

# 「二酸化炭素原料化基幹化学品 製造プロセス技術開発」

## 事業原簿【公開】

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 環境部
-----	--------------------------------

## －目次－

・概要	Ａ－ 1
・用語集	用語集－ 1
I. 事業の位置付け・必要性について	
I.1 NEDOの関与の必要性・制度への適合性	
I.1.1 NEDOが関与することの意義	I－ 1
I.1.2 実施の効果(費用対効果)	I－ 6
I.2 事業の背景・目的・位置付け	I－ 6
II. 研究開発マネジメントについて	
II.1 事業の目標	II－ 1
II.2 事業の計画内容	II－ 4
II.2.1 研究開発の内容	II－ 4
II.2.2 研究開発の実施体制	II－ 7
II.2.3 研究開発の運営管理	II－ 9
II.2.4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性	II－10
II.3 情勢変化への対応	II－11
II.4 評価に関する事項	II－11
III. 研究開発成果について	
III.1 事業全体の成果	
III.1.1 事業全体の成果の概要	III.1－ 1
III.1.2 中間目標達成状況	III.1－ 2
III.1.3 成果の意義	III.1－ 3
III.1.4 知的財産の取得	III.1－ 4
III.1.5 成果の普及	III.1－ 4
III.1.6 最終目標達成の可能性	III.1－ 4
III.1.7 成果物	III.1－ 5
III.2 研究開発項目毎の成果	
III.2.1 ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）	
III.2.1.1 光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発	III.2.1.1－ 1
III.2.1.2 水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発	III.2.1.2－ 1
III.2.2 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹 化学品への変換触媒）	III.2.2－ 1
IV. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて	IV－ 1
(添付資料)	
① プロジェクト基本計画	
1. 経済産業省 H24.10	添付資料①－1
2. NEDO H26.2	添付資料①－2
② 技術戦略マップ（分野別技術ロードマップ） H22.6	添付資料②

- ③ 事前評価関連資料
  - 1. 経済産業省 事前評価資料 H23.7 ……添付資料③-1
  - 2. 経済産業省 パブリックコメント結果 H24.5 ……添付資料③-2
  - 3. NEDO プロジェクト概要 H26.1 ……添付資料③-3
  - 4. NEDO 事前評価書 H26.1 ……添付資料③-4
  - 5. NEDO POST 結果 H26.2 ……添付資料③-5
  
- ④ 論文、学会発表、特許等のリスト ……添付資料④

概要

最終更新日 2014年 8月 8日

プログラム（又は施策）名	—		
プロジェクト名	二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発	プロジェクト番号	P14002
担当推進部/担当者	<p>担当推進部 2012.10-2014.03 経済産業省 製造産業局 化学課機能性化学品室 2014.04-現在 環境部 環境化学グループ</p> <p>経済産業省 担当者氏名 課長補佐（技術担当）松田 正樹 2012.10-2013.03 課長補佐（技術担当）五嶋 俊一 2013.04-2014.03</p> <p>技術係長 山田 智也 2012.10-2013.05 技術企画・調査係長 岡野 泰久 2013.06-2014.03</p> <p>環境部 担当者氏名 主任研究員 山野 慎司 2014.04-現在 主査 土屋 裕子 2014.04-現在 主査 並木 泰樹 2014.04-現在 主査 池田 洋子 2014.06-現在</p>		
0. 事業の概要	<p>日本の化学産業は高い国際競争力を誇る製品を多数生み出しているが、その一方で、主要な原料として化石資源のナフサを大量に消費しており、価格及び供給安定性の面で課題を有する。また、化石資源を原料にしていることで、二酸化炭素排出量は日本の製造業の約 16%と大きな割合を占めている。</p> <p>本事業は、従来のナフサに代えて、水と二酸化炭素を原料に再生可能エネルギーである太陽エネルギーを利用して基幹化学品を製造するための基盤技術を開発するものであり、次の 3 つの研究開発を実施する。</p> <p>研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」 ①-a：光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発（略称：光触媒） ①-b：水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発（略称：分離膜） 研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」（略称：合成触媒）</p> <p>光触媒開発（①-a）においては、目標とする効率を植物の 30 倍に当たる 10%に設定し、世界最高効率を目指すとともに、光触媒のモジュール化を実施する予定である。分離膜開発（①-b）においても、これまで世界で実用化されていない水素と酸素の分離を爆発の危険が無い安全な状態で行う必要があり、分離膜そのものとモジュールを開発する。さらに、合成触媒（②）においては、これまでに実用化されていない低級オレフィン（炭素数 2-4 のオレフィン）の合成を高効率で実施する触媒とそのプロセス開発を実施する。</p>		
1. 事業の位置付け・必要性について	<p>本事業については、平成 23 年 7 月 29 日の総合科学技術会議における「科学技術に関する基本政策について」に関する意見具申において、グリーンイノベーションの推進における重要課題達成のための施策の推進として、本事業を含む「革新的触媒技術に関する研究開発を推進する」こととしている。また、第 112 回内閣府総合科学技術会議（平成 25 年 6 月 6 日）で策定された「科学技術イノベーション総合戦略」において、クリーンで経済的なエネルギーシステムの実現のために重点的に取り組むべき技術開発（二酸化炭素等多様な原料から効率的にエネルギー・化学品の生産を図る革新的触媒技術）として、位置付けられている。さらに本事業は、第 114 回内閣府総合科学技術会議（平成 25 年 9 月 13 日）で策定された「環境エネルギー技術革新計画（改定案）」において、環境・エネルギー制約の解決と経済成長に必要な推進すべき革新的技術の一つとして、新たに追加されたところである。</p> <p>また、経済産業省のグリーン・サステイナブルケミストリー分野の技術マップ 2010 において、研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」については「高効率水素製造」として、研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」については、「非枯渇性資源の化学品・材料化（化学品原料の転換・多様化）」として重要テーマに位置付けられている。</p> <p>上述の通り本事業は政策に合致しており、実施する内容は、従来のナフサに代えて、水と二酸化炭素を原料として基幹化学品を製造するための基盤技術を開発するものであり、求められる研究開発の難易度は非常に高い。また、光触媒や分離膜は基礎的な材料開発から実用化を念頭に置いたモジュール化検討の実施といった広範囲に亘る技術開発が必要なことから、産官学の知見を結集して研究開発を実施する必要があるとあり、民間活動のみでは達成できないと考えられる。また、本事業は、日本の基幹化学品の製造原料である化石資源の代替として二酸化炭素を原料とするため、輸入に依</p>		



存している化学原料の転換に貢献できると同時に、国家的課題である二酸化炭素排出量の削減にも貢献可能であるため、社会的必要性は大きいと言える。基幹化学品やその誘導品といった石油化学製品は、プラスチック、繊維、ゴムといった工業の原料となり、これらを部材として様々な製品が製造されている。従って、本事業で開発するソーラー水素と二酸化炭素を原料とした革新的な基幹化学品製造プロセス基盤技術は、化学産業のみならず日本の全産業に波及するものであると同時に、国際的にみて日本の化学産業の競争力強化に貢献可能である。さらに、本事業は、産官学の知見を結集して10年間という長期にわたって基盤技術から実用化を念頭に置いた技術開発までを実施することから、開発リスクが高いだけでなく投資規模も大きくなる。このように、本事業は技術的な内容を含むプロジェクトマネジメントの難易度が極めて高く、効率的に事業を実施するためには、NEDOの技術的な知見とプロジェクトマネジメントの経験が必須である。以上より、本事業は、NEDOが持つこれまでの知見、実績を活かして推進すべきものと考えられる。

II. 研究開発マネジメントについて

事業の目標

本事業では、高効率の光触媒を用いて太陽エネルギーにより水から水素（ソーラー水素）を製造し、高効率分離膜により生成する水素を分離・生成して、更にソーラー水素と二酸化炭素を原料として高効率合成触媒を用いてプラスチック原料等の基幹化学品を製造する一連のプロセスを想定し、その触媒及び分離膜、反応プロセス等を研究開発する。これらの開発により、二酸化炭素排出量の削減や化石資源に依存しない原料による基幹化学品の製造に大きく貢献する。

本事業の実施内容は大きく2つの研究開発項目に分けられ、以下の3つの研究開発を実施する。

研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」[開発期間10年間]

①-a：光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発

①-b：水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発

研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」[開発期間5年間]

本事業において、実施期間が10年である研究開発項目①では、平成26年度（事業開始から通算して3年目）、28年度（同5年目）、31年度（同8年目）にそれぞれ中間目標を設定し、中間評価を実施する。また、実施期間が5年の研究開発項目②では、平成26年度（同3年目）に中間評価を実施する。

本事業における最終目標及び中間目標は以下のとおりである。

研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」

【最終目標（平成33年度末）】

（光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成する。

- ・小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

（分離膜）・水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

【中間目標（平成26年度末）】

（光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）1%を達成する。

- ・光触媒等のエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を行う。

（分離膜）・水素と窒素系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、水素・酸素分離膜候補を抽出する。

【中間目標（平成28年度末）】

（光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率3%を達成する。

- ・光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。

（分離膜）・水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分離できるモジュールの仕様を明確にする。

【中間目標（平成31年度末）】

（光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率7%を達成する。

- ・小型バッチ式でエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュールを設計する。

（分離膜）・モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。

	<p>研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」</p> <p>【最終目標（平成 28 年度末）】</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として 80%（ラボレベル）を達成する。</li> <li>小型パイロット規模でのプロセスを確立する。</li> </ul> <p>【中間目標（平成 26 年度末）】</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として 70%（ラボレベル）を達成する。</li> <li>プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、小型パイロットの仕様を確定する。</li> </ul>
--	--

主な実施事項		H24fy	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	H30fy	H31fy	H32fy	H33fy	H34fy	
事業の計画内容	研究開発項目① ソーラー水素等製造プロセス技術開発(革新的光触媒)	←		▼ 中間評価		▼ 中間評価				▼ 中間評価		→	▼ 事後評価
	研究開発項目② 二酸化炭素資源化プロセス技術開発(プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒)	←		▼ 中間評価			→						
開発予算 (会計・勘定別に 事業費の実績額 を記載) (単位：百万円)	会計・勘定	H24fy	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	H30fy	H31fy	H32fy	H33fy	合計	
	一般会計	1,450	1,450										
	特別会計（需給）			1,450									
	加速予算 (成果普及費を含む)												
	総予算額	1,450	1,450	1,450	(1450)	(1450)	(1450)	(1450)	(1450)	(1450)	(1450)	(14,500)	
開発体制	経産省担当原課	製造産業局化学課											
	プロジェクトリーダー	三菱化学株式会社 執行役員・フェロー 瀬戸山 亨											
	委託先（*委託先が 管理法人の場合は 参加企業数および 参加企業名も記載）	委託先 人工光合成化学プロセス技術研究組合（参画：6社+1団体） ・参画企業 H24.10-現在 三菱化学(株)、三井化学(株)、国際石油開発帝石(株)、（一財） ファインセラミックスセンター、富士フイルム(株)、 住友化学(株)（住友化学(株)はH25.4から本事業を開始） H25.06-現在 TOTO(株) ・共同実施先 H24.11-現在 京都大学、東京工業大学、東京大学、東京理科大学、 名古屋工業大学、山口大学 H25.04-現在 産業技術総合研究所、信州大学、富山大学、明治大学											
情勢変化への対応	平成 26 年度に本事業を経済産業省直執行から NEDO に移管した。それに伴い、実用化を見据えた研究開発の取り組みを強化するために、アカデミアから企業の研究員にプロジェクトリーダーを承継した。												
評価に関する事項	事前評価	—											

III. 研究開発成果について	<p>本事業で研究開発を進める3つの研究開発項目について、現時点では以下の成果を得た。</p> <p>研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」</p> <p>①-a：光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発  複数の光触媒材料及び助触媒材料について検討を行い、各材料系において、組成制御と高品質化を目標に開発を進めた。光触媒では波長 600-700 nm に吸収端を持つ材料系において、主に合成方法、表面処理について検討・最適化を行った。助触媒材料系では、固体系および錯体系の2種類について、材料探索や性能向上と光触媒・助触媒との良質界面形成の検討を行い、変換効率向上に貢献する系を見出した。また、水素発生用光触媒シートと酸素発生用光触媒シートを組み合わせたパラレルセルを作成し、中間目標である太陽エネルギー変換効率 1% を達成した。</p> <p>①-b：水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発  水素と窒素系で高い透過係数を持つゼオライト、シリカ、炭素の3種類の膜材料を用いた分離膜を開発し、単独使用、または組み合わせ使用の双方を考慮して水素・酸素分離材料候補を抽出した。また、分離膜モジュールの検討では、「爆発範囲外方式」と「着火非拡大方式」の2方式を並行して検討し、最適構造モジュール設計のための課題の抽出を行った。</p> <p>研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」</p> <p>低級オレフィンを選択的に製造するために新たな触媒の開発とプロセス検討を行った。その結果、検討した3種類のプロセスのうち、メタノール合成/MTO (Methanol to Olefins) 触媒プロセス、FT (Fischer-Tropsch) /クラッキング触媒プロセスについて、中間目標であるオレフィンへの水素又は炭素導入率 70% (ラボレベル) を達成できる目処が立った。また、ベンチスケールテスト等により小型パイロット装置の設計に必要なデータを取得した。</p>	
	投稿論文	「査読付き」3件
	特許	「出願済」19件、「登録」0件、「実施」0件（うち国際出願4件）
	その他の外部発表（プレス発表等）	23件
IV. 実用化の見通しについて	<p>本事業では、研究開発で確立した「高効率なソーラー水素製造用光触媒」、「水素/酸素分離膜」、「オレフィン合成触媒」の3つの基盤技術を用いて、新規化学プロセスにおける実証レベルの技術を確認することを実用化と定義し、開発を進めている。</p> <p>平成 28 年度に研究開発が完了する「オレフィン合成触媒」技術は、まず化石資源からの水素と二酸化炭素を用いたオレフィン製造実証の検討を先行して実施し、二酸化炭素からのオレフィン製造の実用化を図る。また、「高効率なソーラー水素製造用光触媒」、「水素/酸素分離膜」は、プロジェクト完了後にベンチプラント検討や触媒量産技術の検討等の実証プロジェクトを引き続き進めると共に、併せて低コスト化や段階的なスケールアップ検討を進める。</p> <p>ソーラー水素の製造が可能となった時点で、二酸化炭素からのオレフィン製造とあわせて、ソーラー水素と二酸化炭素を用いたオレフィン製造の実用化を図る。</p>	
V. 基本計画に関する事項	作成時期	H26年2月制定
	変更履歴	なし

# I. 事業の位置付け・必要性について

## I.1 NEDO の関与の必要性・制度への適合性

### I.1.1 NEDO が関与することの意義

#### 1) 事業概要と NEDO が関与する意義

日本の化学産業は、基幹化学品から機能性化学品まで様々な高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している。その一方で、日本の化学産業は、主要な化石資源原料としてナフサを大量に消費しており、価格及び供給安定性の面で課題を有する。また、ナフサ等の化石資源を原料にしていることで、日本の製造業における二酸化炭素排出量においても、約16%と大きな割合を占めている。

地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造における革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務になっている。将来的に化石資源の供給リスクを克服し、かつ、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、太陽エネルギー等の再生可能エネルギーを活用し、化石資源に頼らない水素の製造技術や二酸化炭素を炭素源とする化学品の製造技術が必要である。本事業はこれら技術の確立を目指すものであり、我が国の化学産業の将来の成長の糧となるイノベーションを創出する未来開拓研究プロジェクトの一つである。

本事業は、図 I.1.1-1 に示すように、従来のナフサに代えて水と二酸化炭素を原料として再生可能エネルギーである太陽エネルギーを利用して基幹化学品を製造するための基盤技術を開発するものであり、次の三つの研究開発を実施する。

研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」

- ・①-a 太陽エネルギーを利用して水を分解する光触媒開発（略称：光触媒）
  - ・①-b 生成した水素と酸素を安全かつ高効率で分離する分離膜開発（略称：分離膜）
- 研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」

- ・水素と二酸化炭素から炭素数 2-4 のオレフィン（低級オレフィン）を製造する合成触媒の開発（略称：合成触媒）

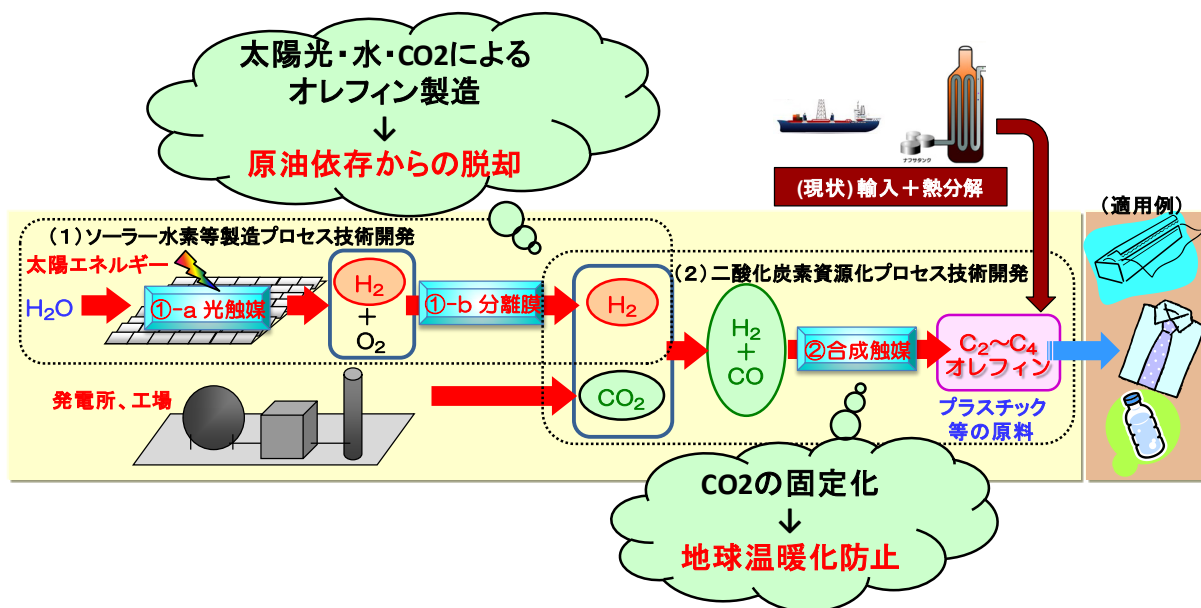


図 I.1.1-1 本事業の目的と実施内容

光触媒開発においては、目標とする効率を植物の 30 倍に当たる 10%に設定し、世界最高効率を目指すとともに、光触媒のモジュール化まで実施する予定である。分離膜開発においても、今まで世界で実用化されていない水素と酸素の分離を爆発の危険が無い安全な状態で実施する必要がある、分離膜そのものとモジュール化までを含めて開発する。さらに、今までに事業化されていない低級オレフィンの合成を高効率で実施する触媒とそのプロセス開発まで実施する。

上記のように、本事業が実施する内容は、従来のナフサに代えて水と二酸化炭素を原料として基幹化学品を製造するための基盤技術を開発するものであり、求められる研究開発の難易度は非常に高い。また、光触媒や分離膜は基礎的な材料開発から実用化を念頭に置いたモジュール化検討の実施といった広範囲に亘る技術開発が必要なことから、産官学の知見を結集して研究開発を実施する必要がある、民間活動のみでは達成できないと考えられる。また、本事業は、日本の基幹化学品の製造原料として化石資源の代替として二酸化炭素を原料とするため、輸入に依存している化学原料の転換に貢献できると同時に、国家的課題である二酸化炭素排出量の削減にも貢献可能であるため、社会的必要性は大きいと言える。基幹化学品やその誘導品といった石油化学製品は、プラスチック、繊維、ゴムといった工業の原料となり、これらを部材として様々な製品が製造されている。従って、本事業で開発するソーラー水素と二酸化炭素を原料とした革新的な基幹化学品製造プロセス基盤技術は、化学産業のみならず日本の全産業に波及するものであると同時に、国際的にみて日本の化学産業の競争力強化に貢献可能である。さらに、本事業は、産官学の知見を結集して 10 年間という長期にわたって基盤技術から実用化を念頭に置いた技術開発までを実施することから、開発リスクが高いだけでなく投資規模も大きくなる。このように、本事業は技術的な内容を含むプロジェクトマネジメントの難易度が極めて高く、効率的に事業を実施するためには、NEDO の技術的な知見とプロジェクトマネジメントの経験が必須である。以上より、本事業は、NEDO が持つこれまでの知識、実績を活かして推進すべきものと考えられる。

## 2) 本事業に関連する経済産業政策

本事業については、平成 23 年 7 月 29 日の第 98 回内閣府総合科学技術会議における「科学技術に関する基本政策について」に関する意見具申において、グリーンイノベーションの推進における重要課題達成のための施策の推進として、本事業を含む「革新的触媒技術に関する研究開発を推進する」こととしている。また、第 112 回内閣府総合科学技術会議（平成 25 年 6 月 6 日）で策定された「科学技術イノベーション総合戦略」において、クリーンで経済的なエネルギーシステムの実現のために重点的に取り組むべき技術開発（二酸化炭素等多様な原料から効率的にエネルギー・化学品の生産を図る革新的触媒技術）として、位置付けられている。（図 I.1.1-2 参照）さらに本事業は、第 114 回内閣府総合科学技術会議（平成 25 年 9 月 13 日）で策定された「環境エネルギー技術革新計画（改定案）」において、環境・エネルギー制約の解決と経済成長に必要な推進すべき革新的技術の一つとして、新たに追加されたところである。（図 I.1.1-3 参照）

また経済産業省のグリーン・サステイナブルケミストリー分野の技術マップ 2010 にお

いて、研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」については「高効率水素製造」として、研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」については、「非枯渇性資源の化学品・材料化（化学品原料の転換・多様化）」として重要テーマに位置付けられている。技術戦略マップの該当部分については、別添資料とする。

### (3)エネルギー源・資源の多様化

**【社会像】** エネルギー自給率の向上とエネルギーセキュリティが確保された社会

**【目標】** エネルギー源の多様化実現への貢献

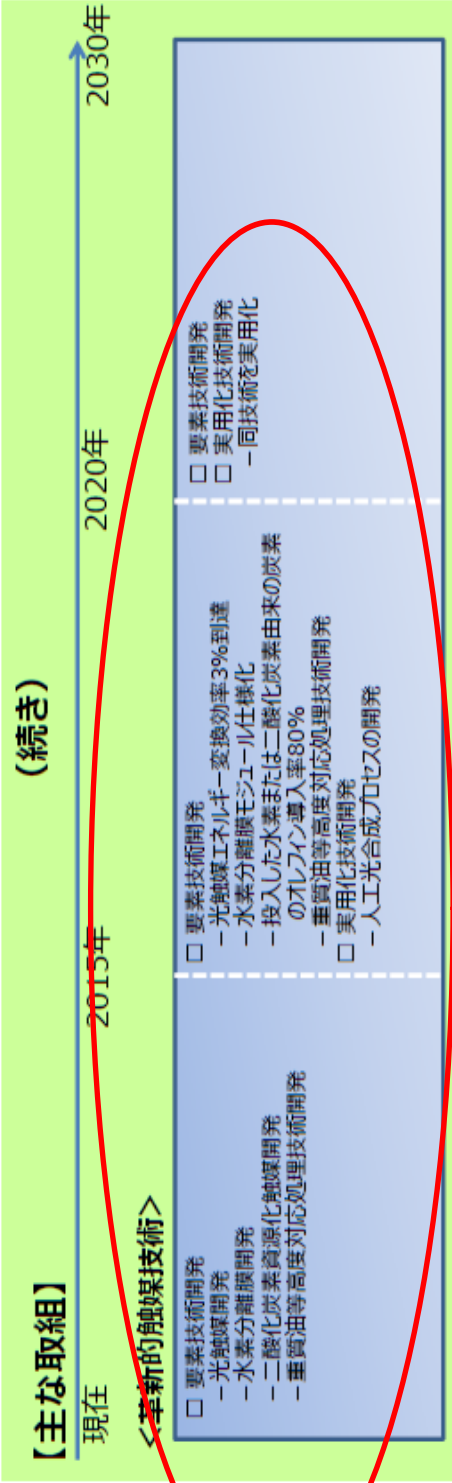
- ・メタンハイドレートについては、平成30年度を目標に、商業化の実現に向けた技術の整備を行う。その際、平成30年代後半に、企業が主導する商業化のためのプロジェクトが開始されるよう、国際情勢をにらみつつ、技術開発を進める。
- ・次世代海洋資源開発技術の確立
- ・革新的触媒技術により石油利用量を削減

**【社会実装に向けた取組】**

- 海底環境の影響評価実施
- 海洋資源開発を支える環境整備（活動拠点整備、海洋権益の保全等）

**中間段階において達成しておくべき姿（2020年頃）**

- メタンハイドレート
  - 2018年度を目標に商業化の実現に向けた技術を整備
- 革新的触媒技術
  - 要素技術の確立

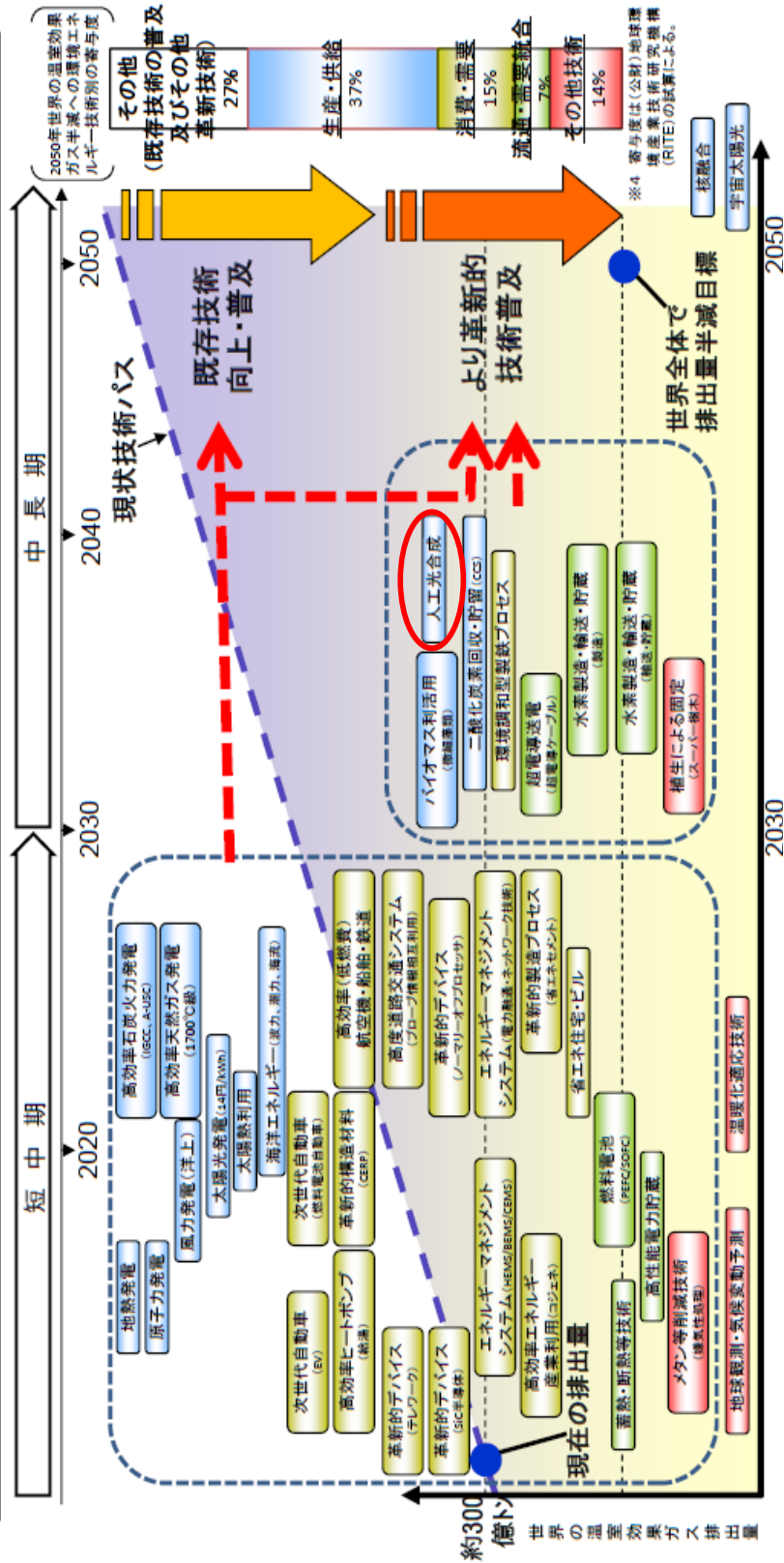


出典：科学技術イノベーション総合戦略（平成25年6月6日）工程表

図 I.1.1-2 科学技術イノベーション総合戦略工程表における位置付け

## 我が国の環境エネルギー技術の世界への貢献

我が国は、優れた環境エネルギー技術を、短中期、中長期と切れ目なく開発を進め、世界に普及することにより、2050年までに世界全体で温室効果ガスを半減する目標達成に貢献する。既存技術の向上・普及だけでは限界があることから、中長期的により革新的な技術開発を推進する必要がある。



