。そのため、低い投入エネルギーで安定な火炎核の形成が可能な点火手法が求められている。その一つに非平衡プラズマを用いた繰り返し放電による点火が挙げられる。
- 本研究では、繰り返し放電によって形成されるプラズマから火炎へのエネルギー移動が火炎核形成に与える影響を明らかにすることを目的とした。

【研究の内容】

- 繰り返し放電によるエネルギー移動が火炎核成長に与える影響を明らかにするために、実験による火炎核成長の様子を観察、および0次元反応解析を用いた繰り返し放電の周波数が着火反応に与える影響に対する考察を加えた。
- 実験では、メタン-空気静止予混合気に対して、誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharges; DBD)を用いた点火を行い、初期火炎の成長を拡大高速度撮影により評価した。0次元反応解析では、繰り返し放電を模擬して放電周波数などの放電のパラメータが着火遅れ時間に与える影響の考察を行った。

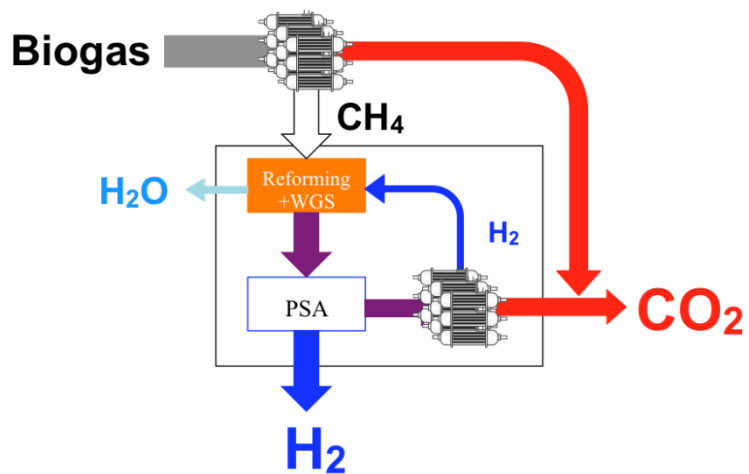
【研究成果・今後の展開】

- 本研究では、初期火炎成長の実験的な観察および0次元反応解析を用いることで繰り返し供給されるエネルギーが火炎核形成に与える影響を明らかにすることを目的とした。実験結果から、量論条件および燃料希薄条件のメタン-空気予混合気に対する点火が可能であることが示され、形成される初期火炎核が繰り返し放電による不均質な形状を持つことが示された。また計算結果からは、放電周波数20 kHzで着火遅れ時間が最も短く、特定の放電周波数で着火遅れ時間が極小値を持つことが明らかになった。
- 今後は、繰り返し放電によるプラズマに対する化学発光の分光および拡大高速度撮影を用いた評価を通して、繰り返し放電によるプラズマが形成する流れ場が火炎核形成に与える影響について研究を進める予定である。