出典：総合科学技術会議「環境エネルギー技術革新計画(改定案)」(平成25年9月13日)

図 I.1.1-3 環境エネルギー技術革新計画(改定案)における位置付け



## I.1.2 実施の効果（費用対効果）

### 1) 事業費

事業費の推移を表 I.1.2-1 に示す。

表 I.1.2-1 事業費の推移

(単位：百万円)

	H24 年度*1	H25 年度*1	H26 年度	H24-26 年度 総額	10 年間の 総額(予定)
当初予算	1,450	1,450	1,450	4,350	14,500
加速予算	—	—	—	—	
繰越	—	—	—	—	
実績	1,400	1,438	(1,450) *2	(4,288) *2	

\*1：経済産業省の直執行

\*2：カッコ表示は見込み額

### 2) 効果

本事業を完遂することにより、二酸化炭素排出量の削減と化石資源に依存しない原料による基幹化学品の製造に大きく貢献する。

また、水と二酸化炭素と太陽エネルギーを用いて基幹化学品である低級オレフィンを製造する際の消費エネルギーは、現行の原油を輸入し石油精製して製造したナフサの熱分解するプロセスと比較して、約 9%に当たるオレフィン製造量当たり 560kcal/kg-オレフィン低減することが可能であると想定されており、日本の化学産業の省エネルギーに大きく寄与する。さらに、本事業成果を日本のオレフィン生産量の 2 割となる 250 万トン/年に適用したとすれば、省エネルギー量の原油換算として年間 15.1 万 kL の削減に相当し、省エネルギーと二酸化炭素の原料化により二酸化炭素排出量が約 800 万トン/年削減できる。この二酸化炭素削減量は 2012 年の化学産業における二酸化炭素排出量の 16%に相当する。

## I.2 事業の背景・目的・位置付け

日本の化学産業は出荷額約 40 兆円、従業員数約 88 万人を擁する我が国の一大産業であり、図 I.2-1 に示すように、基幹化学品から機能性化学品まで様々な高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している。日本におけるこれらの化学品の原料は、図 I.2-2 に示すように、ほぼ全量を輸入に頼る原油を精製したナフサや輸入ナフサであり、米国や欧州などナフサ以外の原料を持つ国と比べて、その比率は突出して高い。また、その価格は図 I.2-3 に示すように大きく変動しており、加えて原油は中東等の特定地域に限定されることから安定供給の面でも課題がある。さらに、ナフサ等の化石資源を原料にしていることで、図 I.2-4 に示すように、二酸化炭素排出量においても日本の製造業分野の約 16%と大きな割合を占めており、その値は約 5,000 万トンである。

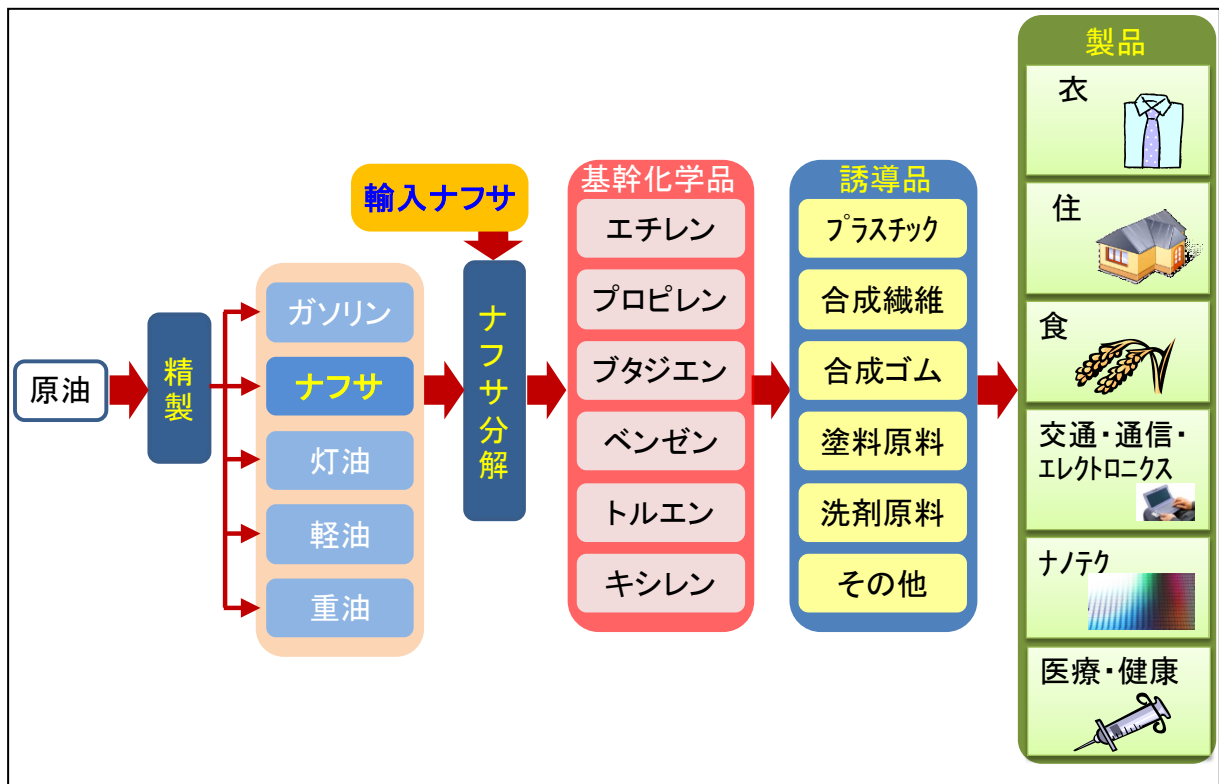


図 I.2-1 日本の化学産業が製造する化学品

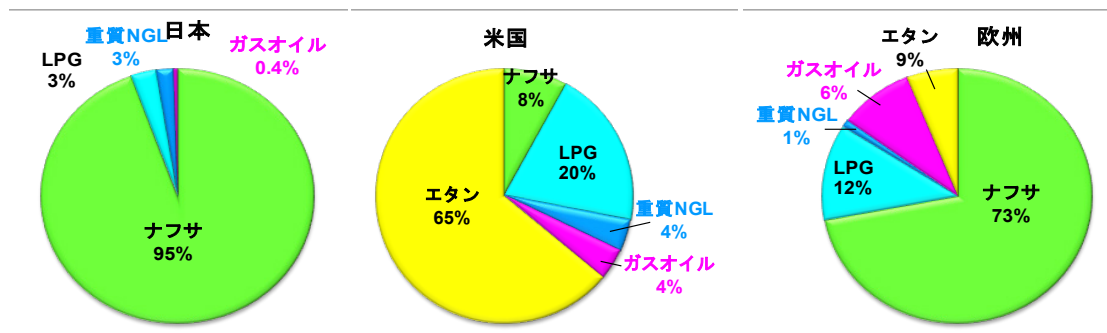


図 I.2-2 主要国におけるエチレン原料

(経済産業省、石油業界、石油化学工業会ホームページのデータを基に NEDO が作成)

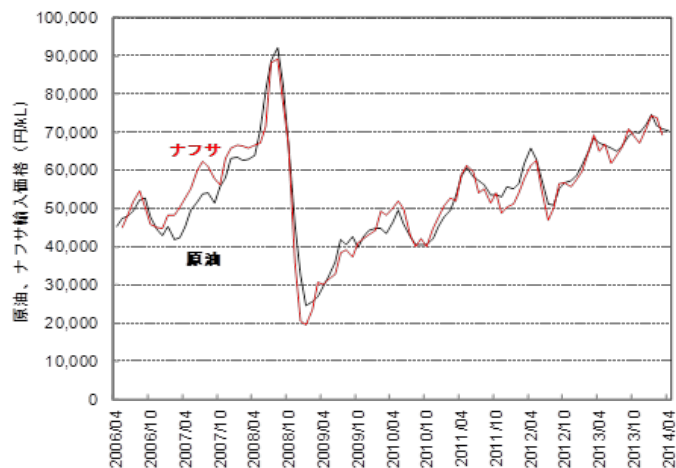


図 I.2-3 原油、ナフサの輸入価格推移 (財務省貿易統計を基に NEDO が構成)

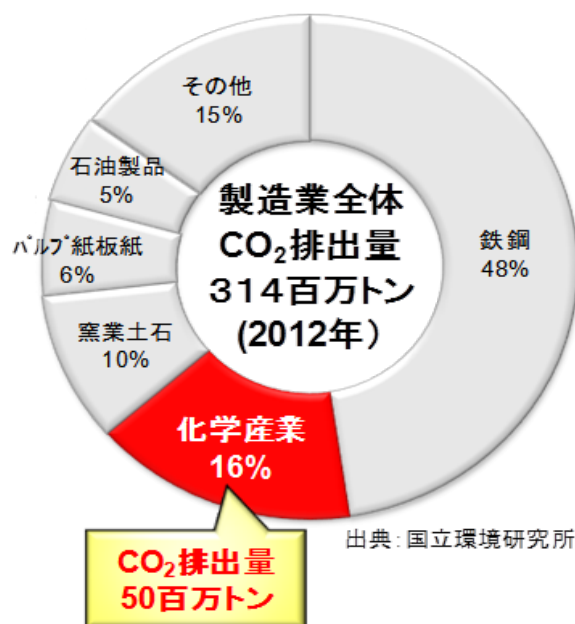


図 I.2-4 日本の製造業における二酸化炭素排出量（2012年）

地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造における革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務になっている。将来的に化石資源の供給リスクを克服し、かつ、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、太陽エネルギー等の再生可能エネルギーを活用し、化石資源に頼らない化学品の製造技術が必要であるが、本事業はこれら技術の確立を目指すものであり、我が国化学産業の将来の成長の糧となるイノベーションを創出する未来開拓研究プロジェクトの一つとして実施されているものである。

人工光合成は、太陽光の光エネルギーを光触媒等によって化学エネルギーに変換するプロセスと、更に化学エネルギーを有機物等の貯蔵物質に変換するプロセスの二つから成る。化学エネルギー変換プロセスでは、我が国において世界に先駆けて 1969 年に酸化チタン電極への紫外線照射で水が水素と酸素に分解されるという“本多-藤嶋効果”が見出されて以降、光エネルギーから化学エネルギーへの変換効率の向上を目指した光触媒材料の研究開発が実施されている。また、人工光合成の貯蔵物質変換プロセスとしては、近年、光エネルギーから変換された化学エネルギーの媒体である水素イオンや電子等を用いて二酸化炭素を還元し、ギ酸、メタン、メタノール等の有機物の高効率な合成を目指した研究が実施されている。

海外においても、長期的視野に立って、人工光合成プロセスの実用化により化石資源からの脱却を目指した研究開発が進められている。米国では、同国エネルギー省の「エネルギー・イノベーション・ハブ」プログラムの下、人工光合成ジョイントセンター（JCAP）が設立され、太陽エネルギーを化学燃料に変換する技術の商用化を目指した研究開発が開始されている。欧州においても、欧州委員会における FP7（Seventh Framework Programme）中の複数プロジェクトにおいて、光触媒素材等に関する要素技術開発が行われている。

人工光合成プロセスに関する技術開発は、世界的に見てもまだ要素技術の基礎研究の段

階であり、実用化の際に最も重要となる光触媒の太陽エネルギー変換効率については、現段階において植物の効率（0.2-0.3%）と同程度である（図 I.2-5 参照）。本事業は、平成 24 年度の開始当初に植物と同等の 0.2-0.3%であった光触媒の太陽エネルギー変換効率を段階的に上昇させ、10 年後となる平成 33 年度の事業終了時点において、植物の約 30 倍となる 10%にすることを目標の一つとする。この変換効率 10%で水素を発生させるという目標値は、水素製造における従来技術と比較した際に本技術が競争力を持てるべく設定した値であり、詳細は「Ⅲ.研究開発成果について」で後述するが、同様にソーラー水素発生を目指す海外の他プロジェクト（例として米国の JCAP、欧州の FP7 等が想定される）と比較しても遜色がなく、十分に高いと言える。なお中間評価を実施する平成 26 年度 8 月の段階において、事業開始 3 年目の中間目標である変換効率 1%の達成見込みが得られており、本事業における研究開発のレベルは世界トップクラスと言える。

また本事業においては、太陽エネルギーの利用はソーラー水素の製造に注力し、従来の知見を活用して開発する要素技術を用いて二酸化炭素の還元に対応するオレフィン合成を行う。具体的な要素技術として、水の光分解で発生する水素と酸素の混合ガスから水素を取り出す分離膜及び、二酸化炭素から合成ガスを経由してオレフィンを合成する触媒とプロセスが挙げられ、これらの研究開発も世界トップレベルである。

このように本事業は、太陽エネルギーを利用したソーラー水素製造に関する基盤技術と他の要素技術を融合して基幹化学品の合成を目指すものであり、新規性、先進性があるだけでなく、太陽エネルギーだけで有機物を合成する場合と比較して十分に実用化を想定しており、汎用性も高いと言える。

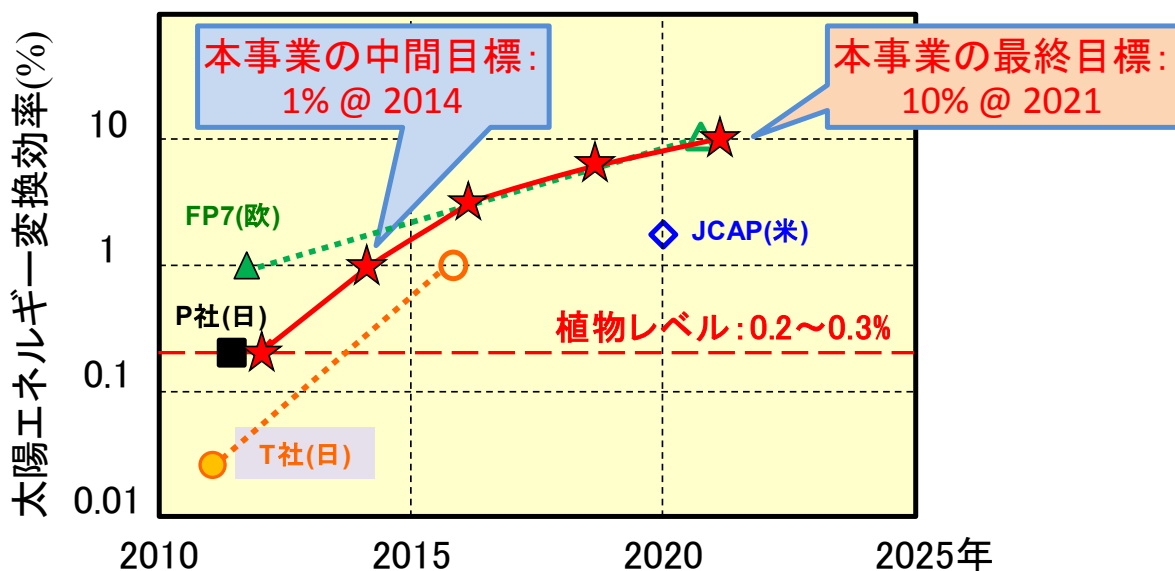


図 I.2-5 世界における光触媒の開発計画

## II. 研究開発マネジメントについて

### II.1 事業の目標

本事業では、高効率の光触媒を用いて太陽エネルギーにより水から水素(ソーラー水素)を製造し、高効率分離膜により生成する水素を分離・生成して、更にソーラー水素と二酸化炭素を原料として高効率合成触媒を用いてプラスチック原料等の基幹化学品を製造する一連のプロセスを想定し、その触媒及び分離膜、反応プロセス等を研究開発する。これらの開発により、二酸化炭素排出量の削減や化石資源に依存しない原料による基幹化学品の製造に大きく貢献する。

本事業の研究開発項目と実施内容の概略を図II.1-1及び以下に示す。本事業の実施内容は二つの研究開発項目に分けられる。第一は、研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発(革新的光触媒)」であり、具体的には以下の項目を実施する。なお、この研究開発項目は光触媒や分離膜の素材から研究開発を進めるため、開発期間は10年間である。

研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発(革新的光触媒)」

①-a: 光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発(略称: 光触媒)

無尽蔵な太陽エネルギーを用いた水の分解によって水素(ソーラー水素)を製造する高効率な「光触媒」や「助触媒」及び「光触媒モジュール」を開発する。

①-b: 水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発(略称: 分離膜)

水分解によって発生する水素と酸素の混合ガスから、水素と酸素の動的な分子サイズの差を利用した分子篩効果によって水素を安全かつ経済的に取り出す「分離膜」及び「分離膜モジュール」を開発する。

本事業における第二の実施内容は、研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発(プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒)」(略称: 合成触媒)であり、具体的には以下の項目を実施する。なお、この研究開発項目は基盤技術の応用展開であり、早期に実用化を図るために開発期間を5年間としている。

研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発

(プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒)」(略称: 合成触媒)

「光触媒」及び「分離膜」によって製造・精製されたソーラー水素と、工場排ガス等から回収された二酸化炭素、又は二酸化炭素を元に製造された一酸化炭素(CO)を原料として、炭素数2-4のオレフィン(低級オレフィン)といったプラスチック原料等の基幹化学品を高選択的かつ低コストで製造できる合成触媒の開発やプロセスの設計を行う。さらに、シミュレーション等による反応プロセスの最適化の検討や小型パイロットによる実証を行う。



図Ⅱ.1-1 研究開発項目及び実施内容の概略

本事業においては、上記の実施内容を踏まえて、実施期間が 10 年である研究開発項目については、平成 26 年度（事業開始から通算して 3 年目）、28 年度（5 年目）、31 年度（8 年目）にそれぞれ中間評価を実施する。実施期間が 5 年の研究開発項目については、平成 26 年度（3 年目）に中間評価を実施する。本事業における最終目標及び中間目標は以下のとおりである。

研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」

【最終目標（平成 33 年度末）】

- （光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率 10%を達成する。
  - ・小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。
- （分離膜）・水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

【中間目標（平成 26 年度末）】

- （光触媒）・光触媒等のエネルギー変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）1%を達成する。
  - ・光触媒等のエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を行う。

(分離膜)・水素と窒素系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、水素・酸素分離膜候補を抽出する。

**【中間目標（平成 28 年度末）】**

(光触媒)・光触媒等のエネルギー変換効率 3%を達成する。

・光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。

(分離膜)・水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分離できるモジュールの仕様を明確にする。

**【中間目標（平成 31 年度末）】**

(光触媒)・光触媒等のエネルギー変換効率 7%を達成する。

・小型バッチ式でエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュールを設計する。

(分離膜)・モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。

研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」（合成触媒）

**【最終目標（平成 28 年度末）】**

・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として 80%（ラボレベル）を達成する。

・小型パイロット規模でのプロセスを確立する。

**【中間目標（平成 26 年度末）】**

・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として 70%（ラボレベル）を達成する。

・プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、小型パイロットの仕様を確定する。

今回の平成 26 年度中間評価の目標を表Ⅱ.1-1 に再掲した。また目標の設定根拠についても記述した。

人工光合成プロセスに関する技術開発は、世界的に見てもまだ要素技術の基礎研究の段階であり、実用化の際に最も重要となる光触媒の太陽エネルギー変換効率については、現段階において植物の効率（0.2-0.3%）と同程度である。本事業は、光触媒の太陽エネルギー変換効率を実用化が可能となる 10%に高めることを目標の一つとし、同時に開発する他の要素技術も融合して、太陽エネルギーによる水分解で得られる水素と二酸化炭素を原料とした基幹化学品の合成プロセスの開発を実施するものである。各研究開発項目における目標は、本事業における基盤技術の研究開発を段階的に進めていけるようにマイルストーンとして設定した。



表Ⅱ.1-1 研究開発目標（平成26年度の間目標）と根拠

研究開発項目 (個別テーマ)	研究開発目標 (平成26年度の間目標)	根拠
①-a 光触媒	<ul style="list-style-type: none"> <li>光触媒等の太陽エネルギー変換効率1%を達成する。</li> <li>光触媒等のエネルギー変換効率を最大限に引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を行う。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>本PJでは、水素製造の従来技術と競合可能なレベルの変換効率10%を最終目標とし、段階的に変換効率を上げる計画。3年目の平成26年度は、PJ開始時の変換効率0.2~0.3%の約3倍となる1%を目標とした。</li> <li>光触媒モジュールでは光触媒材料に依存しない共通な技術課題があり、本PJの5年目に光触媒候補が決定されるまで、これらの技術課題を先行抽出する。</li> </ul>
①-b 分離膜	<ul style="list-style-type: none"> <li>水素/窒素系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、水素/酸素分離膜候補を抽出する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>爆発性のある水素/酸素系を安全に取り扱える環境が整うまで、安全で取扱い容易な水素/窒素系を用いて候補となる分離膜材料の性能を向上させる。</li> </ul>
② 合成触媒	<ul style="list-style-type: none"> <li>投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として70%(ラボレベル)を達成する。</li> <li>プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、小型パイロット仕様を確定する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>本PJの技術で製造するオレフィンコストが現在の市場コストと競合可能なレベルとしてオレフィン収率80%(最終目標)を設定し、段階的に変換効率を上げる計画。3年目となる平成26年度は、PJ開始時の収率50%をさらに向上させる70%を目標に設定した。</li> <li>H27fyから小型パイロットによる研究に移行するため、H26fyで仕様を確定する。</li> </ul>

## Ⅱ.2 事業の計画内容

### Ⅱ.2.1 研究開発の内容

本事業における研究開発の内容は二つに分けられる。以下にそれぞれの概要を述べる。

#### 研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」

太陽エネルギーにより水からソーラー水素を製造することを目的に、光触媒や助触媒、水素分離膜、及びこれらのモジュール化技術等の研究開発を行う。具体的には、光触媒の材料系として酸化物系、酸窒化物系、窒化物系、カルコゲナイド系、硫化物系等を用いて、光触媒のバンド準位の制御による吸収波長の長波長化や、欠陥の少ない触媒の合成、光触媒と助触媒の界面の設計等の研究開発を行うほか、大表面積と物質拡散性を両立する光触媒モジュールの設計等を行う。この際、将来の水素製造プラント等を想定した大規模な展開を考慮して、希少金属を使用しない元素戦略的な触媒設計を目指す。また水素分離膜については、水素の選択性を向上可能なより小さい開孔径を有する薄膜の生成機構の解明や、それを踏まえた薄膜合成法等の研究開発、さらに水素を安全に分離可能なモジュールの設計を行う。これにより、研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発」に必要な水素等を低コストで安全に製造するプロセス基盤技術を確立する。以下に本事業開始となる平成24年度から26年度までの3年間の計画の概略を示す。



①－a 光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発」(略称：光触媒)  
＜光触媒の吸収波長の長波長化及び光触媒の低欠陥化＞

光触媒の吸収波長の長波長化を目指して、候補となる材料系(酸化物系、酸窒化物系、窒化物系、カルコゲナイド系、硫化物系)に対し、異種元素添加、元素置換といった組成制御の効果を検討するとともに、その組成制御に適した合成方法の探索を行う。同時に、各材料系において、合成法、後処理法、表面処理法の検討を行い、光触媒の低欠陥化の指針を得る。このとき、各材料系における欠陥の評価として光励起キャリアの動的挙動が得られるキャリアダイナミクス評価を併用し、低欠陥化の検討に反映させる。これらの検討によって、平成26年度の間目標である太陽エネルギー変換効率1%の達成を目指す。また、本事業の後半5年間(平成29-33年度)での光触媒モジュール化を視野に入れ、重点的に研究開発を行う光触媒材料系の抽出を図る。

＜光触媒と助触媒の界面の設計等＞

光触媒等によるソーラー水素の製造では、光励起で生成したキャリア(正孔と電子)を効率的に反応サイトである助触媒に導くことで、水素発生に関する量子収率、ひいては太陽エネルギー変換効率の向上が可能となる。助触媒の高性能化はエネルギー変換効率向上の要因の一つであるため、新規な高性能助触媒材料の開発を行うと同時に、助触媒の性能を最大限発揮できる光触媒と助触媒との界面設計を行う。助触媒の材料系として、固体系助触媒及び錯体系助触媒の二種類を検討する。固体系助触媒では、新規に水素生成・酸素生成に有効な材料系を探索すると同時に、既知の助触媒材料のナノ粒子化及び高分散担持法等を検討する。錯体系助触媒では、中心金属及び配位子等の探索による高活性化を検討するとともに、光触媒への担持法の検討を行う。また、光触媒と助触媒との良質界面形成のためのプロセス検討等を実施し、光触媒材料開発と合わせて平成26年度の間目標である太陽エネルギー変換効率1%の達成を目指す。

＜大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等＞

光触媒によるソーラー水素製造を大面積に展開するためのモジュール開発は、基板等へ光触媒等を固定した「光触媒パネル」の開発が主体となる。光触媒パネルにおいては、光触媒材料系に依存しない固有の開発課題として、水素の安全な取り出し方法、発生する気体の捕集法、水供給法、生成するイオンの拡散性等が考えられる。これらの課題について技術調査を行うとともに、事業開始から3年間は光触媒材料候補が確定しないため、モデル光触媒を用いた技術課題の抽出と、これらを解決可能な要素技術の開発を行う。

①－b 水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発(略称：分離膜)

＜水素と酸素を分離できる開孔径を有する薄膜材料及びその合成方法の開発＞

光触媒の水分解によって得られる水素と酸素について、これらの分子の動力学的直径差を利用した分子篩機能を持つ分離膜材料を開発する。具体的な分離膜材料として、ゼ

オライト系、シリカ系、炭素系の 3 種類を対象とし、各材料系において水素の透過量及び水素分離性能の向上を目指し、膜の組成及び構造の最適化等を行う。また、爆発性のある水素／酸素の混合気体を安全に取り扱える環境が整うまで、事業開始から 3 年間は水素／窒素の混合ガスを用いて膜材料の開発を行う。本事業の 3 年目（平成 26 年度）に、複数ある分離膜系のなかで高い透過係数を持つ最適な候補膜の抽出を図る。

<水素を安全に分離可能なモジュールの設計等>

光触媒による水分解により、水素と酸素が体積比 2 対 1 の混合ガスとして発生するが、この混合ガスは爆発性を持つために、本事業では水素を安全に分離可能な分離膜モジュールの開発を行う。分離方式として、水素／酸素の混合ガスを不活性ガスで希釈する方式と、水素／酸素の混合ガスでの爆発が伝播しない特殊流路通過方式の 2 種類について検討する。不活性ガス希釈方式では、シミュレーションと簡易モジュール試作によって、最適なガス分離性能が得られるモジュール形状及び分離用ガスのフロー方式を検討する。特殊流路通過方式では、簡易的に試作した基板を用いて流路形状及び作成方法に関する課題の明確化を行う。二つの分離方式は、事業開始から最初の 3 年間は平行して検討し、得られた結果から 4 年目以降に実施する分離膜モジュール開発のための候補を絞り込む。

研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）」（合成触媒）

水素と二酸化炭素から、プラスチック原料等の基幹化学品を高選択的に製造することを目的に、「合成触媒」及び「反応プロセス」の研究開発、小型パイロットでの実証試験等を行う。具体的には、触媒の組成探索による炭素数 2-4 のオレフィン選択性の高い合成触媒の研究開発や、プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化の検討及び、小型パイロットでの連続運転による触媒寿命の長期化等の検証を行う。以上により、研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）」でのソーラー水素製造プロセスの研究開発と組み合わせることで、化石資源に依存しない二酸化炭素と水素を原料としたプラスチック原料等の基幹化学品を製造するプロセス基盤を確立する。

本研究開発項目では、低級オレフィンを高選択的かつ低コストで製造できるプロセスとして、低級オレフィン高選択性 FT 触媒プロセス、FT／クラッキング触媒プロセス、メタノール合成／MTO 触媒プロセスという 3 種類の候補がある。本事業開始となる平成 24 年度から 26 年度までの 3 年間においては、3 つの候補プロセスについて、平行して触媒開発とプロセス開発を実施し、触媒性能及びプロセス評価で平成 26 年度中間目標に到達したものに絞り込むと同時に、4-5 年目に実施する小型パイロット設備での仕様を確定するために必要な基礎データを取得する。

本事業における研究開発計画（スケジュール）と開発予算を図Ⅱ.2.1-1に示す。この図のように、本事業の各研究開発項目における実施内容は、段階的に研究開発難度を上げ、また各研究開発項目が相互連携し、事業期間の終了時点で統合化された基盤技術となるように計画した。

なお、本事業での光触媒及び合成触媒分野においては、委託先である技術研究組合と共同実施先で触媒やプロセスの候補が複数存在して競合しており、中間評価のタイミングにおいてそれぞれの進捗度と目標達成の可能性等の技術的な観点から、絞り込みを実施することを想定している。具体的には、光触媒の分野では5年目となる平成28年度末を目途に光触媒の候補材料を絞り込む予定である。合成触媒の分野においては、今回の中間評価でのコメント等を踏まえて平成26年度末に複数あるプロセス候補の絞り込みを実施する。光触媒分野と分離膜分野におけるモジュール化は、複数の要素技術を総合する必要があるため、組合と共同実施先が協調して実施する。

研究開発予算としては、毎年14.5億円、10年間で145億円を想定している。

	H24	H25	H26	H27	H28	H29	H30	H31	H32	H33
①-a 光触媒	光触媒材料系の検討			光触媒材料系の絞り込み	光触媒材料系の大量合成方法の検討					
	モジュール化課題抽出				モジュール構造・仕様 の明確化	光触媒モジュール の設計・試作			光触媒モジュール の大面積化	
①-b 分離膜	分離膜材料の性能向上			分離膜材料の絞り込み	モジュール向け分離膜作成技術の確立					
	分離方式の課題抽出				モジュール構造・仕様 の明確化	モジュールベースでの安全 な水素分離技術の確立			分離モジュール の耐久性向上	
② 合成触媒	合成触媒とプロセスの検討			小型パイロットを用いた 検討						
予算(億円)	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5

合計：145億円(10年間)

図Ⅱ.2.1-1 本事業における研究開発計画（スケジュール）と開発予算

## Ⅱ.2.2 研究開発の実施体制

本事業における研究開発の実施体制を図Ⅱ.2.2-1に示す。本事業の委託先は、人工光合成化学プロセス技術研究組合（Japan Technological Research Association of **Artificial Photosynthetic Chemical Process**、略称：ARPChem）一社である。この技術研究組合には国内の主要企業である三菱化学、富士フイルム、国際石油開発帝石、住友化学、三井化学、TOTO、及び（一財）ファインセラミックスセンターが参画している。さらに光触媒

分野では、同研究のトップランナーである東京大学や東京理科大学を始めとして、京都大学、明治大学、信州大学、産総研等の大学・研究機関が共同実施先として参画し、東京大学に集中研を設置して産学連携の下に研究を進める体制をとっている。また、分離膜分野では、無機材料の有力な研究機関である東京大学、名古屋工業大学、山口大学等のアカデミアと ARPCChem が共同で研究開発を進める共同実施体制をとっている。合成触媒分野の研究開発では、ゼオライト触媒や FT 合成の第一人者である東京工業大学、富山大学と ARPCChem との共同実施体制となっている。

平成 24 年度に経済産業省の直執行プロジェクトとして本事業を開始した際、東京工業大学の辰巳 敬 副学長をプロジェクトリーダー（PL）として研究開発を実施した。平成 26 年度に本事業が NEDO に移管された際、実用化を見据えた研究開発の取り組みを強化するために三菱化学の瀬戸山 亨 執行役員・フェローに PL を承継した。また本事業を構成する三つの研究開発項目において、各分野の主要な研究者をテーマリーダー（TL）とし、TL の下で連携かつ競争しながら研究開発を推進する体制となっている。特に材料検討から開始する光触媒分野については、東京大学に集中研を設け、組合参画企業からの研究員と大学研究者が同じ場所で頻繁に意見交換しながら研究開発を進めている。

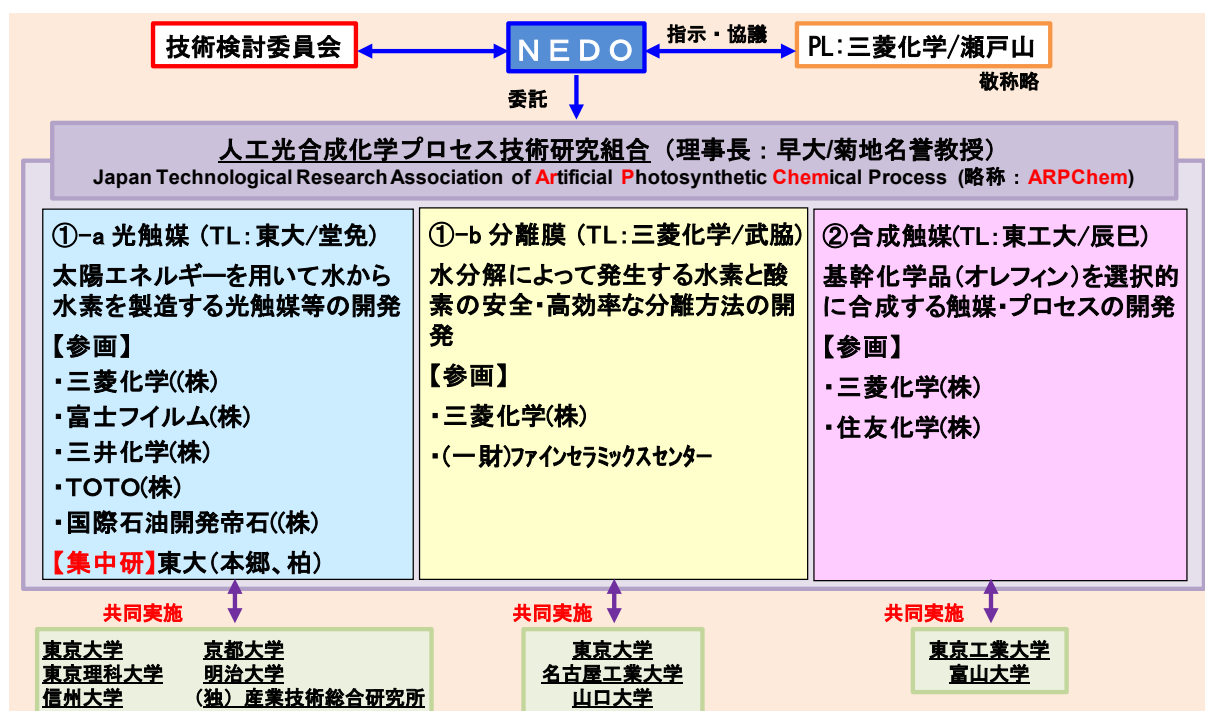


図 II.2.2-1 本事業における研究開発の実施体制

以上のように、本事業では、研究の先駆者である大学及び産総研等と国内の有力企業が連携して、産官学によるオールジャパンの最適な研究開発体制となっている。また、大学との共同実施及び光触媒分野における集中研の設置等により、本事業での成果、課題、解決策を速やかに共有しており、本事業での基盤技術開発の効率的な推進が可能な実施体制をとっている。

### II.2.3 研究開発の運営管理

NEDO は本事業全体の管理・執行に責任を有し、経済産業省及び PL 等と連携を図り、国内外の類似する研究開発の把握に努め、本事業の目的及び目標に照らして適切な運営管理を行っている。具体的には、PL や委託先及び共同実施先等からのヒアリングにより、研究開発目標に対する達成度状況や課題等を把握し、運営管理に反映している。その他にも、NEDO は外部有識者から成る技術検討委員会を設置し、実施内容や研究開発計画等について外部有識者から得られた助言を基に、本事業の実施内容や実施体制を最適化する等の効果的な事業推進を図っていくこととしている。なお、技術検討委員会は本事業が経済産業省の直執行であった際にも、以下の開催履歴に示すように NEDO が事務局となって年一回開催し、外部有識者の意見を経済産業省と連携して運営管理に反映していた。なお、平成 26 年度の本事業の NEDO 移管を機に、進捗状況や外部情勢の変化等を適切に反映した研究開発マネジメントを行うことを目的として、技術検討委員会の開催回数を年二回に増やすこととしている。

(技術検討委員会の開催履歴)

<平成 24 年度>

日時・場所：第 1 回 平成 25 年 2 月 26 日 於経済産業省

参加法人等：経済産業省、NEDO、(委託先) ARPChem、

(共同研究先) 東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、  
山口大学、東京理科大学

<平成 25 年度>

日時・場所：第 2 回 平成 26 年 2 月 14 日 於経済産業省

参加法人等：経済産業省、NEDO、(委託先) ARPChem、

(共同研究先) 東京大学、京都大学、東京工業大学、名古屋工業大学、  
山口大学、東京理科大学、信州大学、富山大学、明治大学、  
産業技術総合研究所

また、以下の表 II.2.3-1 に本事業における技術検討委員会の委員(外部有識者)リストを示す。また、本事業の NEDO 移管を踏まえて、平成 26 年度より光触媒分野及び分離膜分野の外部有識者をそれぞれ一名ずつ増員する予定である。

表 II.2.3-1 技術検討委員会の委員リスト (敬称略)

区分	氏名	所属	役職	専門分野
委員長	御園生 誠	東京大学	名誉教授	触媒化学
委員	井上 晴夫	首都大学東京 大学院 都市環境科学研究科	特任教授	光触媒
委員	佐山 和弘	(独)産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 太陽光エネルギー変換グループ	グループ長	光触媒
委員	藤元 薫	東京大学	名誉教授	触媒化学
委員	松方 正彦	早稲田大学 理工学術院 先進理工学研究科応用化学専攻	教授	分離膜

## II.2.4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

### 1) 実用化につなげる戦略

本事業における光触媒分野は基盤技術開発的な要素が大きい。このため、東京大学の本郷キャンパスと柏キャンパスに集中研を設置し、将来の実用化を担う組合参画企業から若手研究員を派遣して大学研究者と共同で研究開発を実施することにより、情報及び成果の共有化を図っている。このように、初期段階から企業の視点を交えた研究開発を実施することによって、企業側にとって新規材料に関する知見を深められると同時に、新規な材料及びこれを使ったプロセスを取り扱うことによる研究開発上の課題及びリスクを早期に把握することが可能となる。このように、集中研での企業とアカデミアの産学連携によるシナジー効果によって、実用化を目指した効率的な成果創出を図っている。

さらに、平成 26 年度の本事業の NEDO 移管を機会として、アカデミアから企業の研究員に PL を承継し、実用化を見据えた研究開発の強化を図っている。

### 2) 知財マネジメント

研究開発における経済産業省及び NEDO の委託事業では、日本の技術競争力の強化や世界的な市場の獲得を目指して、各々の事業の特徴を活かし、研究開発の成果である知財の創生を重要視した知財マネジメントを実施している。以下に本事業における知財マネジメントについて述べる。

本事業は、平成 24 年度に未来開拓研究プロジェクトの一つとして経済産業省の直施行で開始した。「未来開拓研究プロジェクトの実施に関する基本方針」(経済産業省 平成 24・03・21 産第 5 号)の「別添 2」において、「未来開拓研究プロジェクトにおいては、参加者のシナジー効果の発揮等によるプロジェクトの目的(研究開発の成功と成果の事業化による国益の実現)達成を確実にするため、知的財産について適切な管理を行う。」との記載があり、未来開拓研究プロジェクトでは従来为国家プロジェクトよりも綿密な知財の取り扱いが定められている。具体的には、プロジェクトで発生する知的財産が、原則として参加者に帰属することを前提に、プロジェクトの推進を阻害する要因を防止し、プロ

プロジェクトごとの事情に応じた適切な措置を講ずることとされている。そこで本事業においては、経済産業省の指導を基に、「事業の参加者は、非参加者よりも有利な条件で知的財産権を実施する」、「参加者の脱退や、第三者による買収での知的財産権実施等の障害を防止する」、「大学への不実施補償は行わない」等を定めている。

また本事業は、平成 26 年度に NEDO へ移管された際に NEDO の定める「NEDO プロジェクトにおける知財マネジメント基本方針」（略称：NEDO 知財方針）の適用事業の認定を受け、未来開拓研究プロジェクトの知財方針に加えて NEDO 知財方針にも基づいた知財マネジメントを実施している。具体的には、委託先の技術研究組合において、「知的財産権取扱規程」（知財合意書に相当）及び、「情報管理規程」を見直し、技術研究組合の内部組織である発明小委員会において、研究開発成果に基づく知財化の検討、知的財産権の帰属の決定、組合員及び非組合員に対する実施許諾等の実務を行っている。

以上のように、本事業では知財マネジメントに関して体制が整えられており、知財創生に関して効率的な運用が図られている。

### II.3 情勢変化への対応

本事業は平成 24 年度に経済産業省の直執行プロジェクトとして開始されたが、3 年目となる平成 26 年度に経済産業省から移管されて NEDO 事業となった。NEDO が本事業の実施機関となるに際して、実用化を見据えた研究開発の取組を強化するために、アカデミアの出身者から企業の研究員に PL を承継した。また、研究開発の推進を目的として外部有識者から御助言を頂く技術検討委員会において、新規に光触媒及び分離膜の専門家を 1 名ずつ増員し、NEDO の研究開発マネジメントの質の向上を図った。

### II.4 評価に関する事項

本事業は、平成 24 年度に経済産業省の直執行プロジェクトとして開始するにあたり、経済産業省において事前評価及びパブリックコメントを実施した。また、平成 26 年度に本事業を NEDO に移管する際、NEDO 環境部にて事前評価及びパブリックコメント（NEDO POST）を実施し、NEDO の実施する事業として適切であると判断した。

経済産業省及び NEDO における事前評価書並びにパブリックコメント関係の資料は、別途添付する。

また NEDO は、技術評価実施規程に基づき、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義及び将来の産業への波及効果等について、外部有識者による中間評価及び事後評価を実施する。本事業の研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的触媒）」では、経済産業省の直執行事業の開始年度（平成 24 年度）から通算して 3 年目（平成 26 年度）、5 年目（平成 28 年度）、8 年目（平成 31 年度）にそれぞれ中間評価を実施し、事業終了年度（平成 33 年度）の次年度に事後評価を実施する。また研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原

料等基幹化学品への変換触媒)」については、研究開発期間が5年間であるため、3年目（平成26年度）に中間評価を実施し、終了後に事後評価を行う。これに従い、本事業の1回目の中間評価を平成26年度に実施する。



### Ⅲ. 研究開発成果について

#### Ⅲ.1 事業全体の成果

##### Ⅲ.1.1 事業全体の成果の概要

本事業では、以下の項目について研究開発を行っている。

研究開発項目① ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

- ①-a ソーラー水素を製造するために重要な要素技術である光触媒や助触媒、水素分離膜、及びこれらのモジュール化技術（略称：光触媒）
- ①-b 水分解で発生した水素と酸素を安全に分離する分離膜及びモジュール化技術（略称：分離膜）

研究開発項目② 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

水素と二酸化炭素を反応させて基幹化学製品である低級オレフィンを合成する触媒とプロセス技術（略称：合成触媒）

光触媒の開発では、各材料系において組成制御と高品質化の検討を行った。特に波長600-700nmに吸収端を持つ材料系（酸化物系、酸窒化物系、酸硫化物系、カルコゲナイド系）について、合成法、後処理法、表面処理法の検討を行い、更に光触媒表面及び助触媒との界面の低欠陥化を実施した。助触媒の開発では、助触媒の材料系として固体系および錯体系の2種類について、材料探索や性能向上と、光触媒と水素及び酸素生成用助触媒との良質界面形成の検討を行い、変換効率向上に貢献する系を見出した。さらに、水素発生用光触媒シート及び酸素発生用光触媒シートを組み合わせたパラレルセルを作成し、中間目標である太陽エネルギー変換効率1%を達成した。

分離膜の開発では、水素と窒素の混合ガス系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、単独使用、または組み合わせ使用の双方を考慮して水素・酸素分離材料候補を抽出した。分離膜材料としてゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜の3種類を並行して検討した結果、いずれの材料においても、ガス分離性能及びガス透過性能におけるそれぞれの自主中間目標値を達成した。また分離膜モジュールの検討では、「爆発範囲外方式」と「着火非拡大方式」の2方式を並行して検討し、最適な構造を持った分離膜モジュール設計のための課題の抽出を行った。

合成触媒の開発では、低級オレフィンを選択的に製造するために、3種類の新たな触媒及びプロセスを検討した。第一は、低級オレフィン高選択性FT（Fischer-Tropsch）触媒プロセスであり、第二はFT/クラッキング触媒プロセス（FT合成反応で生成した炭素数5以上の炭化水素のクラッキング反応を組み合わせた低級オレフィン製造プロセス）であり、第三はメタノール合成/MTO（Methanol to Olefins）触媒プロセス（メタノール合成反応とMTO合成反応を連続的に実施可能な触媒プロセス）である。検討の結果、メタノール合成/MTO触媒プロセスとFT/クラッキング触媒プロセスについて、中間目標であるオレフィンへの水素又は炭素の導入率70%（ラボレベル）を達成できる目処が立った。また、ベンチスケールテスト等により小型パイロット装置の設計に必要なデータを取得した。

今後、本事業の成果を実用化するためには、以下の視点での重点的な研究開発が必要と考えられる。

◆光触媒

- ・光触媒モジュールの低製造コスト化等の経済性の観点からのモジュール設計（塗布、薄膜化等）
- ・光触媒の性能向上へ向けて、ボトルネックとなる課題の重点検討

◆合成触媒

- ・本事業で開発したプロセスの事業化の起点となる CO<sub>2</sub>資源化プロセスの実用化検討

### III.1.2 中間目標達成状況

#### 研究開発項目① ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

中間目標		達成状況	達成度	課題と解決方針
光触媒	光触媒等のエネルギー変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）1%を達成する。	目標のエネルギー変換効率を達成した。	○	光触媒、助触媒各材料の高品質化。薄膜界面設計。
	光触媒等のエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を行う。	簡易型セルの課題を抽出した。  モジュール方式を複数選定した。	○	水溶液中の光電気分解のメカニズムの確認とそれを踏まえた小型セルの設計製作。  生成ガス排出メカニズムの設計。
分離膜	水素と窒素系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、水素・酸素分離膜候補を抽出する。	ゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜各材料の開発を行い、自主中間目標を達成した。	◎	<ul style="list-style-type: none"> <li>・各膜について、水素／酸素混合ガス系での透過性能を把握する。</li> <li>・各膜について、透過性能をさらに向上させるとともに、水蒸気存在下での性能を把握し、耐久性についての情報を得る。</li> <li>・最適な性能を出すために、必要に応じて膜の組み合わせについての検討を行う。</li> </ul>

研究開発項目② 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

中間目標	達成状況	達成度	課題と解決方針
投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として 70%（ラボレベル）を達成する。	ラボレベルで複数の方式を検討実施し、オレフィンへの導入率 70%を達成できる目処が立った。	○	触媒、反応条件最適化。反応プロセスの開発。 各方式の評価を行い、方式を絞り込む。
プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、小型パイロットの仕様を確定する。	小型パイロット装置の設計に必要なデータを取得した。	○ (H27年 3月達成 予定)	反応試験データ等により反応シミュレータの精度アップ。 コストミニマムとなる製造プロセスを絞り込み、小型パイロット設備の設計を行う。

### III.1.3 成果の意義

化学産業は我が国の一大産業であり、高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している一方で、化石資源を大量に消費し、二酸化炭素排出量も多い。地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造の革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。

革新的イノベーションとして位置付けられる人工光合成の研究は 20 世紀中盤ころから注目を集め、ホンダフジシマ効果、堂免の可視光水分解触媒の発見等、日本が世界の最先端に位置するが、TiO<sub>2</sub>触媒による有機物の分解が環境触媒に応用、実用化されている以外、エネルギー製造、化学品製造への応用はまだ例がなく、非常に高難度の scientific な研究であるが、これを実現することで上記課題を解決するものである。

具体的には、二酸化炭素と水を原料に太陽エネルギーでプラスチック原料等基幹化学品を製造する革新的技術を確立し、太陽エネルギーにより水から水素を製造する光触媒のエネルギー変換効率の 10%以上への飛躍的向上等を図り、2030 年に既存のオレフィン製造量の 20%を本技術により代替し、オレフィン原料であるナフサを 17%削減するなど、将来にわたる基幹化学品の持続的な確保を実現する。

現在までの研究の結果、目標達成の可能性のある光触媒系が複数開発され、それぞれの特徴、課題が判ってきたので、今後はそれぞれの課題解決に向けて性能向上を行い、並行して材料の絞り込みを行う段階に入った。分離膜については、検討して来た 3 種類の材料が自主中間目標を達成できたので、各材料の改良を行い、その後は材料の組み合わせを行う。合成触媒は、低級オレフィン収率の中間目標達成の目処が立ったので、今後は最終目標への触媒、プロセスの改良と小型パイロットでの実証段階となる。

### III.1.4 知的財産の取得

発明が成された場合、速やかに発明届出書を技術組合に提出すること、学会発表等の外部公表についても事前に技術組合に許可願を提出することになっており、発明が特許出願される前に公表されることを防いでいる。その結果、現在までに光触媒関係で 13 件、分離膜関係で 1 件、合成触媒関係で 1 件の国内特許出願が成された。

本プロジェクトの目標である「我が国産業の成長に貢献すること」に鑑み、競合となる外国（含新興国）に対する優位性を確保するため、極力全ての発明について外国出願をする方針とする。

### III.1.5 成果の普及

#### (1)テレビ放送

2013 年 6 月 17 日 NHK クローズアップ現代 “二酸化炭素が資源に！ 夢の人工光合成”

#### (2)新聞、インターネット

2013 年 8 月 10 日 東京新聞 “夢ではない「光合成」”

2013 年 10 月 7 日 日経ビジネスオンライン “人類の夢！「人工光合成」研究が加速  
「光合成の最大の謎」解明が後押し “

#### (3)パネル討論会

2013 年 10 月 25 日 文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究主催「フォーラム：人工光合成」におけるパネル討論「わが国の今後のエネルギー関連基礎研究の進路を考える」に辰巳教授がパネリストとして参加

### III.1.6 最終目標達成の可能性

研究開発項目① ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

研究開発内容	最終目標 (平成 33 年度末)	達成見通し
光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発	光触媒等のエネルギー変換効率 10%を達成する。	水素生成用光触媒材料、酸素生成用光触媒材料に関して、順調に高性能化が進展中であり、最終目標達成は十分可能である。
	小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。	現在取得中の光触媒パネルに関する様々のパラメータを用いることにより、最終目標達成の見通しは十分にある。
水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発	水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。	水蒸気存在状態での膜の最適化等と分離膜モジュールの構造最適化を進め、両者を組み合わせ耐性テスト等を行うことにより、最終目標の達成が可能である。

研究開発項目② 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

研究開発内容	最終目標 (平成 28 年度末)	研究課題
合成触媒の開発	投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として 80%(ラボレベル) を達成する。	各方式において、触媒、反応系等の最適化、副生物生成の削減および低級オレフィン選択率の向上を行うことで目標達成可能。
反応プロセスの最適化及び小型パイロットでの実証等	小型パイロット規模でのプロセスを確立する。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・小型パイロット設備を用いた運転により、次期大型パイロット装置等の設計に必要な基礎データを取得して低級オレフィン製造プロセスの実用性を実証予定。</li> <li>・得られるデータを元に、試作シミュレータの検証と精度の向上を図り、次期大型パイロットへのスケールアップへ向けたプロセスシミュレーターを完成させることにより目標達成が可能。</li> </ul>

Ⅲ.1.7 成果物

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表		
	国内	外国	PCT出願	査読付き	その他	学会発表・講演	新聞・雑誌等への掲載	その他
H24FY	3件	0件	0件	0	0	0	0	0
H25FY	10件	1件	3件	3	0	14	2	2
H26FY	2件	0件	0件	0	0	4	1	0

## Ⅲ.2 研究開発項目毎の成果

### Ⅲ.2.1 ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

#### Ⅲ.2.1.1 光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発

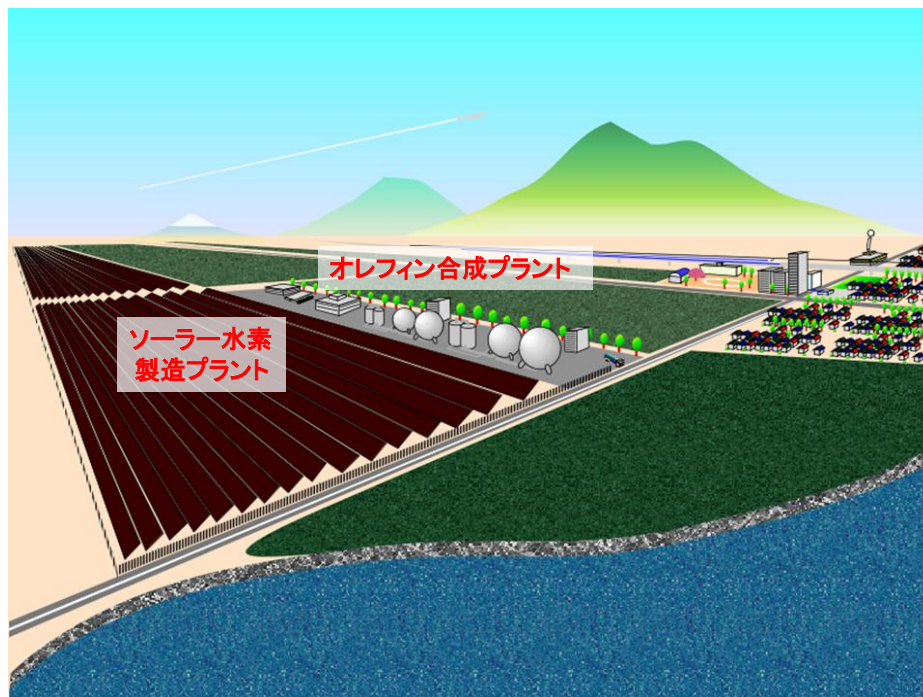
##### Ⅲ.2.1.1.1 はじめに

光触媒は太陽光を吸収してそのエネルギーを化学エネルギーに変換する機能をそれ自身に持つ固体物質であり、さらにその表面を助触媒と呼ばれる活性物質によって修飾することにより、一段と高い活性を示すものである。この事業の目的は、光触媒を用いて太陽エネルギーで水を酸素と水素に分解し、これらを分離して得られる水素と、別途供給される二酸化炭素を原料としてオレフィン等の基幹化学品を製造することを想定し、これらに関する一連のプロセスと触媒を開発することである。本事業では従来よりも高効率の光触媒が必須のため、光触媒の開発はこのプロジェクト全体の成否を担う最も重要な事項である。