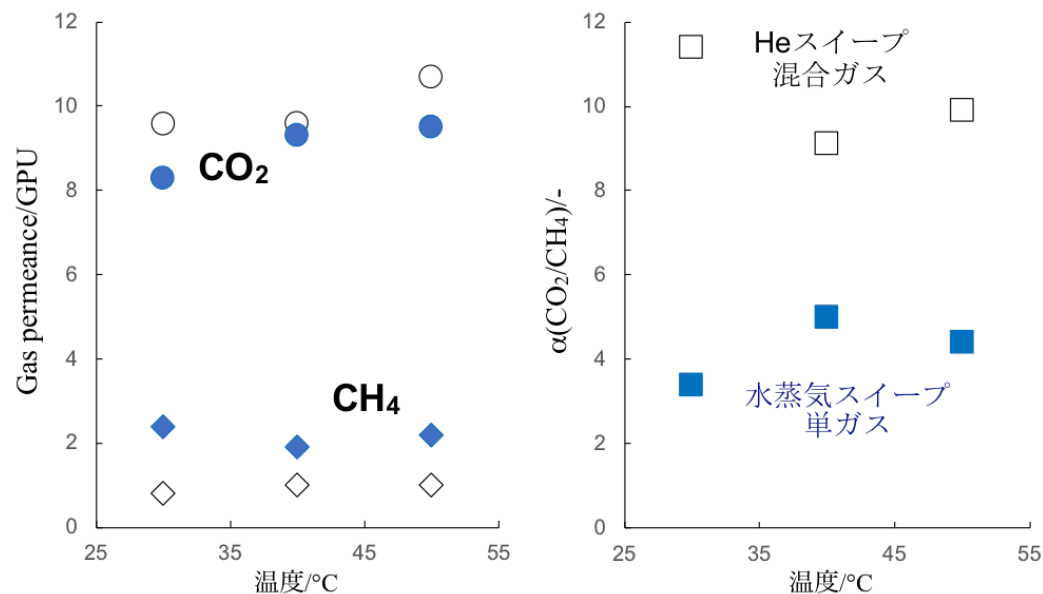
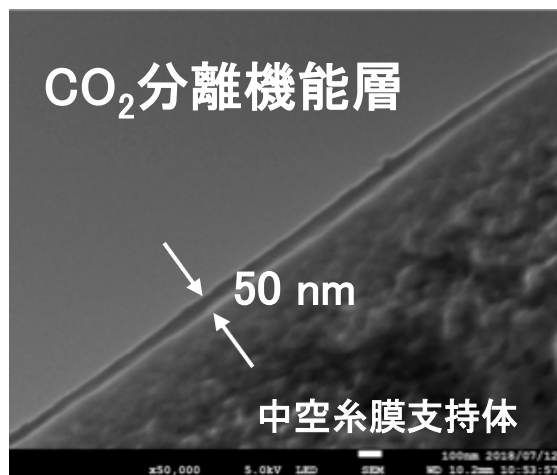
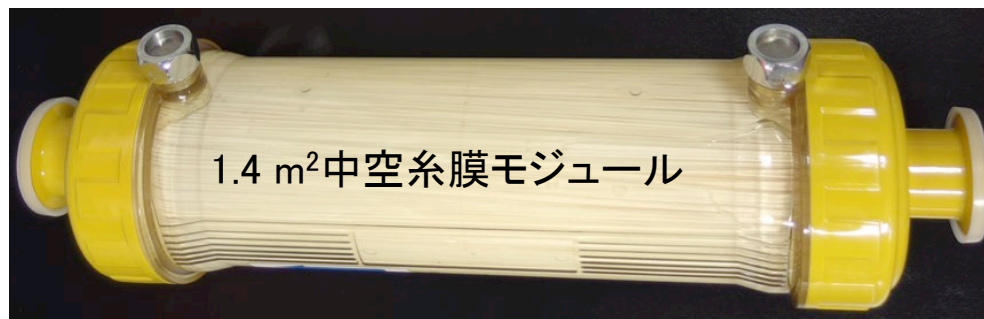
ネガティブカーボンエミッションに向けたCO₂分離膜モジュールの開発とその有効利用

九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 谷口育雄

循環塗布法によるCO₂分離を目的とした中空糸膜モジュールの作成、および実用化を目指した水蒸気スイープによるCO₂分離回収評価



バイオガスからのカーボンフリー水素製造プロセス



実験結果

【研究の背景・目的】

- パリ協定により、今世紀末の気温上昇を1.5℃未満に抑えるためには、2050年以降のCO₂排出を0未満（ネガティブエミッション）にする必要がある。そこで、バイオマスをエネルギー源として発生するCO₂を回収貯留する手法(Bio-Energy with CO₂ Capture and Storage, BECCS)が有望視されており、そのためのCO₂分離回収手段として省エネルギー分離技術である膜分離法が期待されている。
- 本事業では、バイオガスから水素を製造するプロセスのカーボンフリー化を目指したCO₂分離膜モジュールを開発し、実用化のために実操作条件下で良好なCO₂分離性能を発揮するための分離プロセスの構築を検討した