本事業の光触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発において、具体的に以下の3つを研究開発項目とする。ここで、助触媒とは、水から水素と酸素を生成する光触媒の機能を高める目的で光触媒表面に付着させて用いる補助的な触媒のことを意味する。

- ① 光触媒の吸収波長の長波長化及び光触媒の低欠陥化
- ② 光触媒と助触媒の界面の設計等
- ③ 大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等

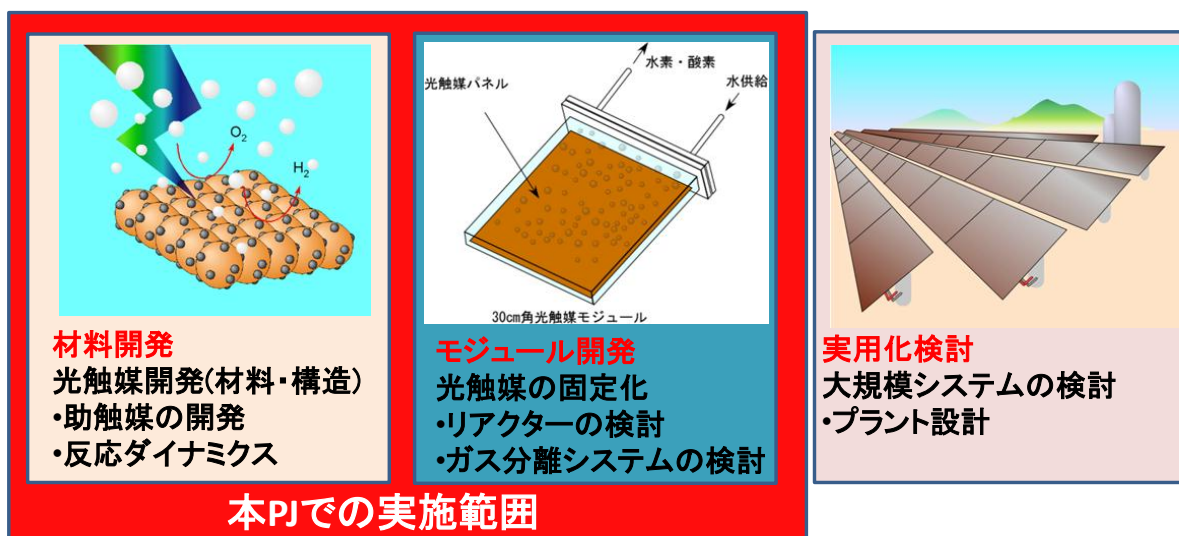
本事業の実用化イメージを図Ⅲ.2.1.1.1-1に示す。このように、水素発生に用いる水を得やすく、日照条件に優れる場所に、「ソーラー水素製造プラント」とこれに隣接した「オレフィン合成プラント」を建設することが想定される。



図Ⅲ.2.1.1.1-1 本事業の実用化イメージ

光触媒材料から実用水素製造プラント（ソーラー水素製造プラント）までの開発イメージの一例を図Ⅲ.2.1.1.1-2に示す。具体的には、照射された太陽光のエネルギーを吸収して水から水素と酸素を生成する光触媒材料の開発、その光触媒をパネル状に配置した光触媒パネルと、水の供給及び発生した水素／酸素の混合ガスを取り出す構造とが組み込まれた光触媒モジュールの開発、そしてさらにこれらのスケールアップ・実用化検討が開発要素として想定される。

本事業ではこのうち、「光触媒材料の開発」と「光触媒モジュールの開発」までを実施する。



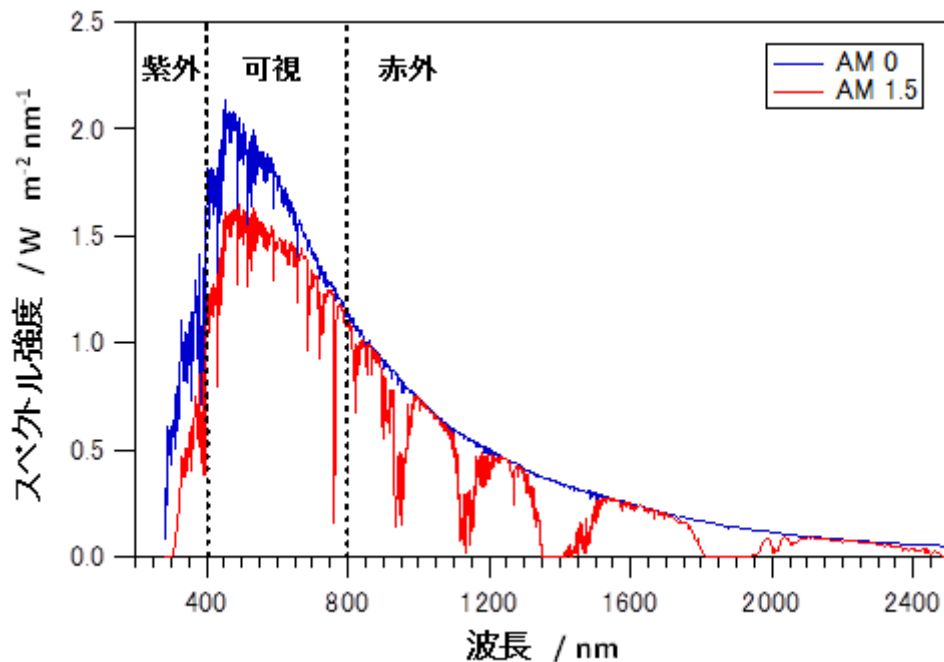
図Ⅲ.2.1.1.1-2 光触媒材料から実用水素製造プラントまでのイメージ

#### <光触媒の吸収波長の長波長化>

地表における太陽光スペクトルは図Ⅲ.2.1.1.1-3にあるように可視光領域の波長約500nmで極大を持ち、赤外領域に長く尾をひく形である。図中のAM0とは、エアマスゼロと読み、地球近傍の大気圏外の太陽光、すなわち大気によって吸収、減衰していない太陽光のエネルギー分布を表し、AM1.5とは、大気の吸収、減衰そのほかの影響を受けて仰角42度で地表にふりそそぐ太陽光のエネルギー分布を表す。本事業においても、太陽光利用に関わる多くの研究分野で標準として用いられているAM1.5における性能をもとに光触媒の開発を進めている。

光触媒に用いる固体物質の第一の光学的特性は、吸収できる最長の波長（バンドギャップ波長）が存在することであり、それより長い波長の光は吸収せずエネルギー変換されない。現状、水を分解して水素／酸素を発生可能な光触媒はバンドギャップ波長が紫外領域・500nm程度に相当するものが大部分であり、地表にふりそそぐ太陽光を有効に利用しているとは言い難い。次に述べるように、この波長範囲だけでは本事業の最終目標へ到達するには不十分であり、本事業の光触媒材料研究開発においては、バンドギャップ波長を長波長化することが必要である。





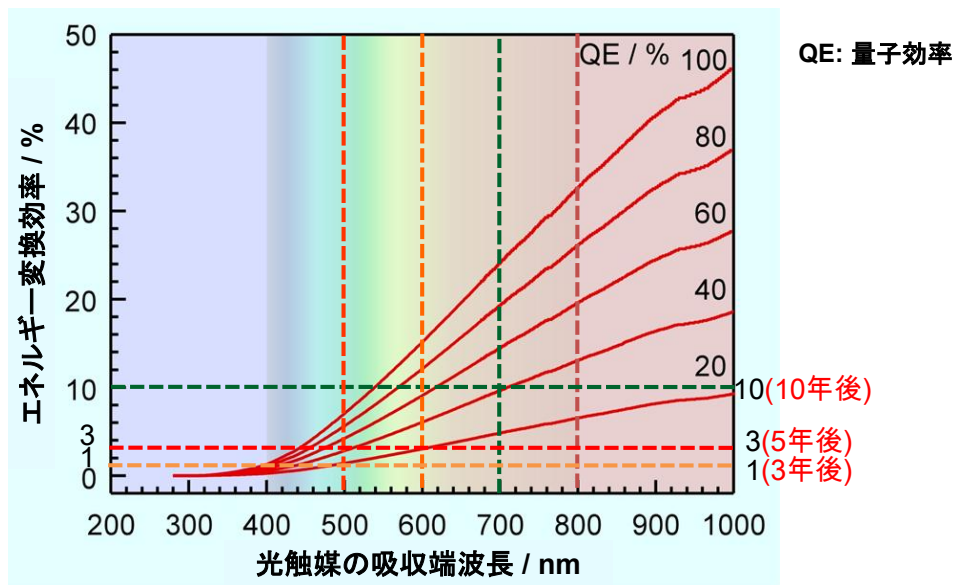
図Ⅲ.2.1.1.1-3 太陽光エネルギースペクトル（波長分布）

（出典：<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>）

光触媒のバンドギャップ波長および、吸収した光によって水から水素が発生する光触媒反応に関する量子収率の値から、その光触媒が動作して発生する水素ガスの担うエネルギーを算出することができる。図Ⅲ.2.1.1.1-4にはその計算に基づいて得られる変換効率を図示してある。この図を用いると、光触媒のバンドギャップ波長と達成される量子収率を仮定すると、その光触媒のエネルギー変換効率を読み取ることができる。ここでは、バンドギャップ波長以下の太陽光がすべて吸収され、指定の（20%から100%の）量子収率で化学エネルギー（水素のエネルギー）に変換されたものと仮定してエネルギー変換効率を計算している。

本事業においては、このエネルギー変換効率を事業開始となる平成24年度から3年後（平成26年度末）に1%、5年後（平成28年度末）に3%、10年後（平成33年度末）に10%に到達させるとの目標を掲げて、光触媒物質開発を進めている。図Ⅲ.2.1.1.1-4にはそれらの変換効率レベルも図示してある。具体的な数値の一例を挙げると、エネルギー変換効率10%を達成するためには、例えば光触媒のバンドギャップ波長が700nmの時には40%の量子収率が必要となる、ということである。



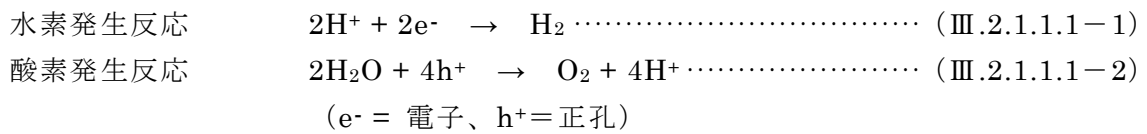


図Ⅲ.2.1.1.1-4 材料のバンドギャップ波長および触媒の量子収率と  
太陽光エネルギー変換効率  
(<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5> より算出)

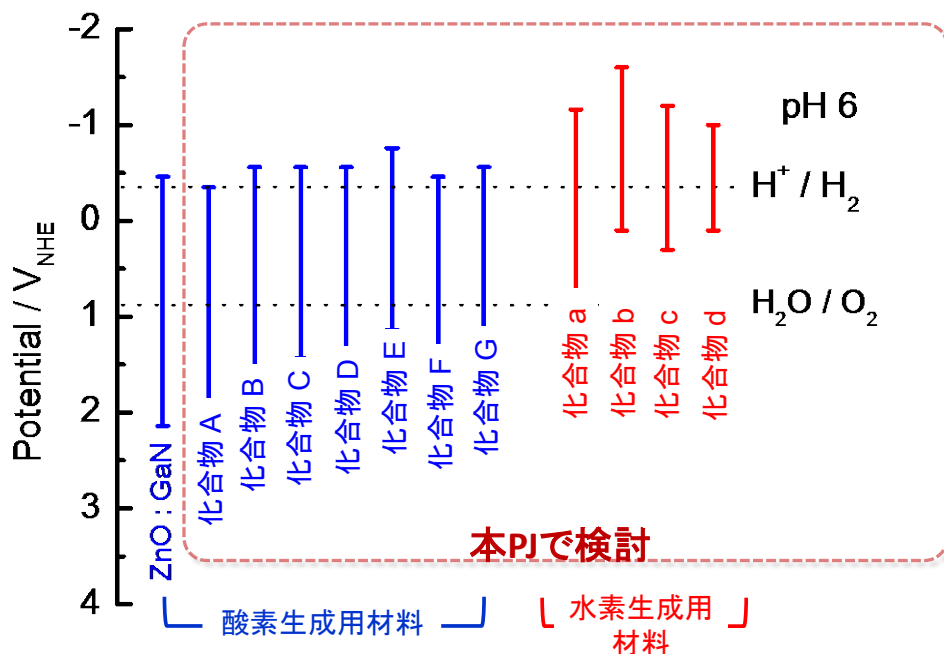
近年、米国、欧州、中国、韓国等で太陽光を利用して水から水素を製造する研究が盛んに行われている。ただしそれらの大半は、①単結晶 pn 接合やアモルファスシリコン等の太陽電池を利用したもの、もしくは②500nm 程度以下の可視光を利用可能な材料系のもの、の 2 つに大別できる。①のアプローチは大規模展開や物質拡散の観点から実用的とはいえず、②のアプローチでは上述したように太陽エネルギー変換効率は 10%には達しない。本プロジェクトでは最終的にはより長波長の光を利用できる光触媒材料系を、粉末もしくは多結晶の形態で利用することを目指しているため、将来の水素製造プラント等の構築を想定した大規模展開性および太陽エネルギー変換効率の観点から、諸外国の研究開発に対して圧倒的な優位性を有している。

次に、光触媒のバンドギャップ波長と水の分解による水素／酸素発生との関係について述べる。前述のように、バンドギャップ波長は材料に固有のパラメータであるが、これは固体材料の電子状態に密接に関連する。本事業において光触媒材料として現在選択され検討されているものはすべて化合物半導体（酸化物、硫化物、窒化物、酸窒化物、酸硫化物など）であり、半導体に特有の電子構造である、価電子帯（バレンスバンド）と伝導帯（コンダクションバンド）を有する。バンドギャップ波長は、この価電子帯の上端エネルギーレベルと伝導帯の下端エネルギーレベルの差の量子エネルギーに相当する。本事業で現在対象にしている主な触媒材料の電子構造の全体エネルギーレベルを電気化学的標準電位（標準水素電極(Normal Hydrogen Electrode; NHE)に対する電極電位;以下では、 $V_{\text{NHE}}$ 、 $V \text{ vs. NHE}$  等の単位で示す) に対して示したのが図Ⅲ.2.1.1.1-5 である。図のそれぞれの材料において、線分の下端が価電子帯上端の位置を、また線分の上端が伝導帯の下端の位置を示す。全てのエネルギーレベルは材料固有の値であり、図中にそれぞ

れ”H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>”、”H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>”の表示とともに横破線で示した水素発生反応及び酸素発生反応の標準酸化還元電位と相対的に比べることができる。



即ち、この2つの酸化還元電位がバンドギャップ内にあれば、光照射で発生した電子正孔対よりこれらの反応に電子や正孔を供給することができて、該当する反応を進めることができる。これらの光触媒に必要な応じて適当な水素発生用助触媒、酸素発生用助触媒を担持することで、理論上は、水の完全分解が可能である。

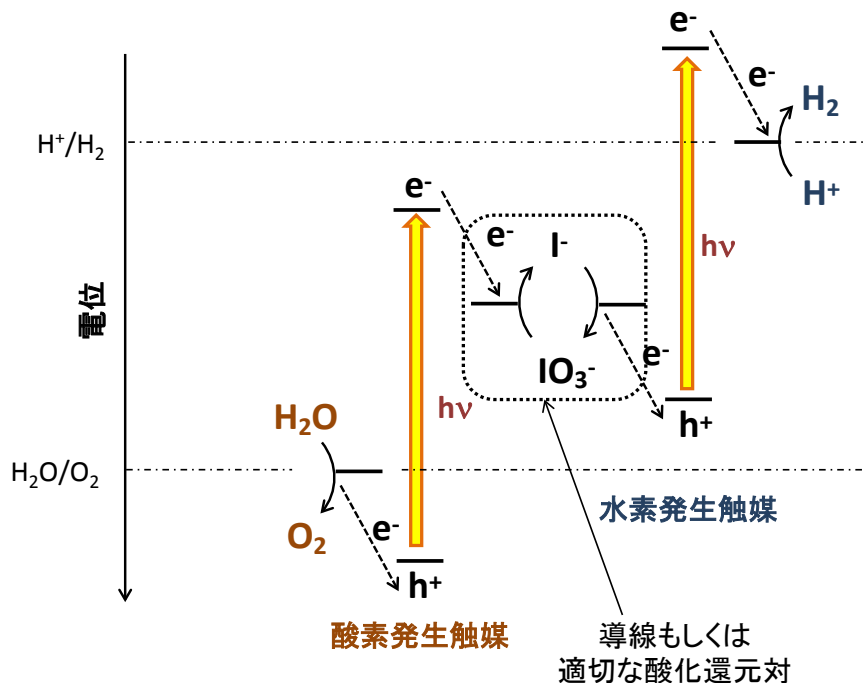


図III.2.1.1.1-5 光触媒材料の吸収波長

ただし、単独で水の完全分解に適用可能な光触媒（単一の材料で水素発生、酸素発生両方に適するもの）を見出すことは難しい。

そこで水素発生に適した光触媒、酸素発生に適した光触媒を別々に選んで同時に動作させることが考えられる。この場合、水素生成用光触媒と酸素生成用光触媒の各々が光を吸収し、水素生成用光触媒表面で光照射によって生成した電子が水素生成反応に寄与し、酸素生成用光触媒表面で光照射によって生成した正孔が酸素生成反応に寄与する。また、水溶液中に適切な溶質の酸化還元反応対を溶存させるなどにより両者間を電氣的に導通させることによって、水素生成用光触媒中で光照射により生成した正孔、および酸素生成用光触媒中で生成した電子は両者間を移動可能なシステムを構築できる。2つの光触媒を用いその各々を光励起することから、この種の触媒系を2段階水分解系と呼ぶ（図III.2.1.1.1

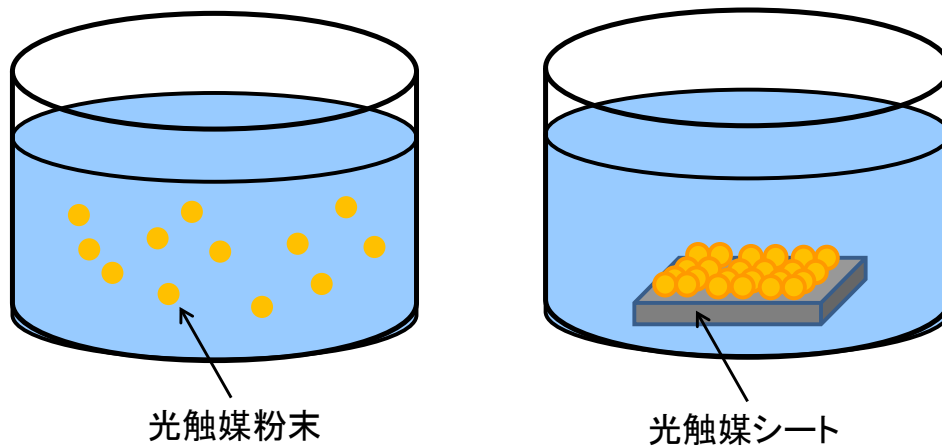
—6)。単一の材料で水の完全分解反応を行う場合よりもバンドギャップがさらに狭い材料を利用できるようになるので、2段階水分解系はより長波長側の光を利用できるシステムといえることができる。



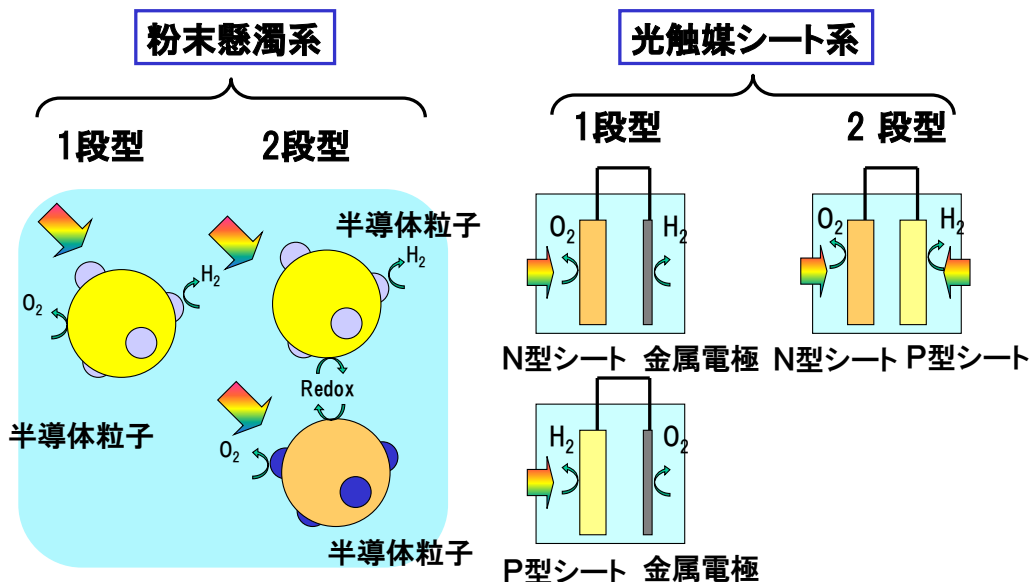
図Ⅲ.2.1.1.1-6 2種類の光触媒を用いた2段階水分解反応  
( $I^- \rightleftharpoons IO_3^-$  の酸化還元対を活用した場合の例)

本事業の前半（5年間）では、エネルギー変換効率 10%という最終目標を重く捉えつつも、吸収端波長が長波長の材料のみに研究対象を限定していない。これは、短波長吸収材料の性能向上を検討することで、例えば、光電流の立ち上がり電位や量子収率の支配因子解明といった解析的な知見が着実に得られ、また、結晶構造や粒形の制御、さらには光触媒の合成法や助触媒の担持法の改良といった技術も獲得でき、これらの知見や技術が、長波長材料の高効率化という極めて難度が高い課題の解決へ向けて展開できるものと考えられるからである。

光触媒による水分解の方式は、図Ⅲ.2.1.1.1-7に示すように、①粉末状の光触媒を水に懸濁して用いる場合と、②光触媒を何らかの方法によってシート状に加工して用いる場合が考えられる。現段階ではこれら両方について検討する。



図Ⅲ.2.1.1.1-7 光触媒による水分解法の基本形：光触媒粉末と光触媒シート



図Ⅲ.2.1.1.1-8 光触媒による水分解の形態による分類

図Ⅲ.2.1.1.1-8には、光触媒材料の使用形態に応じた水分解の反応法を、前述した1段法、2段法それぞれについて示す。「粉末懸濁系」では、光触媒粒子を粉末として水溶液に懸濁させ光照射して酸素と水素を発生させる。懸濁液においては光の照射の仕方、懸濁液の流通・維持の仕方が単純ではなく、触媒への効率的な配光を得ることが必ずしも容易ではない。また水素と酸素が混合気体として発生するため、後段のオレフィン合成に供給する水素を得るために、爆発を回避したうえ発生した気体を安全に輸送する技術や分離膜等を用いて水素と酸素を分離する技術が必要となる。

光触媒を平板状に形成し、その平板面全部を受光面、兼触媒面として用いる「光触媒シート系」では、励起光の幾何学的配光は理想的となる。光触媒シートでは電荷を運ぶ媒体として電気配線を用いることもできる。この場合、光触媒シートは光触媒電極とも呼ばれる。p型半導体を光触媒電極に用いて、対電極として光活性のない金属電極を用いた場合、

光触媒電極側では水素発生が、対極で酸素発生が起きる。n 型光触媒電極を用いた場合はこの反対の動作となる。さらに粉末懸濁系の 2 段型と同様に、p 型材料及び n 型材料を別々に平板電極にして、それぞれ適当な助触媒修飾を行い、両者を電気配線で接続して両電極面に同時に光を照射して動作させる方式が考えられる。これらの光触媒シート方式では、通常は水素と酸素の混合気体が得られるため上述と同様に輸送技術と分離技術が必要であるが、電極の物理的配置の仕方を工夫すると、水素と酸素を別々に捕集することも可能となる。

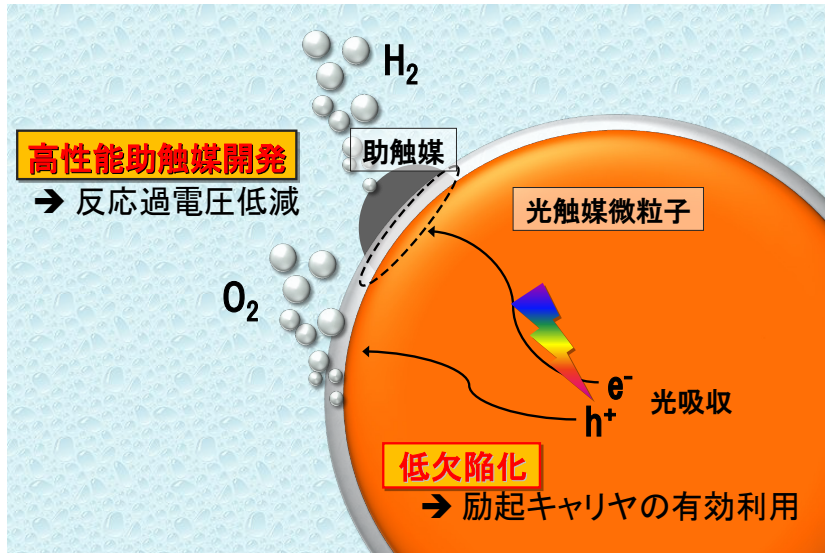
#### <光触媒の低欠陥化>

光触媒固体においては、光量子が吸収され固体内に可動的な励起電子と正孔が発生し、励起電子は水素発生に、正孔は酸素発生に、それぞれ触媒表面上別々の場所で作用することが求められる。各々の反応が起こる前に有限の確率で励起電子と正孔は再結合して消滅し、水素酸素発生に用を成さない。水素発生を例にとると、1 個の光子が 1 対の正孔（ホール）と電子を生成し、0.5 分子の水素分子を生成したときに、光反応の量子収率は 1 である。量子収率は、吸収された光子が正孔（ホール）と電子の対に分離する確率と、生成した電子が触媒表面上の反応点まで到達する確率と、電子が水素イオンを水素原子に変換する確率との積で表わされる。光触媒の固体内に欠陥が存在すると、正孔（ホール）または電子がこの欠陥にトラップされ長時間とどまるために対電荷と出会う機会が増大して再結合確率が高まり、電子が触媒表面へ到達する確率が低下する。従って、光触媒の欠陥を低減することは、水素及び酸素発生の量子収率向上についてはエネルギー変換効率向上のためにきわめて重要であり、あらゆるジャンルの欠陥（物理的欠陥、不純物、結晶粒界、等々）をなくすること（低欠陥化）が求められる（図Ⅲ.2.1.1.1-9）。そのために本プロジェクトではフラックス法等の低欠陥化が可能な合成方法の検討やキャリアダイナミクス評価、理論計算等により低欠陥化の指針を得て、光触媒材料開発に反映させる。

#### <光触媒と助触媒の界面の設計等>

また、光触媒粉末や光触媒シートの性能は触媒材料そのものの特性によるところが大であるが、多くの場合助触媒なしでは十分な水素および酸素の発生速度を得ることはできない。そこで本事業では、助触媒についても、従来から知られている助触媒の担持法の工夫に加えて、全く新しい材料の開発とを並行して行っている（図Ⅲ.2.1.1.1-9）。

さらに、これらの助触媒と光触媒との界面や光触媒表面を精密に設計することも重要な課題である。なぜならば、良質な光触媒/助触媒界面を形成できなければ、光励起で生成したキャリアが光触媒から助触媒に到達できず、量子収率およびエネルギー変換効率が低下するためである。また、助触媒の担持されていない光触媒表面の設計も光触媒の耐久性向上に関係するだけでなく、光励起キャリアの効率的分離（再結合の抑制）にも寄与すると考えられる。単に助触媒を担持するだけでなく、光触媒の表面/界面を設計するという試みも実施している。



図Ⅲ.2.1.1.1-9 高効率水素製造に向けた課題：低欠陥化と助触媒開発

<モジュール化技術の開発>

本事業においては、光触媒および助触媒を利用して水の光分解を行うデバイスである「光触媒モジュール」についても研究開発を実施する。この開発においては、光触媒モジュールの中核的な構成要素であるセルの構築と、セル内の電流接続や物質移送におけるケミカルエンジニアリング、さらには発生する酸素－水素混合ガスの安全な移送、大型パネル設計が課題である。

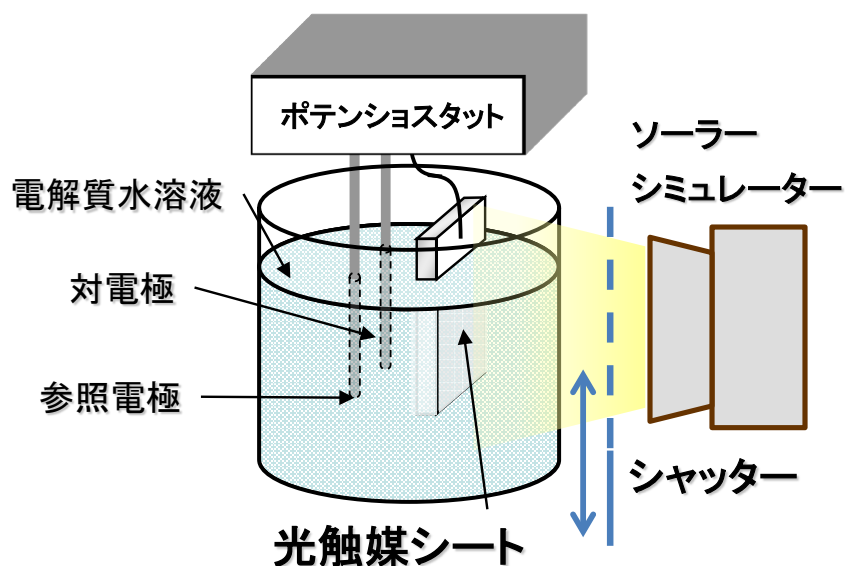
<光触媒の性能評価方法>

地球大気表面の単位面積に垂直に入射する太陽のエネルギー量は、約 1.37 kW/m<sup>2</sup> であり、入射角度と大気による吸収を考慮した地表面の標準太陽エネルギー（前述の AM1.5）は、1 kW/m<sup>2</sup> とされている。水分解反応による水素酸素混合ガスの生成エネルギーは 237kJ/mol·H<sub>2</sub> である。本プロジェクトでは疑似太陽光（ソーラーシミュレータ）を光源とし、1 kW/m<sup>2</sup> で照射した際の H<sub>2</sub> 生成量から次式を用いて太陽エネルギー変換効率を算出している。

$$\eta [\%] = \frac{H_2 \text{生成量} [\text{mol}] \times 237000 [\text{J/mol}]}{1000 [\text{W/m}^2] \times \text{照射時間} [\text{s}] \times \text{有効面積} [\text{m}^2]} \times 100 \dots\dots\dots (\text{Ⅲ.2.1.1.1-3})$$

この式より、太陽エネルギー変換効率 1% で H<sub>2</sub> が発生すると仮定すると、0.10 μL/cm<sup>2</sup>/s (4.2 nmol/cm<sup>2</sup>/s) で H<sub>2</sub> が発生することとなる。水素分子 1 分子生成に 2 電子が関わるので (式Ⅲ.2.1.1.1-1)、このときの水素発生極上での電流値（電流密度）は、0.81 mA/cm<sup>2</sup> となる。

光触媒の水分解活性を評価する方法としては、図Ⅲ.2.1.1.1-10 に示すような装置による光電気化学的手法を取った。光触媒シートを電極として電解質水溶液中に浸漬し、ソーラーシミュレータを用いて AM1.5 に相当する 1kW/m<sup>2</sup> の模擬太陽光（疑似太陽光）を照射しながら、ポテンシオスタットで電流－電圧特性を測定する。



図Ⅲ.2.1.1.1-10 水素及び酸素発生用光触媒の性能評価に用いる装置

光触媒シートの水分解に関する潜在能力は、下式（Ⅲ.2.1.1.1-4）で定義される ABPE（Applied Bias Photon-to-current Efficiency；以下  $\eta_{ABPE}$ ）で評価する。

$$\eta_{ABPE} = \frac{J[\text{A/m}^2] \times (1.23 - E)[V_{RHE}]}{P[\text{W/m}^2]} \dots\dots\dots (\text{Ⅲ.2.1.1.1-4})$$

J: 電極電流密度（単位電極面積あたりの電流）

E: 電極電位（ただし、可逆水素電極(Reversible Hydrogen Electrode; RHE) に対する電位である  $V_{RHE}$  で示す。）

P: 入射光強度（単位時間、単位電極面積あたりの全受光エネルギー）

ABPE は、光電極活性を測定する電流－電圧曲線（I-V 曲線）と式Ⅲ.2.1.1.1-4 から得られる。ABPE は電極電位の関数であり、それぞれの光触媒材料の特性に依存したある電位で最大値を取り、その最大値は電極の潜在能力を表すと言える。水分解を実証するためのパラレルセルにおいては、エネルギー変換効率は酸素生成用光触媒シートと水素生成用光触媒シートの相性に大きく依存し（パラレルセルでの動作電位と、それぞれのシート単独で評価した際に ABPE 最大値が得られる電位とが一致するとは限らないため）、この ABPE 通りの効率を達成できるとは限らない。しかしながら ABPE は光触媒シートの性能評価の目安として有効な指標である。

光触媒シートの作成方法としては、スパッタ法や蒸着法等の真空成膜法と後処理とを組み合わせた方法や、光触媒粉末粒子を粒子転写法と称する手法で薄膜化する方法がある。得られた光触媒シートは、必要に応じて適当な助触媒を担持して評価される。



本プロジェクトにおけるこれまでの成果及び平成 26 年度中間目標の達成状況について表Ⅲ.2.1.1.1-1 にまとめた。

表Ⅲ.2.1.1.1-1 H26 年度中間目標と達成状況

	中間目標 (H26末)	成果 (現時点)	達成度	今後の課題と 解決方針
① 光触媒の吸収波長の 長波長化及び 光触媒の低欠陥化	光触媒等のエネルギー 変換効率(太陽エネル ギーが水素等の生成に 寄与する率)1%を達成 する	目標のエネルギー 変換効率を達成 した。	○	光触媒、助触媒各材料 の高品質化。薄膜界面 設計。
② 光触媒と助触媒の 界面の設計等				
③ 大表面積と物質拡散性 を両立するモジュール の設計等	光触媒等のエネルギー 変換効率を最大限に引 き出すモジュール化に 向けた技術課題の抽出 を行う	・簡易型セルの課 題抽出した。 ・複数の方式を選 定。	○	・水溶液中の光電気分 解のメカニズムの確認と それを踏まえた小型セ ル設計製作 ・生成ガス排出メカニズ ムの設計

◎大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達



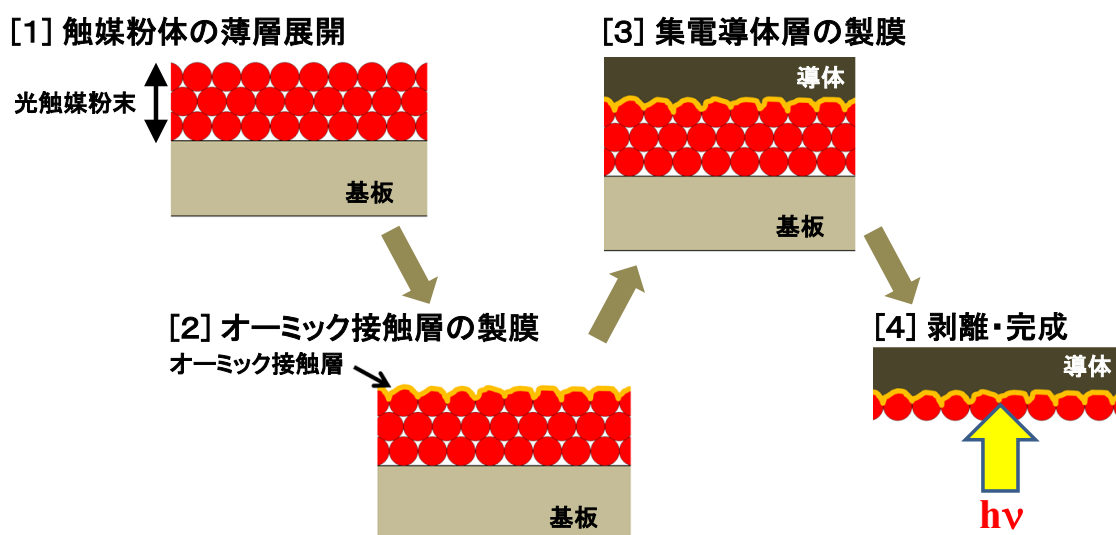
### Ⅲ.2.1.1.2 光触媒の吸収波長の長波長化及び光触媒の低欠陥化

光触媒の研究開発では、水素発生用と酸素発生用にそれぞれ最適な材料を開発し、変換効率の向上を目指した。ここでは詳細を述べることはできないが、主な検討内容の概要を以下に記載する。

#### 1) 光触媒の長波長化

##### (1) 粒子転写法

光触媒は、粉体で得られる材料系が多いため、これらの活性評価には粒子転写法で作成した光触媒シートを用いる。粒子転写法の詳細は以下である。まず基板上に光触媒粒子を堆積させ、その上にスパッタ法や蒸着法を用いてコンタクトをとるためのオーミック接触層を形成する。さらにその上に導電層を形成して最後に基板を剥離し、余分な粒子を超音波等により除去することで光触媒微粒子からなるシートを得る。図Ⅲ.2.1.1.2-1 にその工程図を示す。



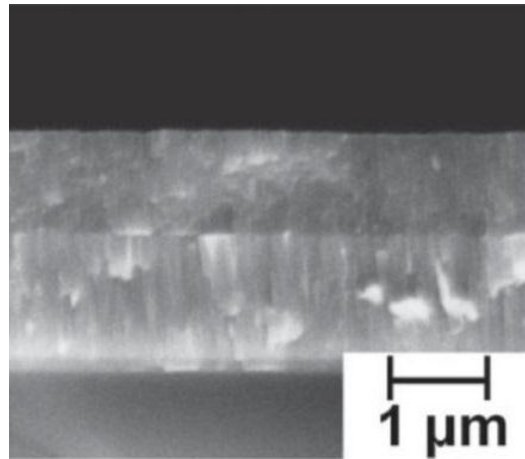
図Ⅲ.2.1.1.2-1 粒子転写法の概要

##### (2) 水素発生用光触媒

水素発生用光触媒として、様々なカルコゲナイド系、酸硫化物系の材料を検討した。カルコゲナイド系とは、硫黄やセレン等のカルコゲン元素で構成され、光の吸収係数が比較的大きいという特長がある。酸硫化物系は、酸化物における酸化物イオンの一部を硫化物イオンで置換するため、酸化物よりもバンドギャップが小さくなり、可視光化（吸収波長の長波長化）が期待できる。本研究開発では可視光を吸収可能でかつ水素生成が可能であるためこれらの材料系を選択した。

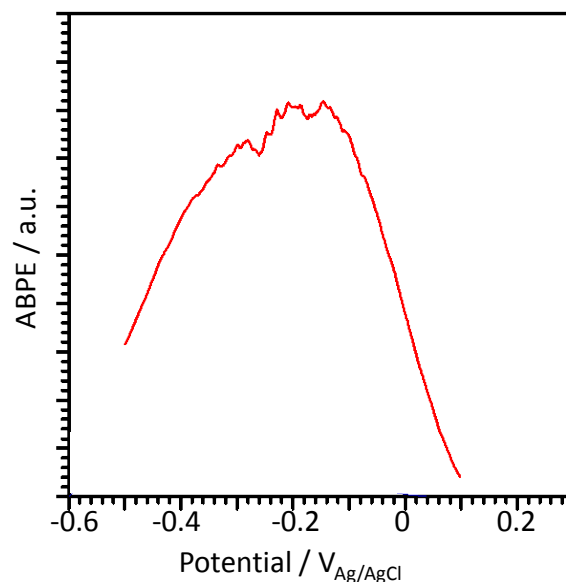
種々の検討を実施した中で、比較的長波長までの吸収があるカルコゲナイド系材料の1つで、非常に高いABPE値を得ることができた。尚、この光触媒材料は、複数の光触媒材料を組み合わせる可能性も考慮し、欠陥の少ない均一な薄膜形成が可能な真空成

膜法によって多層薄膜化した光触媒シートとして評価した。得られた光触媒シート断面の走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope ; SEM）による観察像を図Ⅲ.2.1.1.2-2に示す。



図Ⅲ.2.1.1.2-2 多層化した光触媒シート

性能評価は、この光触媒シートを用いた光電気化学特性評価を中心に行った。図Ⅲ.2.1.1.2-3には、疑似太陽光（AM1.5）を照射した際の ABPE を銀-塩化銀電極電位を基準とした電位 ( $V_{Ag/AgCl}$ ) に対してプロットした。この値は他の材料と比べて格段に高いものであった。低電位領域でも高い ABPE が得られ、適当な酸素発生用光触媒シートと組み合わせれば高効率な水分解システムが構築できると考えられる。



図Ⅲ.2.1.1.2-3 光触媒シート（図Ⅲ.2.1.1.2.1-2）の性能

### (3) 酸素発生用光触媒

酸素発生用光触媒として、様々な酸化物系、窒化物系・酸窒化物系の材料を検討した。これらの中で、酸化物系材料である化合物 A は、吸収端波長がさほど長波長ではないが、酸素発生用光触媒として好ましい性質を持っており、最終的な太陽エネルギー変換効率である 10%を目指すことはできないものの様々な課題抽出を行うには好ましい材料である。そこで、この材料について詳細に検討を行った。

マイクロ波を使ってフッ素ドープ酸化錫 (FTO) 透明電極上に化合物 A の薄膜を積層した電極を作成して評価したところ、疑似太陽光照射下において、従来の方法で作成した薄膜電極よりも 1.5 倍大きい光電流を与えた。さらに、この化合物 A の上に、助触媒 X を成膜法を用いて担持したところ、未修飾と比較して約 3 倍、平成 26 年度中間目標の太陽エネルギー変換効率を達成できる高い光電流値が得られた (図 III.2.1.1.2-4)。助触媒 X の機能の詳細は検討中である

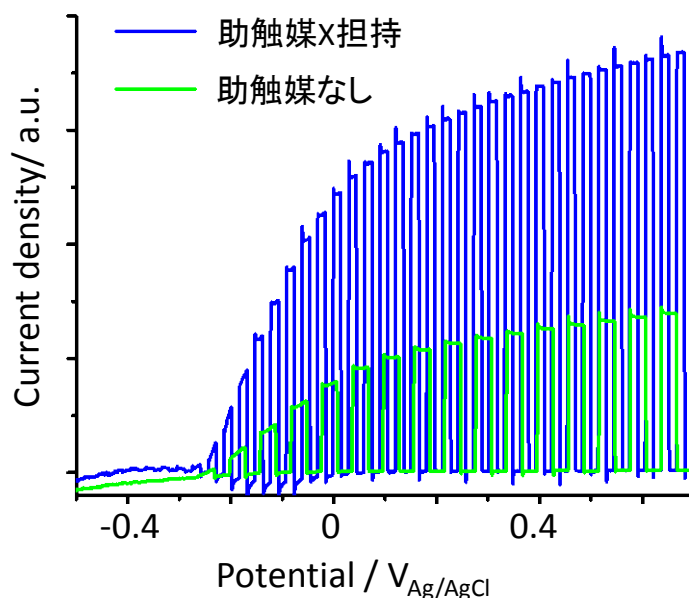


図 III.2.1.1.2-4 助触媒 X を担持した化合物 A 光触媒シートの電流電位特性

## 2) 光触媒の低欠陥化

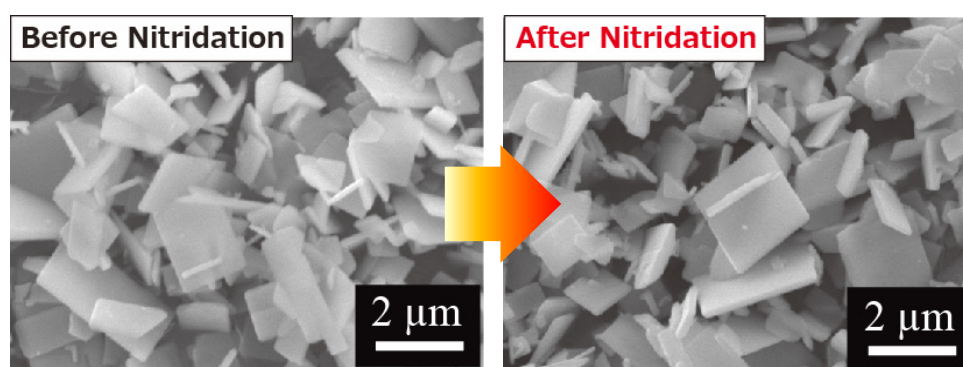
### (1) フラックス法

フラックス法とは液相を介する結晶育成技術の一種である。フラックス (= 融剤、溶媒。主に溶融した酸化物、ハロゲン化物、塩、金属などを使用) に溶質を溶解させ、溶液の冷却やフラックスの蒸発による過飽和度の変化を駆動力として、結晶が成長する。一般に、目的物質の融点以下の温度でその単結晶を育成できる、熱歪みや欠陥の少ない高品質な結晶を育成できる、自形 (結晶本来の形) の発達した結晶を育成できる、等の利点があると言われ、結晶の高品質化による光触媒性能の向上や、結晶形状制御による助触媒の異方修飾に期待できる方法である。

一方で、酸窒化物や窒化物の光触媒結晶の一般的な作製方法のひとつとして、目的となる元素を含む酸化物前駆体を窒化する方法がある。この場合、前駆体の結晶形状をフラックス法によって制御することで、最終目的の酸窒化物や窒化物の形状を制御できる。

そこで本事業では、窒化物あるいは酸窒化物の酸素発生用光触媒の合成において、光触媒結晶の欠陥低減・高品質化および形状制御を目的として、前駆体素材の改質や窒化プロセスを含めてこのフラックス法を幅広く利用し、高品位な酸窒化物および窒化物光触媒結晶を育成することを試みた。

検討の一例を図Ⅲ.2.1.1.2-5に示す。フラックス法により板状形態の酸化物前駆体が得られ、その窒化によっても形状を保った酸窒化物が得られたことがわかる。今後はさらに、これらの粉体を光触媒シート化し、光電極活性を測定して、高性能化にむけたフラックス処理の条件にフィードバックする。



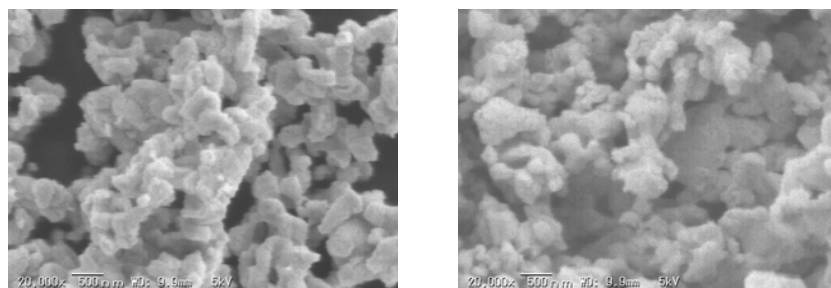
図Ⅲ.2.1.1.2-5 フラックス合成した酸化物前駆体結晶（左）およびその窒化により合成した酸窒化物（化合物 B）結晶（右）の SEM 像

## (2) アモノサーマル法

金属窒化物は古くから高温材料や各種コーティングなど、耐環境性材料として広く研究されてきた。近年になって、青色 LED やそのほか高機能な半導体材料として窒化ガリウム (GaN) が世界的に注目され、多くの研究者が高品位な結晶作製に注力して激しい競争を繰り広げているのが現状である。しかし窒化物を例えば蛍光体・光触媒などの機能性材料として考えた場合、バルク物性の平均値よりも結晶中の格子欠陥などの局所的な構造の影響が非常に大きくなってくる。このように窒化物を従来のような耐環境性材料から、新しく機能性材料としての研究に移行する場合、従来の窒化物合成の方法論をもう一度はじめから見直す必要があると考えられる。

本事業では、これら光触媒材料として用いられる金属窒化物系に高圧超臨界アンモニア流体を利用したアモノサーマル法を応用することにより、欠陥を抑制した高活性窒化物光触媒の低温合成を目指した検討を実施する。アモノサーマル法は溶液相からの結晶成長法の一つであり、一般的な窒化物・酸窒化物の合成法であるアンモニア気流下での加熱処理と比較して、平衡に近い状態での結晶成長が可能であるため、結晶欠陥生成の抑制が期待される。しかし、試料に接触するアンモニアの温度を均一にすることは難しく、合成物質の均質化や再現性の向上が望まれている。

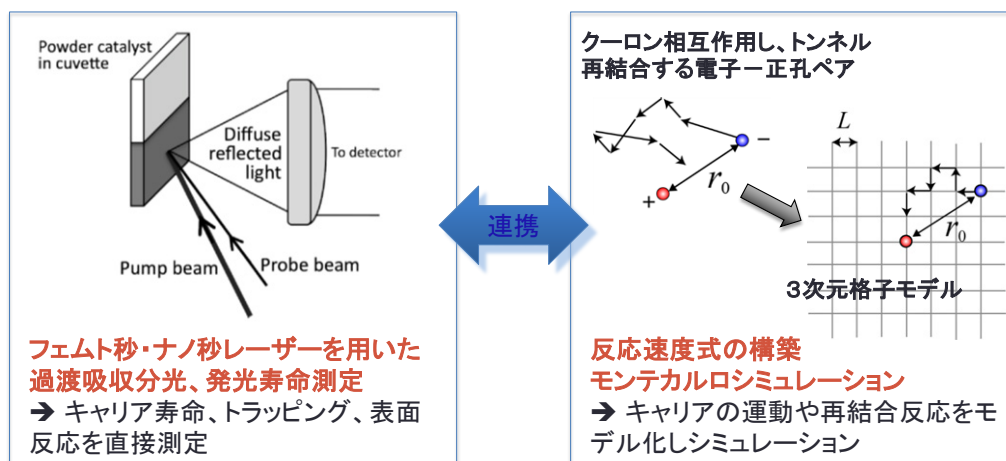
アモノサーマル試験を行った結果の一例を、図Ⅲ.2.1.1.2-6に示す。アモノサーマル処理によって結晶粒径が大きくなったことがわかる。今後は、これらの光触媒活性を試験すると共に、光触媒活性のさらなる向上を狙った検討を行う。



図Ⅲ.2.1.1.2-6 アモノサーマル処理前（左）と処理後（右）の化合物 C（窒化物）の表面形態変化

### (3) キャリアダイナミクス解析

現在開発されている光触媒材料の欠陥の評価法構築を目指し、フェムト秒・ナノ秒時間分解レーザー分光を利用した光過渡吸収分光・発光寿命測定により、キャリア寿命、トラッピング、表面反応を追跡し、計算的手法（理論解析、シミュレーション）とを連携させ、励起キャリア（電子、正孔）の固体内での振る舞いの解明に取り組んだ。図Ⅲ.2.1.1.2-7に、キャリアダイナミクス実験と理論的解析の連携による本評価の骨格を模式的に示した。この解析を通じて、各触媒材料の問題点の定量的な明確化を実現し、高性能化への指針を提示することをめざす。



図Ⅲ.2.1.1.2-7 光触媒材料の欠陥の評価法構築  
(キャリアダイナミクス実験と理論的解析)

### Ⅲ.2.1.1.3 光触媒と助触媒の界面の設計等

太陽光エネルギーを用いて水を分解する光触媒はほとんどの場合、これまで述べてきたように、光を吸収する母材である化合物半導体の光触媒表面に水素発生及び酸素発生を促



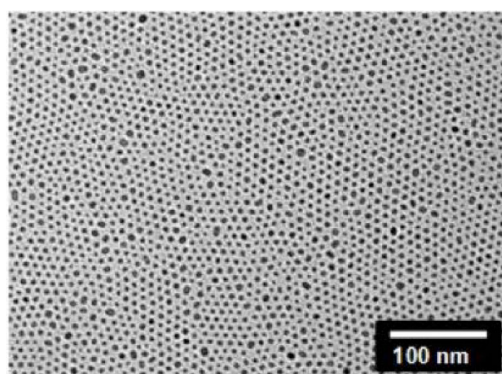
進する助触媒物質をそれぞれ分散担持して用いる。より高い太陽光エネルギー変換効率を得るために光触媒と助触媒の界面の設計等は重要なポイントであり、本事業の最初の3年間（H24-H26年度）においては、助触媒物質の選定及びその光触媒表面への担持法について、光触媒材料そのものの開発と並行して取り組んでいる。

助触媒物質の選定とその光触媒表面への担持法は、光触媒基材ごとに各論的に試行錯誤で吟味して最適化を図り水素・酸素生成活性を向上させるアプローチをとっていく必要があり、前項Ⅲ.2.1.1.2のなかでも各々の光触媒基材ごとに既存の助触媒担持後の最高の光触媒活性が示されている。

一方、新しいアイデアに基づき、各種の光触媒基材物質に対して横断的に活性を高め得るものとして、①固体系助触媒（ナノ粒子助触媒）と、②錯体系助触媒のそれぞれの開発について取り組んでいる。