【研究の内容】

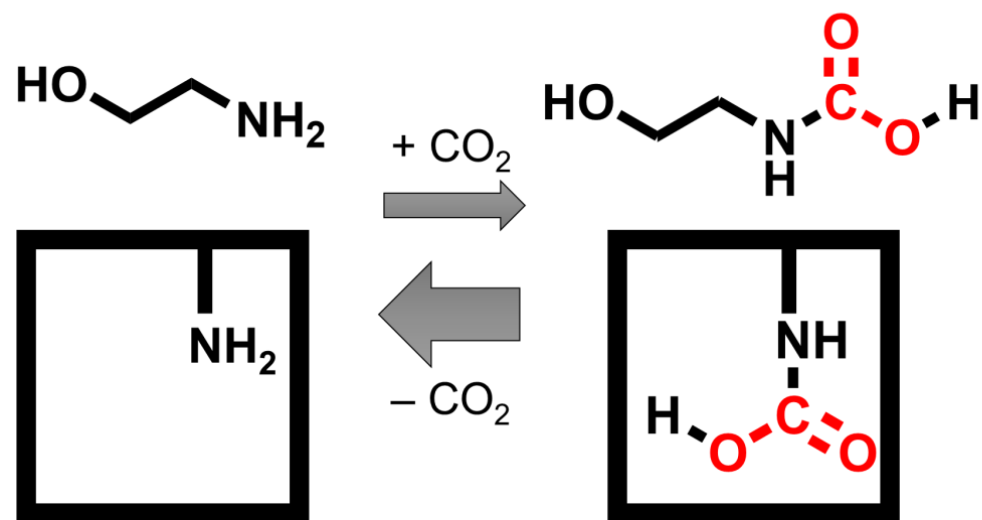
- 本事業の目的であるバイオガスからのカーボンフリー水素製造のためには、バイオガスの膜分離による濃縮（CO₂/CH₄混合ガスからのCO₂分離）が必要である。また、濃縮メタンから水蒸気改質反応および水性ガスシフト反応によって生じる水素はPSAにより精製される。この際、PSAオフガスは相当量の水素を含んでいるため、吸熱反応である改質反応器を高温に保つための燃料ガスとして使用され、結果としてCO₂が排出される。よって、PSAオフガス中のCO₂を分離回収(CO₂/H₂混合ガスからのCO₂分離)出来れば、この水素製造プロセスのカーボンフリー化が達成できる。
- 上述の目的のためには、CO₂をCH₄や水素との混合ガスから選択的に分離できるCO₂分離膜の開発が必須であり、アミンを用いた促進輸送によってCO₂選択分離膜の開発が可能となった。ここで、実用化のためには簡便な手法で膜モジュールを作成する技術の確立が要求される。市販の限外ろ過用中空糸膜モジュールは水処理用に用いられてきたが、循環塗布法により、分離膜材料の水溶液を、中空糸膜内部通じることにより非常に簡単にCO₂分離膜モジュールへとすることができる。本事業では、循環塗布法によって得られた中空糸膜モジュールのCO₂分離性能評価とその耐久性を評価した。
- この分離膜は加湿状態において良好なCO₂分離性能を発揮するため、実用時に如何に分離膜を加湿状態に保持するかが鍵となる。そこで、透過ガスを減圧回収する際、分離膜の乾燥を抑制するために、減圧ポンプと膜モジュール間に水溜を設けた水蒸気スイープによる透過ガスの回収を検討した。

【研究成果・今後の展開】

- 循環塗布法によって、CO₂をCH₄および水素混合ガスから非常に高い分離性能で分離回収することができる中空糸膜モジュールの開発に成功した。このモジュールについて、300時間程度までのガス分離試験において、CO₂透過性や選択性が全く変化しないことが確認できた。
- 混合ガスを用いた分離膜のガス分離性能評価では、透過ガスをHeなどの不活性ガスでスイープしてガスクロマトグラフで定量する手法が一般的に用いられている。この手法で測定したCO₂透過流束は、水蒸気スイープ（単ガス）で測定したCO₂透過流束と同じ値になった。つまり、水蒸気スイープにより、分離膜の減圧による乾燥が抑制され、従来の加湿下と同等の湿潤状態が保持されたことがわかった。また、CH₄の透過流束との比から算出されるCO₂選択性は、従来の混合ガスを用いたスイープ法と比較して小さい値となった。これは、混合ガスを用いた際に、CO₂が分離膜中を透過する場合、アミンと相互作用してカルバメートや炭酸水素イオンとなるため、分離膜の極性が増加する。それによって、非極性のCH₄の膜への溶解性が減少したため、単ガスの評価により得られるCO₂選択性よりその値が高くなったと考えられる。
- 循環塗布法による中空糸膜モジュールの作成方法は非常に簡便であり、スケールアップも容易であることから、準備中の実ガス試験で良好な結果が得られれば、本CO₂分離膜の社会実装が可能となり、カーボンニュートラル社会への早期移行に貢献できると期待できる。