#### 1) 固体系助触媒：材料系の探査とナノ粒子化・高分散担持法検討

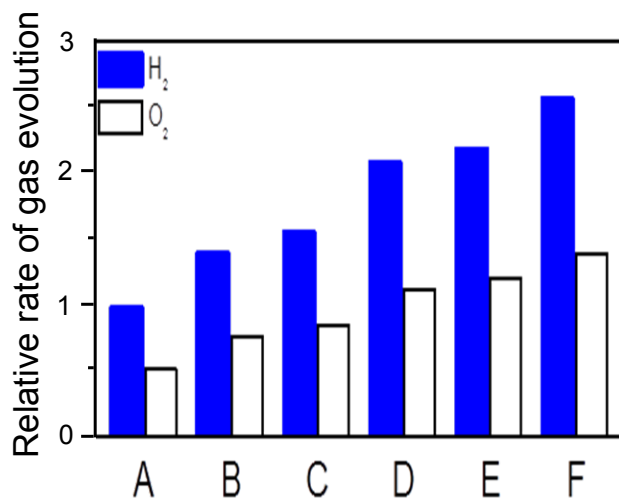
ナノ粒子助触媒は、金属、合金、金属酸化物、金属硫化物を、有機界面活性分子の存在下で粒径約10nm前後の微粒子に仕上げたものである。図Ⅲ.2.1.1.3-1に、本事業による検討で合成に成功した単分散なナノ粒子Yの透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope；TEM）による観察像を示す。



図Ⅲ.2.1.1.3-1 ナノ粒子YのTEM像

ナノ粒子化することで、重量あたりの表面積が増大する、助触媒内部でのキャリアの移動距離が短くなる、さらに光触媒の光吸収を妨げにくくなるなどの効果が期待される。各種の助触媒活性を示す成分を直径数十nm以下のナノ粒子に形成し、それらを光触媒に助触媒として担持することで、いくつかの系で明白な活性向上が得られている。

その一例として、酸素発生促進が期待できる2元系のナノ粒子Zを、あらかじめ水素生成助触媒で修飾した光触媒P（粉末）へ担持し、粉末懸濁系（図Ⅲ.2.1.1.1-7参照）で水から水素・酸素への完全分解反応の活性評価を行った結果を図Ⅲ.2.1.1.3-2に示す。ナノ粒子Z未担持（図A）に比べ、ナノ粒子Zで組成を変えたもの（図B-F）のいずれも、水完全分解光触媒活性が上昇し、最も高い場合、無担持の場合と比較して2.6倍高い活性が得られた。この結果は、ナノ粒子Zが酸素生成助触媒として効果的に働くことを示している。



図Ⅲ.2.1.1.3-2 ナノ粒子 Z を担持した光触媒 P の水分解触媒活性  
(A) ナノ粒子 Z なし、(B-F) ナノ粒子 Z 担持

## 2) 錯体系助触媒：高活性化と担持法検討

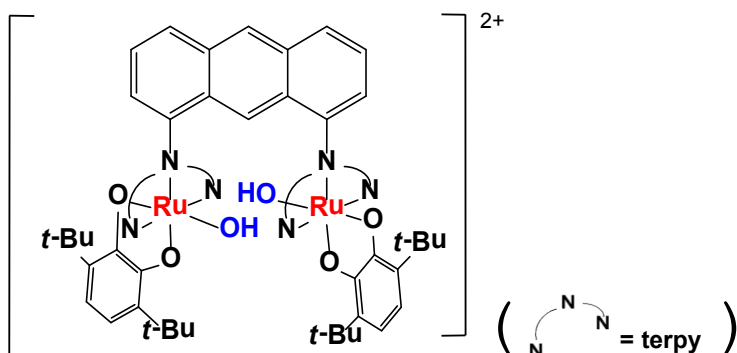
光半導体を基本とする水の完全分解光触媒開発において、光触媒上に水素または酸素発生活性点となる助触媒の存在が必要不可欠である。従来は、水の分解活性の高い白金 (Pt)、ルテニウム (Ru) 金属などを光触媒粒子/電極上に担持してきた。このような単体の貴金属を用いた助触媒は、水の分解活性は高いが、同時に水素と酸素を水へと戻す逆反応を触媒する恐れがある。また、必要とする貴金属の量が多くなるため、元素戦略の観点からも不利である。

一方、錯体を基にする分子触媒では、分子設計により多様な機能を触媒分子に付加することが可能であり、また、分子レベルでの反応機構解明も固体触媒よりも精緻に行うことが出来る。従って、解明した反応機構を分子設計にフィードバックすることが可能で、触媒の改良を論理的に行うことが出来る。このような分子設計戦略を用いれば、貴金属助触媒で問題となる水素と酸素から水を生成する逆反応についても、高い基質選択性を導入することによって目的とする反応 (水素生成反応、酸素生成反応) の選択性のみを究極に高めた分子を設計することで回避可能と考えられる。

さらに、固体系助触媒と比較すると、錯体系助触媒はその性能を光触媒に担持せずに単独で評価することも可能であり、この点は触媒改良を進める際に大きなアドバンテージとなりうる。

このような観点から、光触媒と複合化する錯体系助触媒の開発を行う。錯体触媒は水素発生触媒及び酸素発生触媒の開発を別個に行い、それぞれ光触媒との複合化を検討する。具体的には、電解液中で水素発生、及び酸素発生に活性な金属錯体分子を光触媒材料に固定化して、触媒活性を向上させることを試みた。酸素発生触媒については、水が酸化される反応機構に関して統一的な見解が無く、光及び電気化学的酸素発生の分子触媒はこれまでほとんど報告例がない。本事業に参画しているグループにおいて開発された 2 核ルテニ

ウム (Ru) 錯体触媒 (図Ⅲ.2.1.1.3-3) は、分子触媒としては現在までで最も高い性能を有する電気化学的な酸素発生触媒であり、詳細な反応機構が明らかにされている。本事業では、この錯体を検討材料として選定し、光触媒上への固定化・複合化を検討した。



図Ⅲ.2.1.1.3-3 酸素発生 2 核ルテニウム錯体 ([Ru<sub>2</sub>])

#### Ⅲ.2.1.1.4 大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等

光触媒を用いた水からのソーラー水素製造という本事業の将来の実用化を考えた際に、大表面積と物質拡散性を両立する高効率な光触媒パネル・モジュールの開発が必須であるが、このようなパネル・モジュールを開発するための第一ステップは、小面積のセルを開発することである。光触媒セルの基本構成はいくつかの方式が考えられるが、ここでは、吸収端が長波長の光触媒を開発できた際に最も適している構造の1つと考えられる平行セルの検討の結果を示す。平行セルは酸素発生用光触媒シートと水素発生用光触媒シートから成る 2 電極セルであり、外部電圧 (外部からのエネルギー) を加えずに水を光分解することができるものである。

セルの検討のほか、水素と酸素が混合気として発生した際に問題となる爆発を回避するための原理や、爆発を回避するモジュール構造で問題となる狭流路内での圧力損失、連続動作時に問題となる気泡の除去についても併せて検討を行った。

##### 1) 小面積セル (平行セル) の試作

本プロジェクトの研究によって開発された、いくつかの光触媒シートを用いて、小面積セルの試作を行った。その中で、酸素発生光触媒シート、水素発生光触媒シートそれぞれに、Ⅲ.2.1.1.2 1)(2)および(3)で記述した材料をベースとしたものを用い、これら 2 つの光触媒シートを電気的に接続し疑似太陽光を照射することにより、水素と酸素を 2 対 1 の比率で得ることに成功した。このときの太陽エネルギー変換効率は 26 年度の間目標である 1%を超える値を得ることができた。

##### 2) 安全なガス分離システムを備えた実用的光触媒モジュール設計に向けた検討

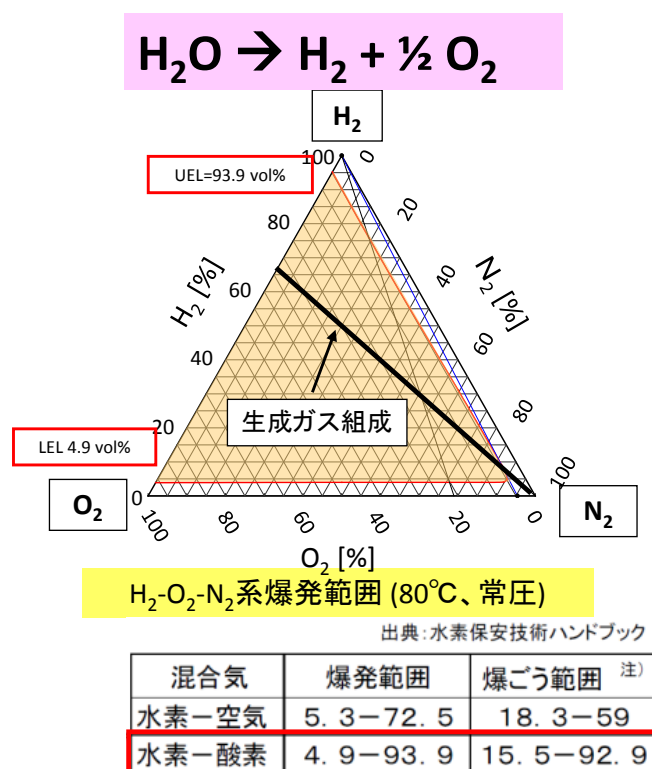
太陽光水分解の光触媒反応器 (光触媒パネル) 構造は、大きく 2 種類に分類することができる。1 つは H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> が生成する場所を隔膜等によって 2 室に区切る『分離生成型』で



あり、古くから行われている水の電気分解と同様の構造である。もう1つは  $H_2$ 、 $O_2$  の生成する場所を区切らず、混合ガスとして生成させる『混合生成型』である。両者にはそれぞれ一長一短がある。『分離生成型』は生成ガスを分離するためのプロセスが不要である利点はあるものの、パネルやモジュールの構造や構成が複雑になるうえ高価な部材が必要となり、結果として高コストとなると考えられる。一方、『混合生成型』は、パネルやモジュールの構造や構成が単純で低コストを実現し得るといった利点があるとされる。

本事業においては、光触媒パネル（あるいは光触媒モジュール）としてコスト競争力が高いと考える『混合生成型』に着目して検討を進める。

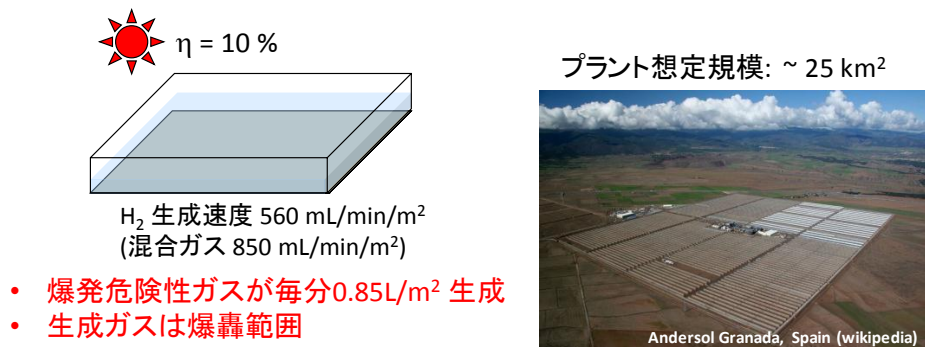
『混合生成型』の反応器内では、 $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$  の反応式に示されるとおり、爆鳴気である  $H_2 : O_2 = 2 : 1$  の混合ガスが生成する（図Ⅲ.2.1.1.4-1 上）。『混合生成型』の実現には、爆発を回避し、生成する水素、酸素混合ガスから安全に水素を取り出す分離技術が不可欠である。可燃性ガスの爆発回避手法としては、一般的に不活性ガスによる希釈で可燃性ガスの濃度を下げて爆発範囲を避けることが行われる。しかし、 $H_2$ 、 $O_2$  混合ガスの爆発範囲は  $H_2$  濃度 4-95% ときわめて広く（図Ⅲ.2.1.1.4-1 下）、一般的な可燃性ガスに用いられる不活性ガス希釈をそのまま適用すると、低コスト化の利点が活かせなくなる。従って、これまでとは違う新規な分離方法の開発が必須である。



図Ⅲ.2.1.1.4-1 水分解による生成ガスの危険性

本事業で目標としている太陽光エネルギー変換効率 10%の場合、爆発危険性の高い水素・酸素混合ガスが毎分  $0.85L/m^2$  で生成することになる（図Ⅲ.2.1.1.4-2 左）。また、本

事業の後段におけるオレフィン合成の原料として想定する必要水素量から、 $\text{km}^2$ オーダーの水素生成プラントを想定している（図Ⅲ.2.1.1.4-2 右に例示）。このような大面積に大量の可燃性ガスを展開するプロセスは実績、研究ともに例がなく、これを安全かつ低コストに実現できる  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  分離技術を開発することが本事業の重要な課題であり、H24-H26 年度はそのための技術課題を抽出すべく検討を行っている。



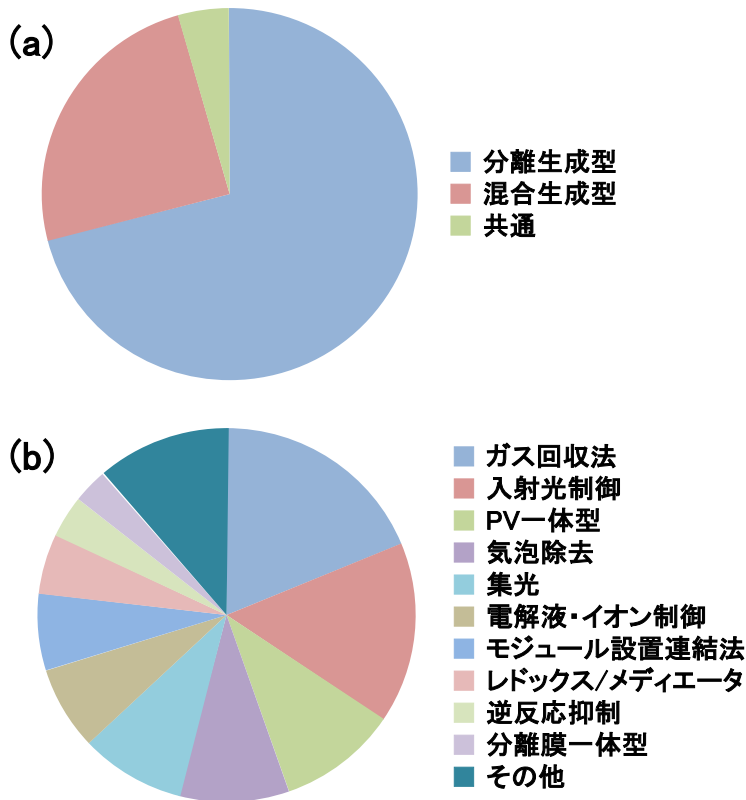
図Ⅲ.2.1.1.4-2 本事業で想定する水素プラントにおけるガス発生量（左）とプラントイメージ（右）

本事業では、上述した安全かつ低コストに実現できる  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  分離技術の原理として、水素濃度を爆発下限界以下で生成ガスを取り扱う方式と、着火が起こっても拡大しない安全機構を備える装置で生成ガスを取り扱う方式の 2 方式を選定して、爆発回避法を検討している。

## (2) 光触媒パネル／モジュールに関する先行技術調査

光触媒水分解による水素製造の安全性を検討するにあたり、光触媒パネルの構成に関する公知技術調査を特許中心に行った。現段階では光水分解の技術開発が光触媒材料の開発、特に光応答電流観測による半反応での研究に力点が置かれていることから、光触媒パネル／モジュールの構造そのものや運転様式に関する研究例の数は多くはなく、また、実用化を想定した光触媒パネルの研究も光触媒電極を用いた『分離生成型』の研究例が多かった（例えば、Nocera (JCAP) らの US2010/0133110A1）。

2014 年 2 月までに公開されている特許出願のうち、光触媒水分解に関する特許を抽出し、出願動向および技術内容の解析を行った。図Ⅲ.2.1.1.4-3 に出願動向をガス生成方式、解決課題別に比較した。



図Ⅲ.2.1.1.4-3 触媒水分解用反応器に関する特許出願動向  
(a) ガス生成方式による分類、(b) 課題による分類

ガス生成方式で分類すると、『分離生成型』の出願件数が多く、この傾向は国内出願で特に顕著であった。解決課題別では、ガス回収方法、入射光制御（効率最大化）方法に関するものが最も多く、次いで太陽電池（太陽光発電=photovoltaic ; PV）一体型とすることを特徴とする技術が多くみられた。

本事業で着目した『混合生成型』の光触媒パネル／モジュールは、国内外でも開発例のない技術であり、今後の出願によって要素技術をPJで独占することが可能と思われる。

### Ⅲ.2.1.1.5 まとめ

<中間目標の達成状況と今後の取組>

ここまで、光触媒や助触媒及びこれらのモジュール化技術等の研究開発について、平成24年10月のプロジェクト開始時点から平成26年7月までの開発の進捗と成果を述べてきた。これらの成果により、平成26年度中間目標をいずれも達成することができた。

以下に、本プロジェクトの光触媒分野における3つの研究開発項目について、平成26年度中間目標と現在までの達成状況（成果）をまとめた。

【研究開発項目① 光触媒の吸収波長の長波長化及び光触媒の低欠陥化】 および

【研究開発項目② 光触媒と助触媒の界面の設計等】

〔H26年度中間目標〕

光触媒等のエネルギー変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）1%を達成する。

〔現在の達成状況（成果）〕

目標のエネルギー変換効率を達成した。

【研究開発項目③ 大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等】

〔H26年度中間目標〕

光触媒等のエネルギー変換効率を最大限に引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を行う。

〔現在の達成状況（成果）〕

- ・簡易型セルの課題を抽出した。
- ・モジュール方式を複数選定した。

今後、次の平成28年度中間目標達成に向け、3つの研究開発項目それぞれについて以下の研究開発方針を掲げ、取り組みを行う。

【研究開発項目① 光触媒の吸収波長の長波長化及び光触媒の低欠陥化】 および

【研究開発項目② 光触媒と助触媒の界面の設計等】

〔H28年度中間目標〕

光触媒等のエネルギー変換効率3%を達成する。

〔今後の研究開発方針〕

光触媒、助触媒各材料の高品質化。  
薄膜界面設計。

【研究開発項目③ 大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等】

〔H28年度中間目標〕

光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。

〔今後の研究開発方針〕

以下の項目について取り組む。

- ・水溶液中の光電気分解のメカニズムの確認とそれを踏まえた小型セル設計製作
- ・生成ガス排出メカニズムの設計

<最終目標の達成可能性>

最終目標（33年度末）の達成見通しについては、研究開発項目①-③それぞれについて、以下述べるようにいずれも十分に可能であると考えている。

**【研究開発項目① 光触媒の吸収波長の長波長化及び光触媒の低欠陥化】**

水素生成用光触媒材料に関しては、既に十分に長波長を吸収する材料を用いて検討を行っている。酸素生成用光触媒材料に関しては、逐次長波長化および高活性化を行っており、目標達成の為に必要な 600nm 以上で動作する材料開発が十分に可能である。

**【研究開発項目② 光触媒と助触媒の界面の設計等】**

ナノ粒子の利用や表面/界面設計によって、活性・安定性の向上が確認されており、目標達成の見通しは十分にある。

**【研究開発項目③ 大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等】**

現在取得中の光触媒パネルに関する様々のパラメータを用いることにより、最終目標達成の見通しは十分にある。

<海外の研究開発に対する本 PJ 研究開発の優位性>

本事業ではすでに、水素発生用材料及び酸素発生用材料のいずれでも、諸外国の研究機関と比べても遜色ないエネルギー変換効率（ABPE）を得ている。

単結晶材料に比べて大面積化が容易で安価な多結晶材料を用いており、さらに水素生成用材料と酸素生成用材料の両方、およびその組み合わせを独自に開発できる点で、極めて高い技術水準を有し、かつ拡張性においても一定の優位性を保持しているといえる。本事業では長波長応答する光触媒を光触媒シートとして固定化して水を分解し、後段のプロセスで水素と酸素を分離精製することを想定している。こうした設計で物質移動の問題を回避しシステムの拡張性を担保することは諸外国のプロジェクトには見られない独創的な点であるといえる。

光触媒材料開発においては既存の材料群にとらわれず様々な半導体材料を検討している。将来的には材料群の絞り込みを検討するが、検討中の光触媒材料は熱力学的な観点から優れた性能を示す可能性が高く、かつ長波長側の光を吸収することが可能であることから、太陽エネルギー変換反応の効率を劇的に向上させるポテンシャルを有している。比較的短波長側に吸収端波長がある光触媒材料を用いて水分解反応の効率を向上させる技術課題を抽出し、成果を長波長応用材料に応用していくことで、将来的にそれらの材料群の性能を引き出すことができるようになると期待され、合理的な戦略であると考えられる。

### III.2.1.2 水素分離膜及びモジュール化技術等の研究開発

光触媒による水分解によって化学量論組成 2 対 1 で同時発生する水素と酸素の混合気体は爆発性がある為、安全に効率よく分離する必要がある。そのためには図 III.2.1.2-1 に示したように、高性能な分離膜の開発と、分離膜モジュールの安全設計が必要となる。高性能な分離膜の要件としては、高い水素/酸素分離選択性と高い水素透過量があげられる。また水素と酸素を安全に効率よく分離するモジュール設計としては、爆発範囲外で生成ガスを取り扱う方式（以降、爆発範囲外方式）と、着火が起こっても拡大しない安全機構を備える装置で生成ガスを取り扱う方式（以降、着火非拡大方式）があげられる。

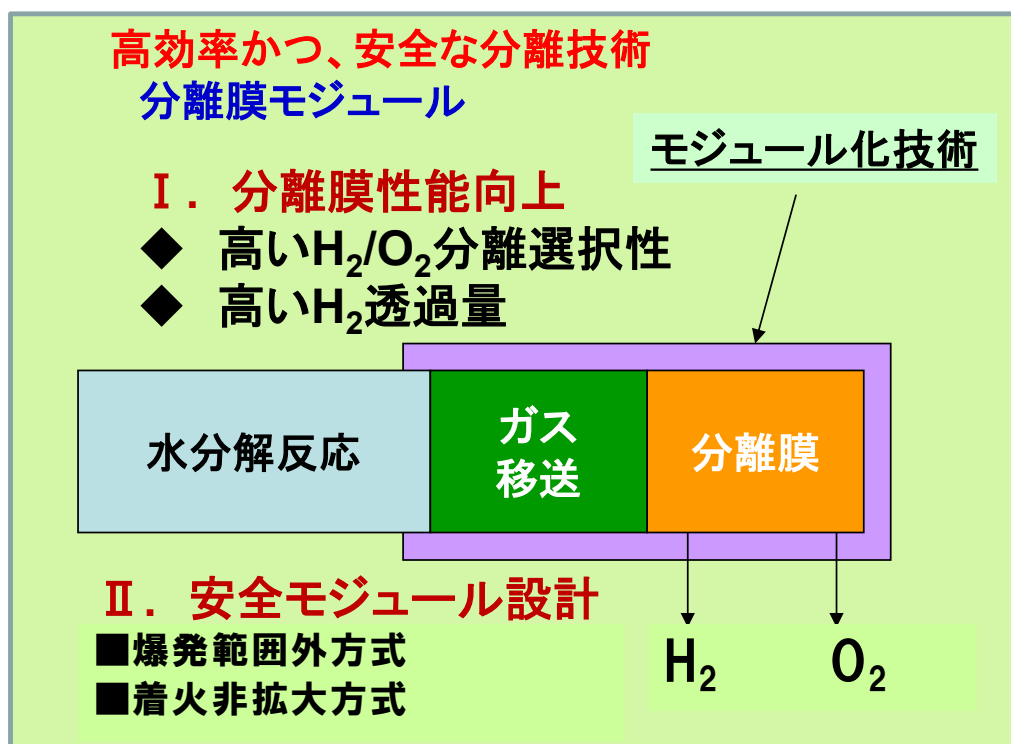


図 III.2.1.2-1 分離膜開発の位置づけ

分離膜及び分離膜モジュールの開発の進め方を図 III.2.1.2-2 に示した。

水素分離膜としてはポリマー膜が知られており、水素/酸素の分離では分離性能を示すパーミエンス比が高い報告例があるが、水素の透過速度としては十分でなく、ゼオライト膜の 1/10 以下であるものが一般的である。また水分解で生成する水素/酸素の分離には水蒸気が含まれることが想定されるが、水蒸気による可塑化によって性能が低下することが指摘されている。そこで本プロジェクトの分離膜の開発においては、有望な材料系としてゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜の 3 種類を対象に研究開発を進める。以下に 3 種類の膜を選定した狙いを記載する。

ゼオライト膜：ゼオライト膜は三井造船が 1997 年に世界で最初に実用化した日本発の材料である。この膜は A 型のゼオライト膜であり、結晶粒界が多くゼオライトの細孔が使われないため、ガス分離においては十分な分離性能が出ない。これに対し、高シリカアルミナ比を有する新規な CHA 型ゼオライト膜が開発されており、結晶粒界が少なく、かつ

透過速度が速い特徴がある。この優れた特徴は3次元細孔を有し、かつ骨格密度が小さいCHA構造のゼオライトを、配向性を制御して膜化していることによって得られており、既に特許も公開されている。透過量は高く優れているが、分離性能としては現時点では、CHA構造の細孔径（3.8Å）が酸素の大きさ（3.4Å）に近いため十分ではない。そこで、このCHA構造のゼオライト膜の細孔径を制御する、あるいは水素・酸素分離に適した細孔径をもつゼオライトを緻密に膜化することができれば、水素の透過量が大きく、かつ水素と酸素の分離を効率よくできる可能性が考えられる。

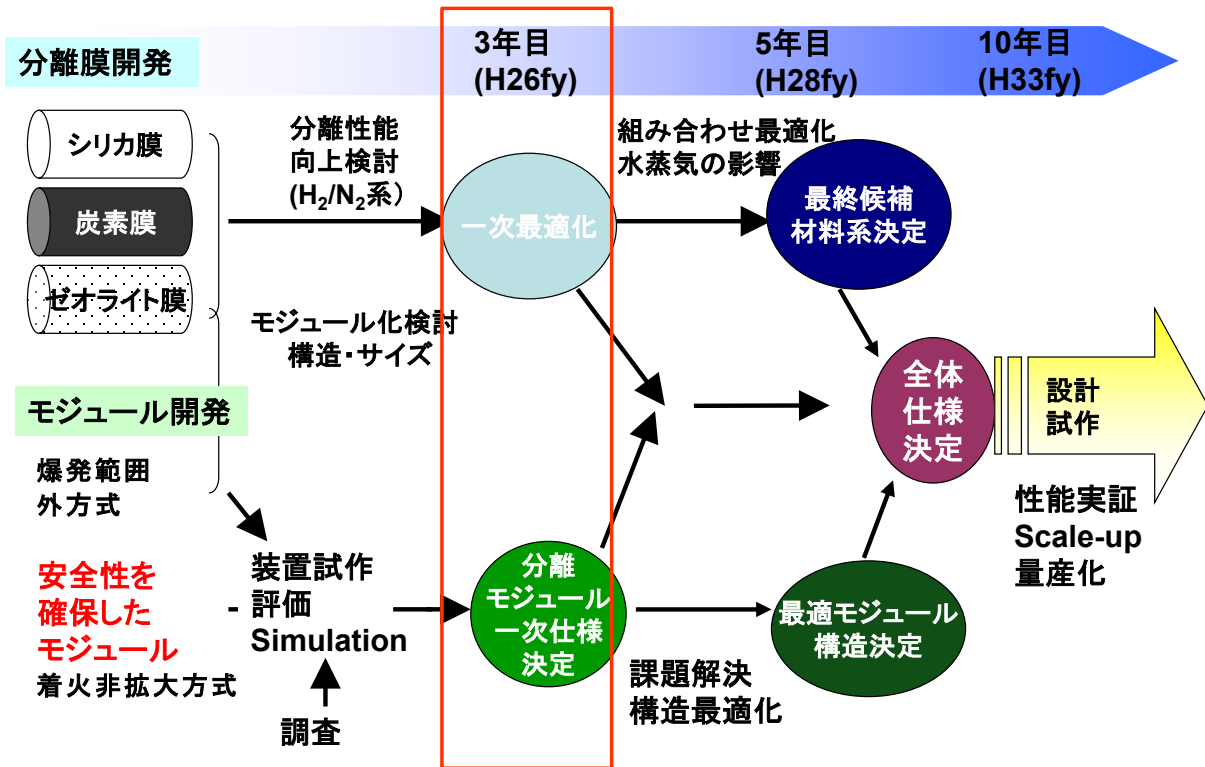
シリカ膜：支持体上にシリカネットワークを形成して膜化したものである。ネットワークのマイクロ孔を水素が通過するのに対して、酸素は分子の直径からマイクロ孔を通過できずに欠陥であるメソ孔を Knudsen 拡散的に通過していると考えられる。このため、温度を上げると水素の透過速度は上昇するが、酸素の透過速度はあまり上がらないために、高温では水素の透過性能、分離性能共に上がる。現状のシリカ膜では100°Cの透過において水素と窒素の理想分離係数が900の膜が開発されている。分離性能は非常に高いが、水素透過量としてはポリマー膜と同程度である。高温にすれば水素の透過量は上昇するが、分離において外部から熱を加えることはエネルギーロスになるので、低温において高い分離性能を維持しながら水素透過量を上げることができれば、非常に有望な分離膜となる可能性がある。