従来材料

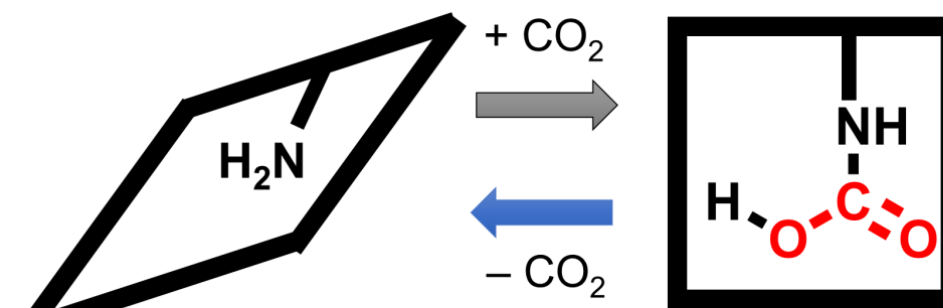
アミノ基修飾二酸化炭素分離材料



- 低濃度条件で高選択性
- ×再生に過度のエネルギーが必要

本研究で開発する材料

柔らかいアミノ基修飾多孔性金属錯体



構造相転移と吸着の同期

- 低濃度条件で高選択性
- 再生の省エネルギー化

* 矢印の太さが必要なエネルギーに対応

【研究の背景・目的】

- 人間活動に伴って排出される二酸化炭素の分離回収は、地球温暖化の観点から喫緊の課題である。日本は2030年までに2013年比で二酸化炭素排出量を26%削減する目標を2015年に掲げた。現在日本において排出量の多い部門はエネルギー転換部門（火力発電所等、直接排出量シェア42%（1位））と産業部門（製鉄所等、直接排出量シェア25%（2位））であるが（出典：温室効果ガスインベントリオフィス）、排出ガス中の二酸化炭素濃度は10～20%程度に過ぎず、そのまま貯留サイトまで圧縮輸送すると莫大なコストがかかるため、二酸化炭素の分離回収技術が必要となる。
- 現在は、アミン水溶液による化学吸収法が主流であるが、液の再生に多くのエネルギー（＝コスト）を要するため、新規分離材料の開発が望まれている。本研究は、構造相転移と吸着が同期した柔らかいアミノ基修飾多孔性金属錯体を分離材料のターゲットとした。
- このような多孔性物質を用いることにより、アミン水溶液と同程度の高選択性を保持しつつアミン水溶液よりも低エネルギーで材の再生が可能となり、分離回収コストを大幅に低減できる。

【研究の内容】

予備検討実験で得られていたアミノ基を有する一次元金属錯体をベースとし、

- （1）単結晶X線構造解析による構造決定
- （2）熱分析測定による錯体の熱安定性評価
- （3）単成分ガス吸着実験（低温および室温付近）による二酸化炭素吸着分離特性評価
- （4）吸着エネルギーと吸着サイトの検討
- （5）種々の誘導体錯体合成