炭素膜：通常、ポリマー膜を高温で焼成して得られ、焼成温度によって分離性能が変化する。分離係数が高いものがあるが、水素の透過量が十分でない。ただし、ポリマー膜で起こるような水蒸気による可塑化（膜の劣化）は起こらず、耐久性は優れていると考えられるので、合成条件などにより透過量が増加すれば、高性能な分離膜となる可能性がある。

それぞれの特徴を考慮してプロジェクト開始3年目の膜性能の目標値（自主中間目標）を定め、その後、膜の組み合わせを含めた最適化を進める。また、実際の系では水蒸気が存在するため、水蒸気の影響についても検討を進め、5年後に最終候補材料系を決定する。一方、分離膜モジュールについては、爆発範囲外方式、着火非拡大方式について、プロジェクト開始3年目までに、調査とモデルモジュール作成を通じて課題を明確化し、基本モジュール仕様を決める。その後、課題の解決を通じて最適化を進め、5年目には分離後の組成が爆発範囲を回避できる方式と最適モジュール構造を決定する。6年目以降は、最適化された分離膜と分離膜モジュールを組み合わせで全体仕様を決定し、高効率で安全な分離膜モジュールを完成する。また、分離膜については、長尺化と耐久性についての検討を行い、実際の光触媒系と組み合わせで実ガスにおける性能の実証、耐久性の確認を経て、分離膜および分離膜モジュールの完成へと進めていく。

今後はロードマップに従い、水蒸気存在状態での膜の最適化等と分離膜モジュールの構造最適化を進め、両者を組み合わせ、耐久性テスト等を行うことで、最終目標の達成が可能である。

# 分離膜モジュール開発の Road-Map



図Ⅲ.2.1.2-2 分離膜及び分離膜モジュールの開発ロードマップ

1) 水素と酸素を分離できる開孔径を有する薄膜材料およびその合成法の開発

## (1) 要約

光モジュール（光触媒パネル）において水素と酸素の混合ガスが発生する場合、この混合ガスから水素を安全に分離する必要がある。水素および酸素の動力的直径はそれぞれ  $2.9 \text{ \AA}$ 、 $3.5 \text{ \AA}$  であり、本プロジェクトでは、水素と酸素分子の直径差を利用した分子篩機能を持つ分離材料を開発し、この材料からなる分離膜及びモジュールを用いて混合ガスからの水素分離を検討する。水素分離膜として有望な材料系として、ゼオライト膜、シリカ膜、炭素膜の3種類を対象に研究開発を進めるが、これらは水素の透過量、水素・酸素の分離性能（パーミエンス比）にそれぞれ特徴があり、実際に分離モジュールを作成する際は、単一の膜材料で分離目標を達成することを目指すだけでなく、コスト面も考慮して異なる材料の膜モジュールを複合化して水素分離を行うこともあわせて検討する。なお、シリカ膜では、本プロジェクトにおける応用環境となる水共存下では、開孔内での水の凝縮による水素の透過度（パーミエンス）の低下や、欠陥生成による水素選択性の低下が強く懸念されている。そこで、本プロジェクトでは、シリカ膜に耐水性を付与するための表面処理材料としての応用が期待できる有機・無機ハイブリッド材料の探索合成と疎水性の評価、および水素分離膜としてのガス透過特性を評価する。

当初3年間は爆発の危険性の低い水素と窒素の混合気体を用いるため、各材料系では水素と窒素の分離において表Ⅲ.2.1.2.1.1-1の個別性能を持つ膜材料を開発することを自主



中間目標として設定した。自主中間目標は平成 26 年度での各膜の性能を数値化したものである。

表Ⅲ.2.1.2.1.1-1 3種類膜の検討前と自主中間目標の性能

	自主目標値		検討前の性能		開発のポイント
	水素のパーミエンス mol/m <sup>2</sup> ・s・Pa	水素/窒素の パーミエンス比	水素のパーミエンス mol/m <sup>2</sup> ・s・Pa	水素/窒素の パーミエンス比	
ゼオライト膜	>3.0x10 <sup>-7</sup>	>25	3.0x10 <sup>-7</sup>	6	細孔径の制御
シリカ膜	>1.0x10 <sup>-7</sup>	>100	7.0x10 <sup>-9</sup>	900	低温合成条件の最適化
炭素膜	>1.0x10 <sup>-7</sup>	>45	1.0x10 <sup>-8</sup>	100	原理の確認と再現性

これらの目標値に対して、ゼオライト膜では、マイクロ開孔径の後処理に加えて薄膜化を行い、あるいは、より小さい開孔径を持つゼオライト膜の合成を実現し、自主中間目標を達成した。

シリカ膜では、分離活性層における欠陥生成を抑制するため、シリコン原料及び反応ガスのバランス、ガス流れを含む CVD 条件、原料ガスのサイズと中間層の開孔径のマッチングについて検討した。また、一般的にシリカ膜は水蒸気耐性が低い傾向があるので、シリカ膜の表面に疎水的シリカ成分の修飾を行うハイブリッド系分離膜を対象に合成手法、および膜材料の化学組成の最適化を検討した。これらの検討の結果、ガス透過特性の自主中間目標を達成した。

炭素膜では、最適化した製膜条件を基に前駆体および焼成条件などを制御して、ガス透過特性の自主中間目標を達成した。

このように、これらの方針でそれぞれ検討を進めた結果、すべての種類の膜材料で自主中間目標を達成することができた。今後は、各膜材料でさらなる性能向上検討を進めるとともに、平成 27 年度以降は、水蒸気存在下での性能把握、水素/酸素分離性能の把握、膜材料の組み合わせも含めた最適化への検討へと進む予定である。

## (2) ゼオライト膜

### i) 要約

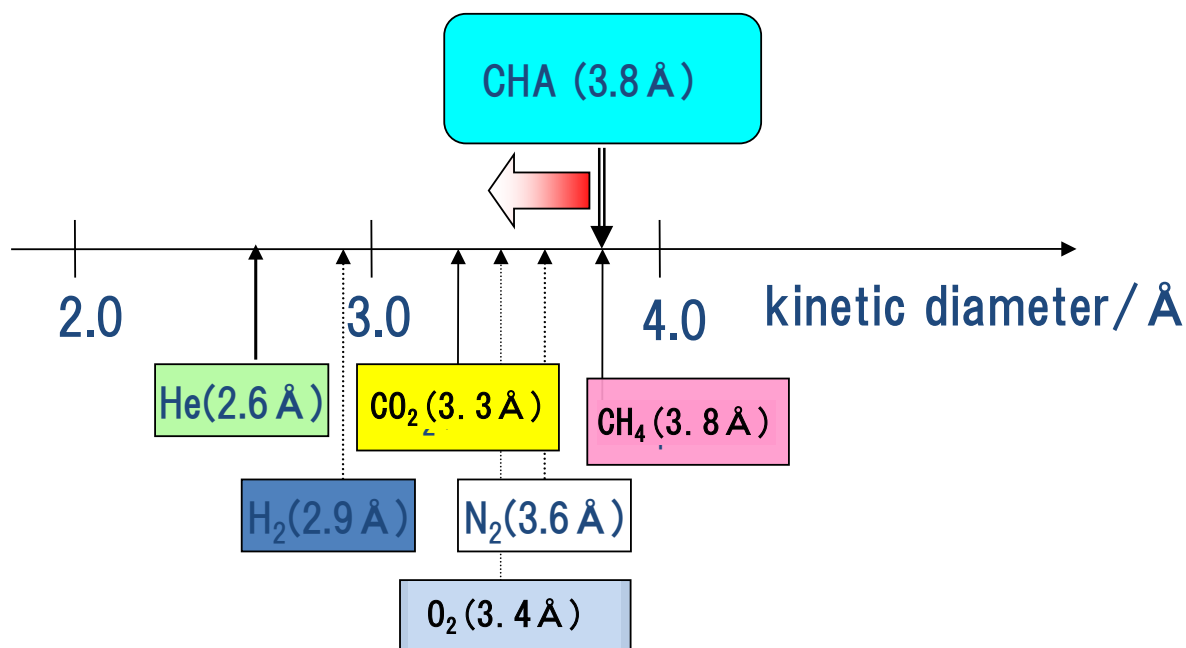
ゼオライト膜は、その構造に特有の細孔径を有しているため、形状選択性により分子の大きさによる分離が可能である。8 員環の CHA 型ゼオライトの膜である MSM-1 (Mitsubishi high-Silica Membrane-1) の細孔径は水素と酸素の分子直径より大きい為、十分な水素/酸素分離性能を得られない。そこで、表面の修飾によってゼオライトの開孔径を制御することにより、高い選択性を出す検討を行った。その結果、高い水素透過性能を持つ MSM-1 に対して表面修飾を行うことにより、水素パーミエンスが  $4 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、水素/窒素パーミエンス比で 72 の膜が得られ、自主中間目標を達成することができた。

また、8 員環よりも小さい細孔を持つ 6 員環ゼオライトを膜化することで、より水素選択性が高い膜が得られると考え、新規な膜として層状シリケートの薄膜化検討を進めている。現時点ではまだ十分に緻密な膜が得られていないが、Knudsen 拡散支配以上の選択性が得られているので、新規な膜の開発の可能性はありと考えられる。

ii) 開孔径制御によるゼオライト膜の最適化

(a) 開発のコンセプト

先述の 8 員環の CHA 型ゼオライトである MSM-1 の細孔径は、図Ⅲ.2.1.2.1.2-1 に示したように、水素と酸素の分子直径より大きい。したがって、高い分離性能をゼオライト特有の形状選択性により発揮させるためには、MSM-1 の 3.8 Å の細孔径を微妙に制御し、水素の 2.9 Å より大きく、酸素の 3.4 Å より小さい細孔の大きさにする必要がある。このような細孔の制御は、表面を修飾することにより行った。表面修飾の条件を最適化することにより、水素の 2.9 Å と酸素の 3.4 Å の間になるような細孔の制御を行う必要がある。一方、このような表面修飾は水素の透過量を減少させる方向であるので、MSM-1 そのものの水素の高透過化を行う必要がある。一般に高い透過性能を得るためには、ゼオライト膜の薄膜化が重要な因子となる。このような薄膜化は、支持体表面で結晶成長させることから、支持体の表面状態や、水熱合成条件が大きく影響してくる。そこで、これらについて種々検討し、MSM-1 を高透過化させた改良膜について、最適な表面修飾を行うことにより、課題の解決を行った。



図Ⅲ.2.1.2.1.2-1 CHA 型ゼオライトの細孔径と種々のガスの大きさとの関係

(b) CHA 型ゼオライト膜 MSM-1 の表面修飾

(7) 目的

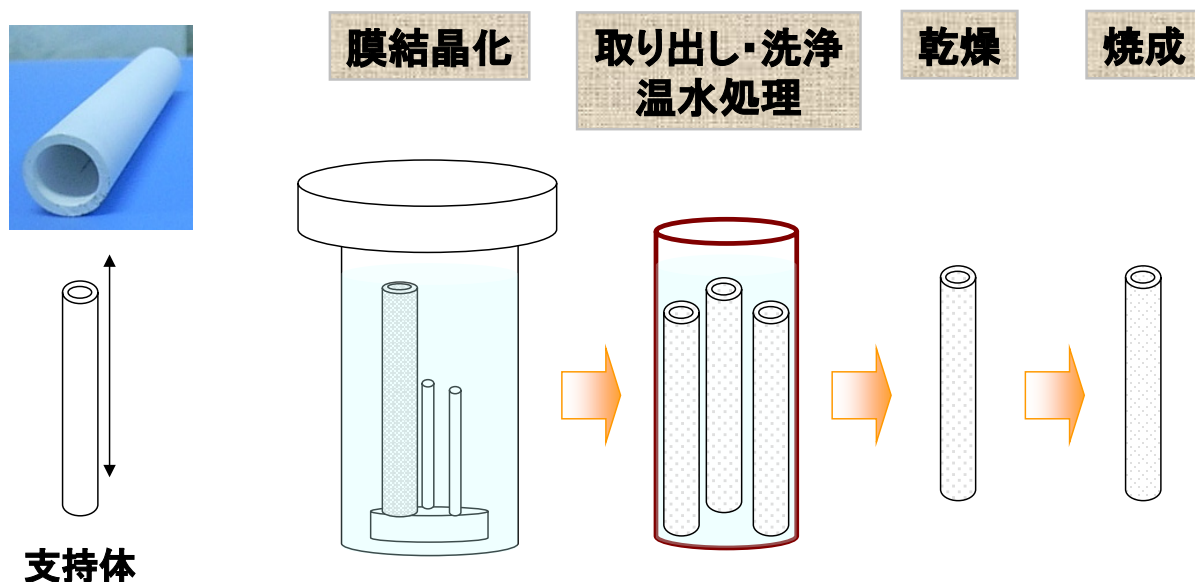
CHA 型のゼオライト膜である MSM-1 の表面の修飾による開孔径の制御検討を行った。CHA の細孔径は酸素分子よりも大きく、そのままの状態で見ると酸素が細孔を透過するため、水素/酸素の分離性能は十分ではない。表面の修飾によって開孔径を制御し、水素は透過するが酸素は透過しないサイズとすることによって水素/酸素の分離性能の向上を目指した。ゼオライト膜の透過・分離性能は水素ガス及び酸素ガスを用いて評価すべきであるが、酸素 (3.4 Å) とほぼ同じ大きさである窒素 (3.6 Å) を安全性の面から酸素の代替

として検討を行った。分離性能を向上させるべく、表面修飾の条件を種々検討した。この表面修飾の条件を最適化することにより、ゼオライトの細孔径が水素の  $2.9\text{\AA}$  と酸素の  $3.4\text{\AA}$  の間になるような制御を行う必要がある。

#### (イ) 実験

ゼオライト膜及び表面修飾は、 $12\text{mm}\phi$ 、 $80\text{mm}$  長さの円筒状アルミナ製支持体の外表面に、高温高压の熱水の状態で結晶成長が行われる水熱合成法により合成した。その合成方法のフローを図Ⅲ.2.1.2.1.2-2 に示した。

焼成後のゼオライト膜は、熱収縮チューブを用いて接続用金具に接続し、分離モジュールに設置してガス透過性の評価を行った。 $50^\circ\text{C}$ においてゼオライト膜の外側に評価ガスを供給し、圧力が  $0.1\text{MPaG}$  となるように調整した。膜の内側は大気圧 ( $0\text{MPaG}$ ) とし、膜内外の圧力差によって内側へ透過してきたガスの流量を測定しパーミエンスを求めた。分離性能はパーミエンス比で評価した。ゼオライト膜は、吸着水分の除去のため、二酸化炭素ガスを1時間流通してから、 $50^\circ\text{C}$ でのガス流通評価を行った。



図Ⅲ.2.1.2.1.2-2 ゼオライト膜の合成方法

#### (ウ) 結果

修飾条件を調整し、修飾を十分に行うことで、水素/窒素のパーミエンス比が大きく向上した。表Ⅲ.2.1.2.1.2-1 に示すように修飾前には水素/窒素のパーミエンス比は5であったが、修飾後には119まで上昇した。ただし、水素パーミエンスは低下し、修飾前の半分の  $1.3 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  となった。修飾を行うことで開孔径が縮小化して分離性能は向上するが、水素の透過も妨げられると考えられ、開孔径が小さすぎると水素パーミエンスも低くなるものと思われる。

そこで、次に弱い修飾条件、具体的には修飾剤の量を減少させ、水素の透過量の低下率を小さくできないか検討した。この条件で行うと、水素/窒素のパーミエンス比は47と

なり、先に実施した強い修飾条件で得られる分離性能よりは低下するものの、水素のパーミエンスは  $2.2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  となり、透過性の低下は小さくなった。本検討で、修飾条件の調整により、透過性能と分離性能のバランスをコントロールできることが確認できた。

今回の検討より、透過性能と分離性能はトレードオフの関係にあり、修飾を行うことによって分離性能は向上するが、透過性能の低下が起きてしまう。高透過性・高分離性を両立させるためには修飾前の状態で水素パーミエンスが高い必要がある。よって、次に膜自体の透過量の向上検討を行った。

表Ⅲ.2.1.2.1.2-1 修飾前後の膜の水素と窒素の透過性能

	水素のパーミエンス $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$	窒素のパーミエンス $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$	水素/窒素パーミエンス比
未修飾	$2.6 \times 10^{-7}$	$5.1 \times 10^{-8}$	5
修飾（強）MSM-1	$1.3 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^{-9}$	119
修飾（弱）MSM-1	$2.2 \times 10^{-7}$	$4.6 \times 10^{-9}$	47

#### (c) CHA 型ゼオライト膜 MSM-1 の透過性能の向上検討

##### (7) 目的

ゼオライト膜への修飾により分離性能は向上するが、透過性能が低下することから、修飾を行う前の状態での水素パーミエンスが高い MSM-1 の開発を行った。なお、c) においては、修飾の検討ではない。

##### (4) 実験

平均気孔径及び気孔率の異なる 3 種類の支持体を使い、水素パーミエンスが高い MSM-1 を前述の水熱合成法により合成した。支持体毎の特性を表Ⅲ.2.1.2.1.2-2 に示すが、支持体①は平均細孔径が  $1.3 \mu\text{m}$  で気孔率 40% (A 社製)、支持体②は細孔径が  $0.9 \mu\text{m}$  で気孔率 38% (B 社製)、支持体③は細孔径  $1.2 \mu\text{m}$  で気孔率 36% (B 社製) である。また、ゼオライト膜を合成するための水熱合成用水溶液の組成を変更し、合成を行った。

##### (9) 結果

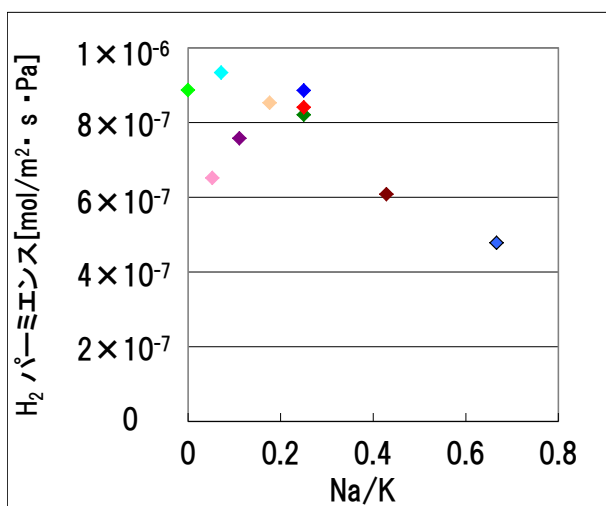
支持体のみを変えて同条件で MSM-1 を合成し、その水素と窒素のパーミエンスを比較した。結果を表Ⅲ.2.1.2.1.2-2 に示すが、水素パーミエンスでは支持体①は  $4.2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、支持体②は  $5.3 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、支持体③は  $8.9 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  であることが確認された。これを比較すると支持体③では支持体①の 2 倍程度の高い水素の透過性であることが分かる。現時点で具体的に支持体のどの物性が関係しているかは明確ではなく、詳細については今後検討していく必要があるが、支持体の表面状態により、有効なゼオライト膜厚が制御され、より水素の透過性が高くなったと考えられる。

表Ⅲ.2.1.2.1.2-2 支持体を変更して合成した膜の透過性能

	水素のパーミエ ンス mol/m <sup>2</sup> ・s・ Pa	窒素のパーミエ ンス mol/m <sup>2</sup> ・s・ Pa	水素/窒素パーミ エンス比
A社支持体① (細孔径 1.3μm 気孔率 40%)	4.2x10 <sup>-7</sup>	8.3x10 <sup>-8</sup>	5
B社支持体② (細孔径 0.9μm 気孔率 38%)	5.3x10 <sup>-7</sup>	8.8x10 <sup>-8</sup>	6
B社支持体③ (細孔径 1.2μm 気孔率 36%)	8.9x10 <sup>-7</sup>	1.5x10 <sup>-7</sup>	6

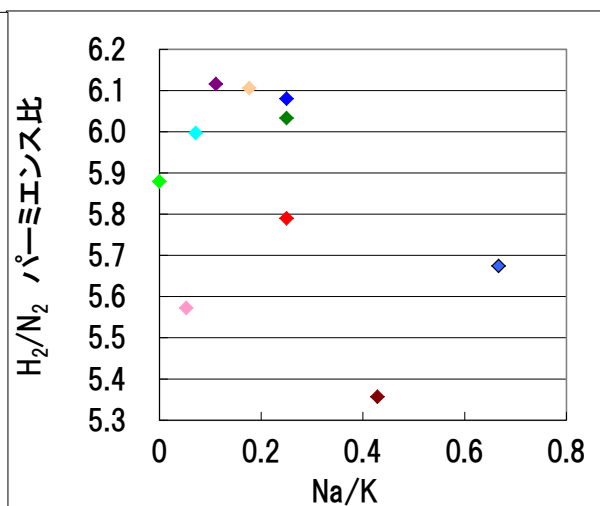
(エ) 支持体③を用いた水熱合成用水溶液組成の影響の結果

水素のパーミエンスが高かった支持体③を使い、水熱合成用水溶液の組成を変更して合成を行った。具体的には水熱合成水溶液の成分の内、Na と K の比を変更した。これらアルカリ金属はこれまでの知見で、膜の透過性能及び分離性能に影響を与えることが分かっている。Na/K の比率を変えて合成した膜で水素と窒素の透過を行った結果について図Ⅲ.2.1.2.1.2-3 に Na/K 比と水素透過性の関係を、図Ⅲ.2.1.2.1.2-4 に Na/K 比と水素/窒素分離性能の関係を示した。例えば、Na/K 比が 0 は Na が 100%、Na/K 比が 0.4 は、Na が 40%、K が 60%を表している。縦軸の 0 はパーミエンスが 0 を表している。また、図Ⅲ.2.1.2.1.2-3、図Ⅲ.2.1.2.1.2-4 におけるプロットの色は同一サンプルの結果である。これらの結果から、Na/K 比によって透過性、分離性能が異なっており、透過性能、分離性能ともに、Na/K 比が 0.1-0.2 程度で最大となっている。Na/K 比によって透過性、分離性能が異なるのは Na/K 比が配向性、膜の成長速度に影響を及ぼしているためと考えているが、その詳細については今後検討する。



図Ⅲ.2.1.2.1.2-3

Na/K 比と水素透過性の関係



図Ⅲ.2.1.2.1.2-4

Na/K 比と H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離性能の関係

(d) 高透過性能 MSM-1 の表面修飾

(ア) 目的

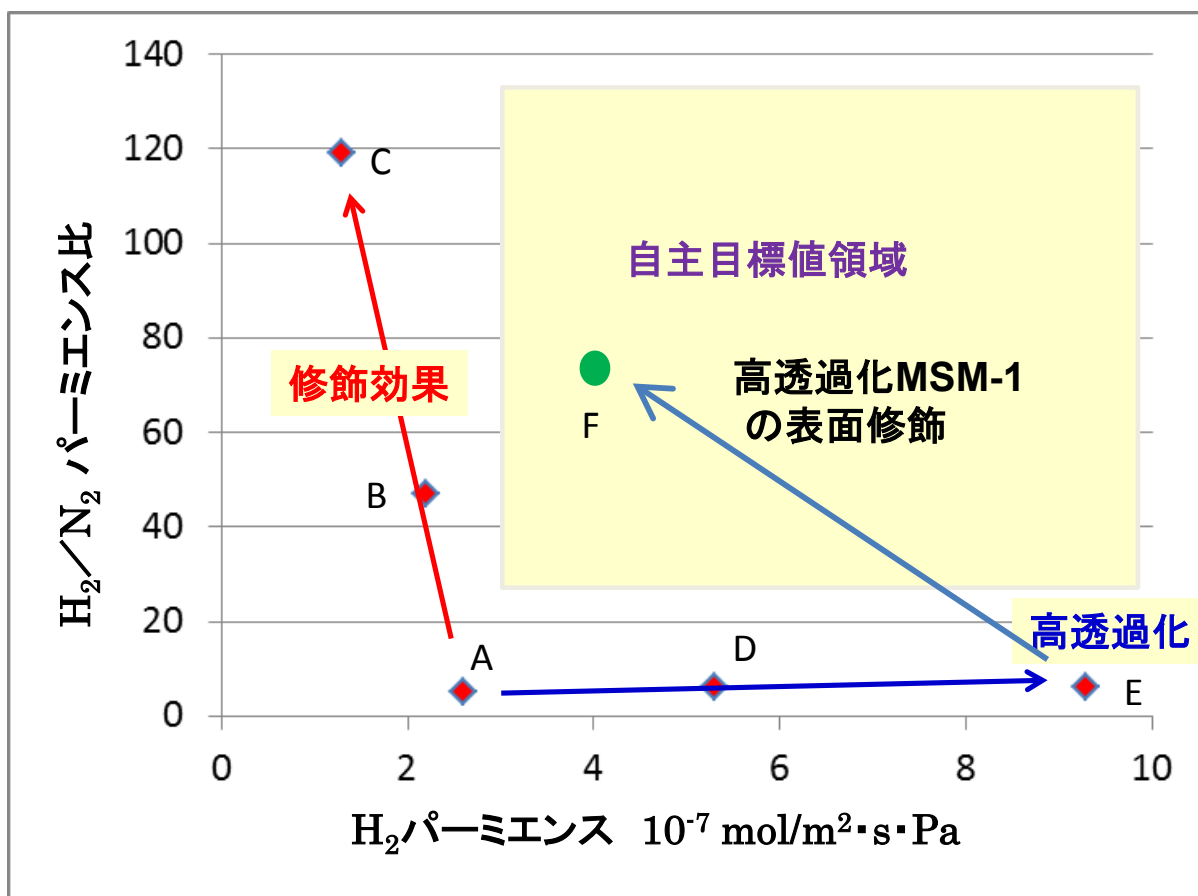
これまでの検討により、高い水素透過性能を持つ MSM-1 が合成できた。これを用いて、修飾検討を行い、高い水素透過能と高い水素選択性を両立するゼオライト膜の合成を検討した。