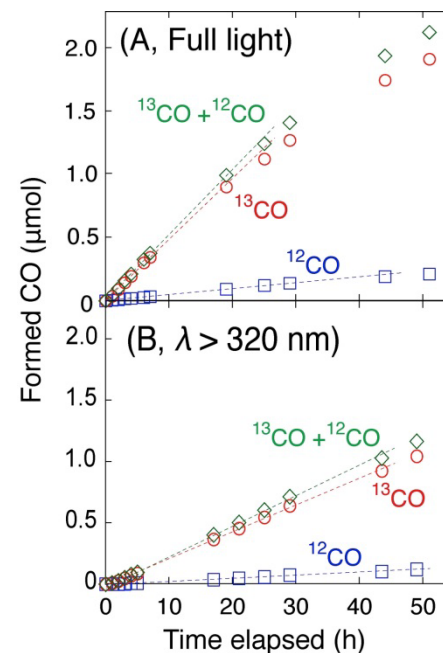
を実施した。

【研究成果・今後の展開】

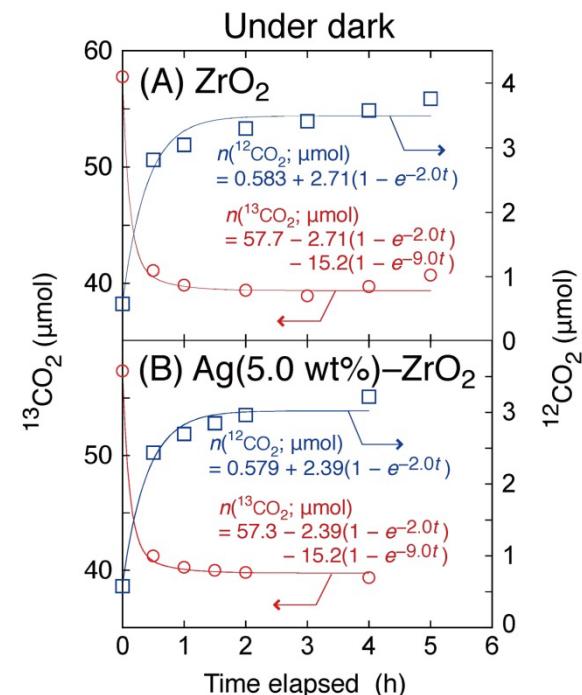
- 当初の設計していたアミノ基を有する金錯体は、低温（195K）では構造相転移同期二酸化炭素吸着特性および高い二酸化炭素選択性を示したが、室温付近では期待していた構造相転移が起こらず二酸化炭素吸着量も低かった。そこで、アミノ基以外の置換基にも探索範囲を広げて錯体合成を網羅的行なった結果、助成期間中に目的である①室温付近・1気圧以下で構造相転移同期二酸化炭素吸着を示し、かつ②二酸化炭素選択性の高い（選択率5以上）錯体を合成することに成功した。今後は、
 - （1）吸着速度
 - （2）混合ガス中における分離能
 - （3）水や不純物ガス（ NO_x 、 SO_x ）に対する安定性などを精査し、分離材料としてのポテンシャルを判断する。
- また、当初の設計指針とは異なる新たな指針が得られたことから、この指針をもとにより高温、より低圧で構造相転移同期二酸化炭素吸着を示す錯体の合成も試みる。

Catalyst	Reactant			Formation rate ($\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)			Ref.
	CO ₂ (MPa)	H ₂ (MPa)	H ₂ O (kPa)	CO	CH ₃ OH	CH ₄	
Pd-TiO ₂ (P25)				<0.08	<0.004	38	1
Pd-TiO ₂ (labmade)	0.12	0.28	0	<0.08	0.034	5.3	4
TiO ₂ (P25)				<0.08	0.027	4.0	1
Pd-TiO ₂ (P25)	0.12			<0.08	0.065	14	2
	0.40	0	2.3	4.1	0.063	19	
TiO ₂ (P25)	0.40			<0.08	<0.004	<0.12	

TiO₂およびPd-TiO₂を用いたCO₂光触媒反応試験結果

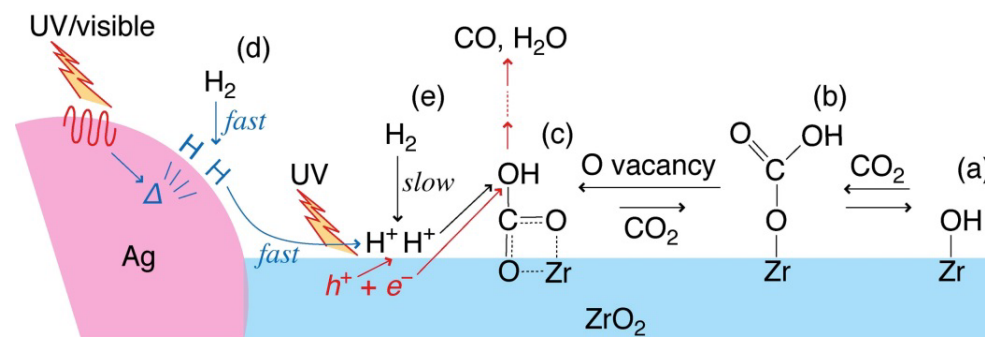


Ag 0.50 wt %-ZrO₂を用いた¹³CO₂ (2.3 kPa) + H₂ (21.7kPa) 光触媒反応試験結果



(A) ZrO₂, (B) Ag 0.50 wt %-ZrO₂を用いた、紫外可視光照射下での¹³CO₂ (0.67 kPa) 交換反応

Ag-ZrO₂を用いたCO₂ + H₂光触媒反応でのCO生成推定機構



【研究の背景・目的】

- 地球に1時間あたり届く太陽光エネルギーは、人類が1年間に消費するエネルギーに等しい。したがって、光エネルギーを高効率で電力や化学エネルギーに変換することができれば、再生可能エネルギーの大部分をまかなうことができる。こうした光利用技術の中で、最も魅力的なオプションのひとつがCO₂光燃料化で、化石燃料の不可逆的消費と比べて、持続可能なcarbon neutralサイクルを形成することができる。
- 本研究では、既設の都市ガス用インフラへの供給を想定して、CO₂からメタンの光生成を目指した。

【研究の内容・成果】

- 酸化チタンにパラジウムナノ粒子を複合させ、4気圧のCO₂とH₂混合ガス雰囲気紫外可視光を照射したところ、38 μmol/h/g_{cat}の反応速度でメタンが生成した（左上図、*Journal of Catalysis* 2017, 345, 39-52）。この光触媒の都市ガスインフラへの適用を想定して酸化チタンを塩化チタンから含炭素化合物を使用せずに合成し、Pd-TiO₂を調製した。すると同様の4気圧での光反応試験でメタン生成は5.3 μmol/h/g_{cat}と14%の反応速度まで減少した。この結果は、メタン生成が必ずしも全てCO₂由来とはいえないことを示す（左上図、*Frontier in Chemistry* 2018, 6, Article 408）。
- この問題は本研究室だけの技術的な問題であればよいが、関連文献を調べたところCO₂光燃料化が実現可能な技術かどうかの根幹に関わる問題と捉えた（*Coordination Chemistry Reviews* 2013, 257, 171-186）。
- そこで、同位体標識した¹³CO₂を用い、光反応試験で¹³C還元生成物を生ずる光触媒を探索したところ、2電子還元¹³COであるが、酸化ジルコニウムに銀ナノ粒子を複合させた触媒が有効だった（中上図、*Journal of the American Chemistry Society* 2019, 141, 6292-6301）。基礎的な内容ではあるが、本研究においてはガス分離した質量スペクトル (*m/e*) あるいは同位体標識した生成物の質量クロマトグラムを光反応試験のある一瞬に捉えるのではなく、質量クロマトグラムの経時変化を追跡している点で新しい。
- ¹³CO₂から¹³COを光生成する変換経路について、¹³CO₂と表面種との交換反応（右上図）やその場FTIR・その場EXAFSにより、¹³CO₂がまずZrO₂表面の物理吸着サイトに吸着後、～2 hでZrO₂表面の酸素欠陥によるCO₂化学吸着との交換平衡に達した。各過程の正逆反応速度定数を算出し、さらにAg NPが428 nmの可視光により局在表面プラズモン共鳴を起こし、脱励起で生じた熱により392 Kに達することで還元剤H₂を高速に活性化して、AgからスピルオーバーしたプロトンがCO₂化学吸着サイトにまで到達し、¹³CO生成に至ることを解明した（上反応機構図）。

【今後の展開】

- ¹³CO₂を水を還元剤として光¹³CO生成も実証しており、Ag-ZrO₂の他、Au-ZrO₂も光触媒として有効だった。¹³CH₄生成はニッケルを添加した半導体で、質量クロマトグラムの経時変化データとして得られており、研究を進めている。