(イ) 実験

支持体③で合成した高透過性の MSM-1 を用いて、(b)における弱い修飾条件（表Ⅲ.2.1.2.1.2-1）で処理して表面修飾を行い、同様にガス流通評価を行った。

(ウ) 結果

代表的な結果を(b)と(c)で得られた結果とともにまとめて図Ⅲ.2.1.2.1.2-5に示した。図の E が支持体③で合成した高透過性の MSM-1 であり、F がそれを弱い修飾条件で処理して表面修飾を行った膜である。それ以外の点も含めて、表Ⅲ.2.1.2.1.2-3に各ゼオライト膜の番号と水素のパーミエンス、水素/窒素のパーミエンス比を記載し、図に記載の番号のサンプルの実際のデータが対応できるように示した。これから、高い水素透過能を持つ MSM-1 を用いることによって、修飾により水素パーミエンスの低下は見られるものの、選択性を大きく上げることができ、水素パーミエンス  $4 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、水素/窒素パーミエンス比 72 という結果が得られ自主中間目標を達成することができた。今後は表面修飾の条件を最適化して、透過性・分離性ともにより高い膜の合成を目指す。



図Ⅲ.2.1.2.1.2-5 改良 MSM-1 の水素パーミエンスと水素/窒素パーミエンス比

表Ⅲ.2.1.2.1.2-3 MSM-1 の修飾と支持体変更による透過性能の変化

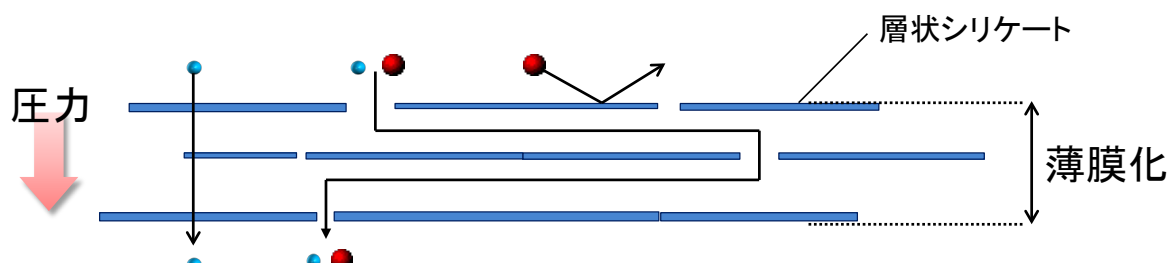
MSM-1 サンプル	水素のパーミエンス mol/m <sup>2</sup> ·s·Pa	水素/窒素パーミエンス比
A 未修飾	2.6x10 <sup>-7</sup>	5
B 修飾 (①)	2.2x10 <sup>-7</sup>	47
C 修飾 (②)	1.3x10 <sup>-7</sup>	119
D 支持体②	5.3x10 <sup>-7</sup>	6
E 支持体③	8.9x10 <sup>-7</sup>	6
F 支持体③ + 修飾	4.0x10 <sup>-7</sup>	72

### iii) 水素のみを選択的に通す新しいゼオライト膜の開発

#### (a) 目的

ゼオライトは分子ふるい能を有するため、分離材料として更なる発展が期待できる材料である。ゼオライトの6員環は水素分子の動的分子径  $2.6\text{\AA}$  とほぼ同じサイズであるため、水素/酸素分離に最適なサイズと考えられる。本研究では、層状シリケートあるいはそれから合成されるゼオライトを用いて、高い配向性を有する緻密な薄膜を作製することにより、欠陥の少ない非常に薄い膜を得ることを目的とする。その結果、高い選択性を保ったまま大きな流束（フラックス）が得られることが期待できる。

層状シリケート、あるいはそれから合成されるゼオライトの薄膜のガス透過の原理と、課題となる薄膜化を達成させる方法について図Ⅲ.2.1.2.1.2-6に示した。層状シリケートの場合、細孔は水素のみ通すが、欠陥においては水素だけでなく酸素も通ることができる。しかし、層状であるためガスの拡散が十分ではなく、より水素の選択性の向上が期待できる。また、水素の透過率の向上のためには、拡散抵抗を小さくするため薄膜化することが課題となる。



図Ⅲ.2.1.2.1.2-6 層状シリケート類の薄膜化品のガス透過の原理

#### (b) 層状シリケートの剥離

分離膜が高い選択性と大きな流束を有するためには、欠陥が少なく、非常に薄いことが求められる。そのため、膜の材料である層状シリケートの板状結晶の厚みが薄いことが望ましい。よって、層状シリケートのモルフォロジーの制御を検討する。まず、より大きく均一な結晶サイズの層状シリケートを水熱合成により得ることを目的として、合成条件の検討を行った。また、得られた層状シリケート粉末の後処理により、層状化合物の剥離を検討した。ボロシリケート層状シリケート（B-層状シリケート）への酸処理またはピュアシリケート層状シリケート（Si-層状シリケート）の有機物の導入および超音波ホモジナイザー処理により、層状シリケートの層剥離を確認できた。

#### (c) 層状シリケートの製膜とガス透過性能

層状シリケートの製膜はディップコーティング法および vacuum-assisted filtration 法によって行った。また、層状シリケート膜は基材に製膜された中間層（ $\gamma$ -アルミナ膜又はシリカ膜）上に作製した。 $5.0 \times 10^{-2}\text{wt\%}$ および  $5.0 \times 10^{-3}\text{wt\%}$ の層状シリケートの分散液を用いてそれぞれ製膜を行った。 $5.0 \times 10^{-2}\text{wt\%}$ の分散液を用いて製膜した層状シリケート膜の表面の SEM 像より、ピンホールのない層状シリケート膜が作製されたことを確認した。しかし、この層状シリケート膜の断面の SEM 像より、層状シリケート層が約  $2\mu\text{m}$  で



あり、かなり厚いことがわかった。一方、 $5.0 \times 10^{-3}$ wt%の分散液を用いて製膜した層状シリケート膜の表面の SEM 像より、一度の製膜操作では層状シリケート結晶が基材表面をすべて覆い尽くすことはなかったが、製膜を繰り返すことによりピンホールのない層状シリケート膜の作製に成功したことがわかった。また、この層状シリケート膜の断面の SEM 像より、層状シリケート層の膜厚は約 500nm であった。また、観察できた膜厚のうち最も薄い部分で約 70nm であった。更に、剥離処理後の層状シリケートである del-層状シリケート（薄膜状シリケート）を用い、製膜を行った。del-層状シリケート膜断面の SEM 観察から、膜厚は約 30nm であることがわかった。

希薄な分散液から作製された層状シリケート膜、del-層状シリケート膜の空気およびヘリウムガス透過流量を  $\alpha$ -アルミナ基材、 $\gamma$ -アルミナ膜と比較した。ヘリウムガス透過量は、それぞれ層状シリケート膜、del-層状シリケート膜において  $4.2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、 $2.2 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  であった。

空気およびヘリウムガス単独の透過流量測定結果から見積もられる理想的なパーミエンス比は、それぞれ  $\alpha$ -アルミナ基材、 $\gamma$ -アルミナ膜、層状シリケート膜、del-層状シリケート膜において  $P_{\text{He}} / P_{\text{Air}} = 1.7, 1.8, 3.2, 4.2$  であった。また、粘性流支配の場合、気体透過流量は気体の粘性係数に反比例 ( $P_{\text{He}} / P_{\text{Air}} = 0.92$ ) し、Knudsen 拡散支配の場合、気体透過流量は気体分子量の平方根に反比例 ( $P_{\text{He}} / P_{\text{Air}} = (W_{\text{Air}} / W_{\text{He}})^{1/2} = (29/4)^{1/2} = 2.7$ ) するため、得られた層状シリケート膜、del-層状シリケート膜は、層状シリケート細孔由来の分子ふるい能が発現していると考えられる。層状シリケートは水素分離材料として期待できる材料であることが明らかとなった。

層状シリケート膜のヘリウムガス透過流量を既存の水素分離ゼオライト膜の水素透過流量と比較しても、透過流量は大きい値をとることがわかった。今後、より薄い層状シリケート膜の作製に成功すれば、より高い透過性を有する分離膜となると期待される。大きな透過流量をもったまま、パーミエンス比（選択性）を向上するアプローチ（中間層膜、剥離処理条件、製膜条件など）を検討していく。詳細な検討はこれからであるが、新規な膜の可能性はあると思われる。

### (3) シリカ膜

#### i) シリカ膜

##### (a) 概要

シリカ膜は約 0.3nm のアモルファスネットワーク構造を有し、300°C以上で非常に高い水素と酸素の分離能を示す。水素の透過機構は活性拡散支配であり、透過温度の上昇とともに水素パーミエンスが増加する性質を有する。そこで、80°C以下での水素パーミエンスを増加させるために、水素の透過経路であるシリカのアモルファスネットワーク間隔を広げ、かつ分離膜の厚さをより薄くする必要がある。その手段として、原料の種類及び合成条件の最適化、中間層の種類及び構造の最適化、多孔質基材の開孔径、気孔率の検討を行った。一方、酸素は水素よりも分子サイズが大きいため、シリカ膜のアモルファスネットワーク内を透過できず、膜の欠陥部分を透過する。したがって、水素/酸素分離係数を向上させるために、シリカ膜の欠陥生成を極力抑制する必要がある。そのため、分離活性層の成膜に影響を及ぼすメソポーラス中間層の開孔構造制御を行い、原料サイズとのマッチング、シリコン原料及び反応ガスのバランスを含む CVD 条件について検討した。その結果、自主中間目標値を大幅に超える水素パーミエンス、水素/酸素パーミエンス比を有する膜の開発に成功した。

さらに、水分解によって生じる水素・酸素混合ガス中には水蒸気が含まれるため、膜の耐久性についても検討する必要がある。そこで、中間層の耐熱耐水蒸気性について検討するとともに分離活性層へ疎水性を付与するため、ハイブリッド膜の合成開発を行った。シリカとの親和性を考慮して、有機官能基を有するアモルファスシリカ系ハイブリッド材料、及びケイ素-炭素結合を有する Si-C-O-H 系ハイブリッド材料を対象に検討を進めた。その結果、本プロジェクトでの応用環境下となる室温から 80°Cにおいて十分な耐熱性と疎水性を有し、かつシリカ膜の表面処理材料としての応用が期待できる高い水素パーミエンスを有する膜材料を見出した。

##### (b) はじめに

アモルファスシリカは 0.3nm 前後のアモルファスネットワーク構造を有する。図 III.2.1.2.1.3-1 に示すように水素及び酸素の分子動学的直径はそれぞれ 0.289nm、0.34nm であるので、膜の欠陥生成を抑制することができれば、高い水素/酸素選択性を得ることが可能である。一般にシリカ膜においては高い温度ほど水素のパーミエンスが高くなるので、高い温度ほど水素/酸素選択性が高くなる傾向がある。

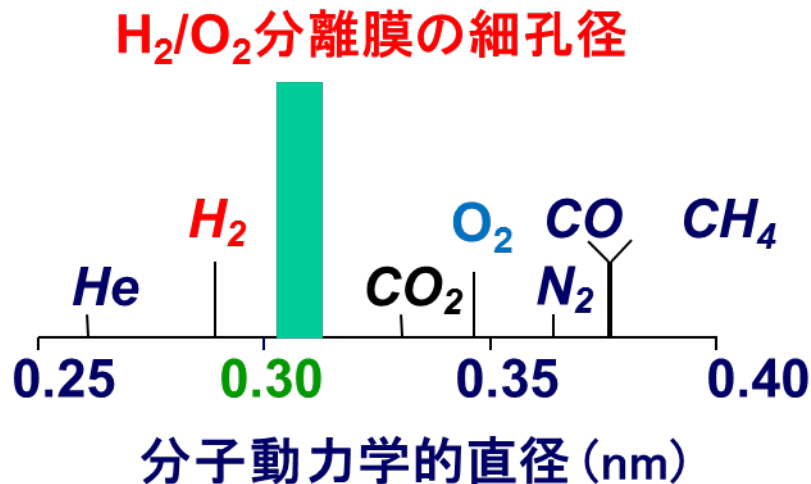
透過流束  $Q$  (mol) は以下の式で表される。

$$Q = P \cdot \Delta p \cdot A \cdot t / L \dots\dots\dots (式 III.2.1.2.1.3-1)$$

ここで、 $P$  : 透過係数 ( $\text{mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ )、 $\Delta p$  : 圧力差 (Pa)、 $A$  : 膜面積 ( $\text{m}^2$ )、 $t$  : 時間 (s)、 $L$  : 膜厚 (m) である。

したがって、膜厚を薄く形成して水素パーミエンスを向上し、且つ膜欠陥の生成を抑制することができれば、ソーラー水素の発生雰囲気のような 100°C以下の低温度域にておい

でも水素パーミエンスと水素／酸素パーミエンス比の向上の両立を行うことが可能となる。



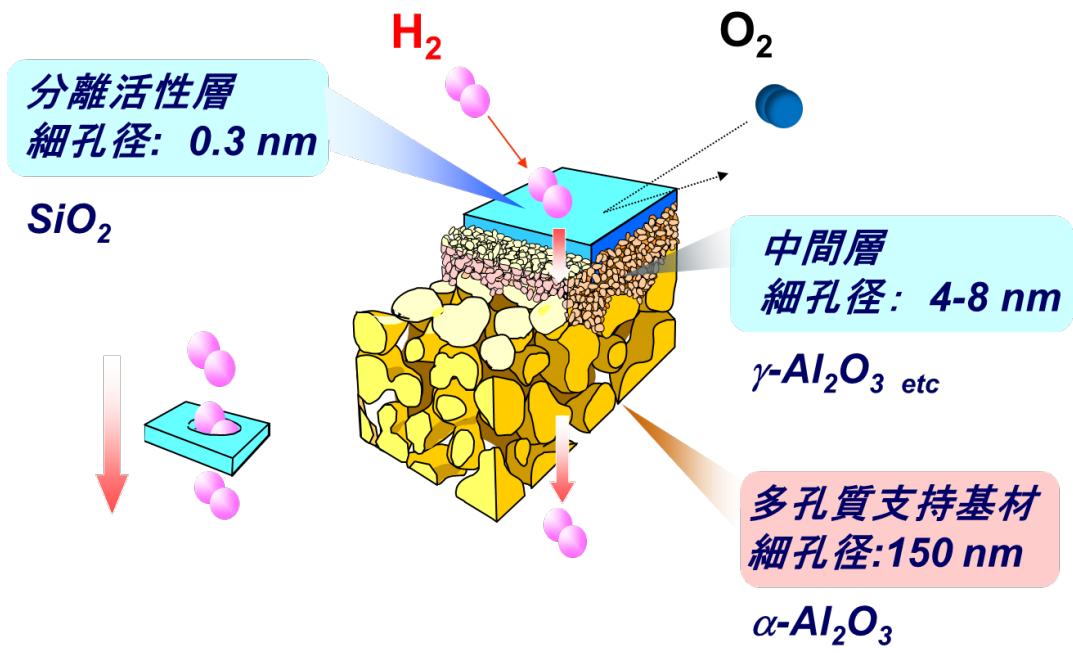
図Ⅲ. 2.1.2.1.3-1 気体の分子動力学的直径

#### (c) 実験方法

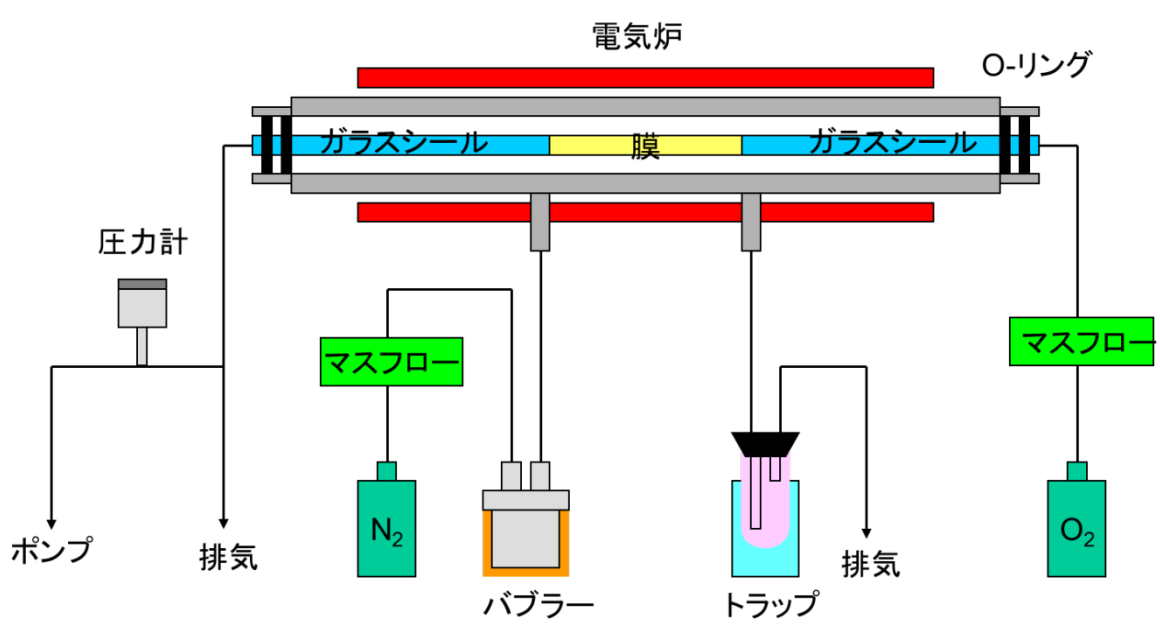
図Ⅲ. 2.1.2.1.3-2 にアモルファスシリカ系ガス分離膜のモデル構造を示す。支持基材として細孔径 150nm、気孔率 46%、長さ 400mm の $\alpha$ -アルミナを使用した。基材の細孔径 150nm と膜の細孔径 0.3nm は大きさが違いすぎるため、直接、基材上に膜を成膜するとピンホールが生成する。そのため、支持基材、中間層、分離活性層の三層構造とした。CVD 処理のため、基材は中央の成膜部分 50mm を除いて、両端をガラスシールした。中間層は耐熱性、耐水性を考慮して、5mol%Ni を添加した $\gamma$ -アルミナをゾルーゲル法にて 2 回コーティングし、大気中、800℃、1h の条件で焼成した[1]。分離活性層は対向拡散 CVD 法にて成膜した。

対向拡散 CVD 装置の模式図を図Ⅲ. 2.1.2.1.2-3 に示す。対向拡散 CVD 装置は反応容器、温調器、電気炉、ロータリーポンプ、バブラー、マスフローコントローラー、コールドトラップから構成されている。基材の両端は O リングで固定し、配管は SUS 管を使用して、その周囲は配管内での原料の凝縮を防ぐためにリボンヒーターを巻いた[2]。シリコン原料を供給する際は配管を 70℃ に加熱した。CVD 法による成膜は基材を成膜温度 (300-650℃) に加熱して、原料ガスを基材の外側から供給し、反応ガスを基材の内側から供給して行った。

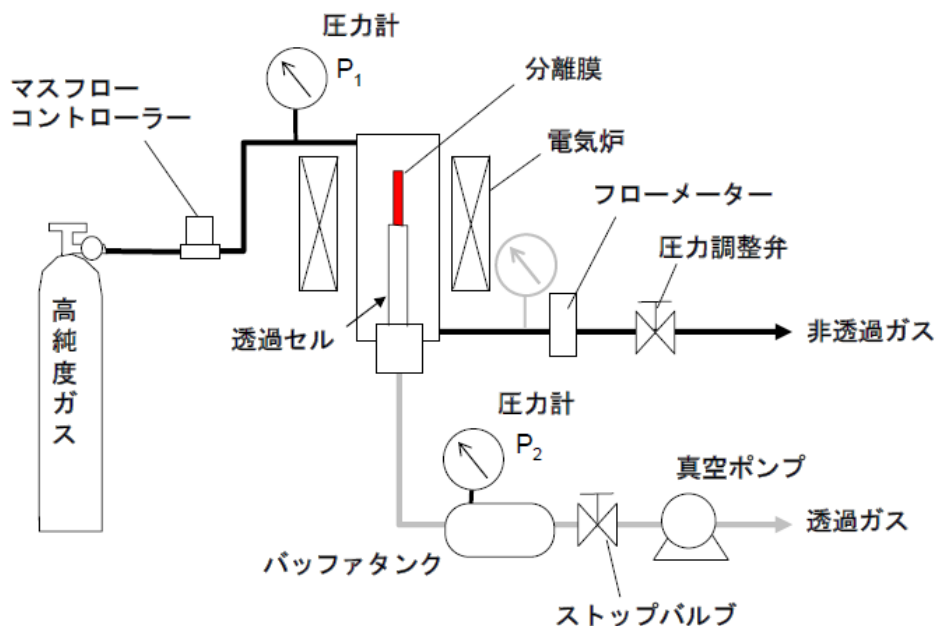
成膜後のサブナノサイズの細孔径は直接測定する方法がないため、分子径の異なる純ガスの透過試験を行い、ガスパーミエンスから細孔径を間接評価した。ガスパーミエンスは定容圧力変化法にて測定した。図Ⅲ. 2.1.2.1.3-4 に定容圧力変化法によるガスパーミエンス測定装置の模式図を示す。定容圧力変化法では測定ガスを膜外側へ供給し、膜の内側を真空ポンプで減圧する。測定開始圧力以下に減圧した後、真空ポンプにつながるラインをバルブで遮断し、バッファタンクにおける時間当たりの圧力変化からパーミエンスを算出した。



図Ⅲ.2.1.2.1.3-2 アモルファスシリカ膜の構造



図Ⅲ.2.1.2.1.3-3 対向拡散 CVD 装置の模式図



図Ⅲ. 2.1.2.1.3-4 定容圧力変化法によるガスパーミエンス測定装置の模式図

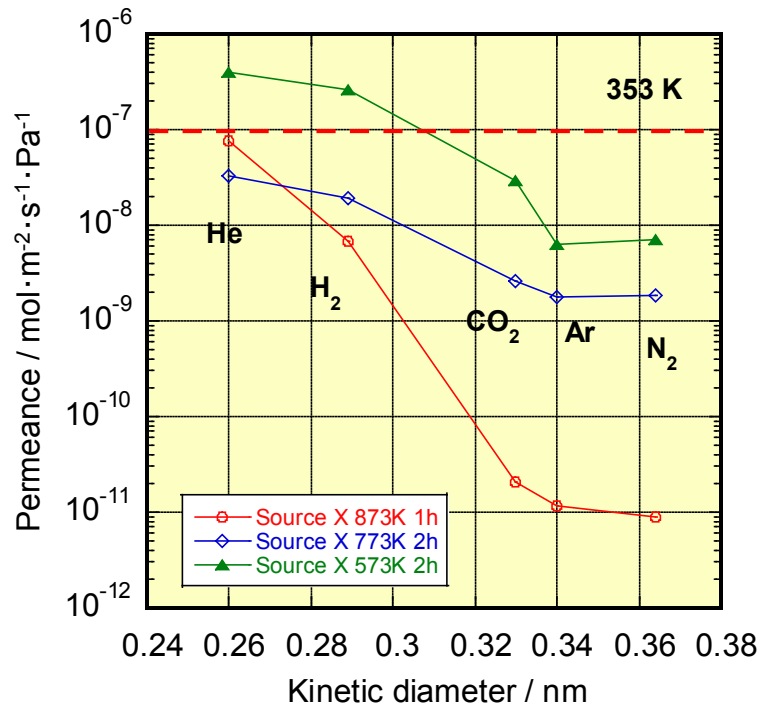
(d) シリコン原料とガス分離特性

図Ⅲ. 2.1.2.1.3-5 にシリコン原料 X を用いて作製した膜の 80℃におけるガスパーミエンスを示す。反応ガスとして酸素を用いた場合、成膜温度が 500℃ (773K) より低くなると原料ガスの分解が不十分となり、ガス分離特性が低下した。一方、成膜温度 500℃ (773K) - 600℃ (873K) では実用的な水素パーミエンスの目安 (赤破線) である  $1 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  は得ることができなかった。そこで、反応ガスをオゾンとし、成膜温度の低下を試みた。300℃ (573K) における低温成膜では、水素パーミエンスは  $2.6 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  と大幅に増加し、水素/窒素パーミエンス比は 36 を示した。

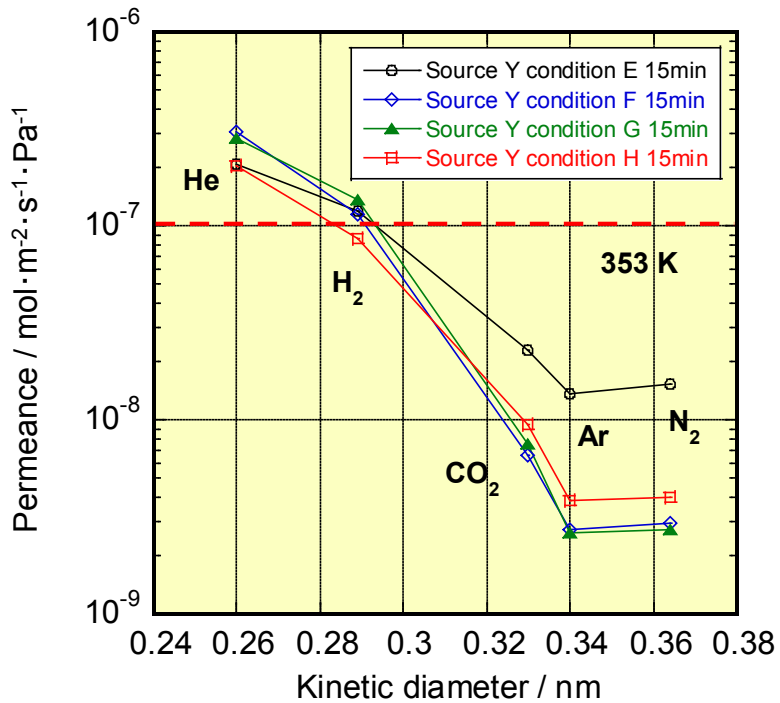
図Ⅲ. 2.1.2.1.3-6 にシリコン原料 Y を用いて作製した膜の 80℃におけるガスパーミエンスを示す。反応ガスとして酸素を用いた場合、成膜温度が低いと原料の分解が不十分となり、ガス分離特性が低下した。そこで、成膜温度を上げ、酸素ガス流量を制御したところ、実用的な水素パーミエンスの目安 (赤破線) である  $1 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  を超える水素パーミエンスが得られた。二酸化炭素、アルゴン、窒素等の水素より大きなガス分子は酸素流量によって、パーミエンスが変化した。合成条件 G の場合、水素パーミエンス  $1.3 \times 10^{-7} \text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、水素/窒素パーミエンス比は 50 を示した。また、シリコン原料 X と同様にオゾンガスによる反応温度の低温化を試みたが、原料の分解が不十分で有効な成膜条件を見出すことはできなかった。

図Ⅲ. 2.1.2.1.3-7 にシリコン原料 Y を用いて合成条件 G で作製した膜のガス透過特性と堆積時間の関係を示す。透過温度 80℃における水素ガスパーミエンスは堆積時間が 5 分および 15 分ではほとんど変化しなかったが、堆積時間が 30 分になると水素パーミエンスはそれらの 6 割程度に低下した。これは堆積時間の増加に伴い、膜厚が増加したためと思われる。水素/窒素パーミエンス比は 40-50 であり、堆積時間依

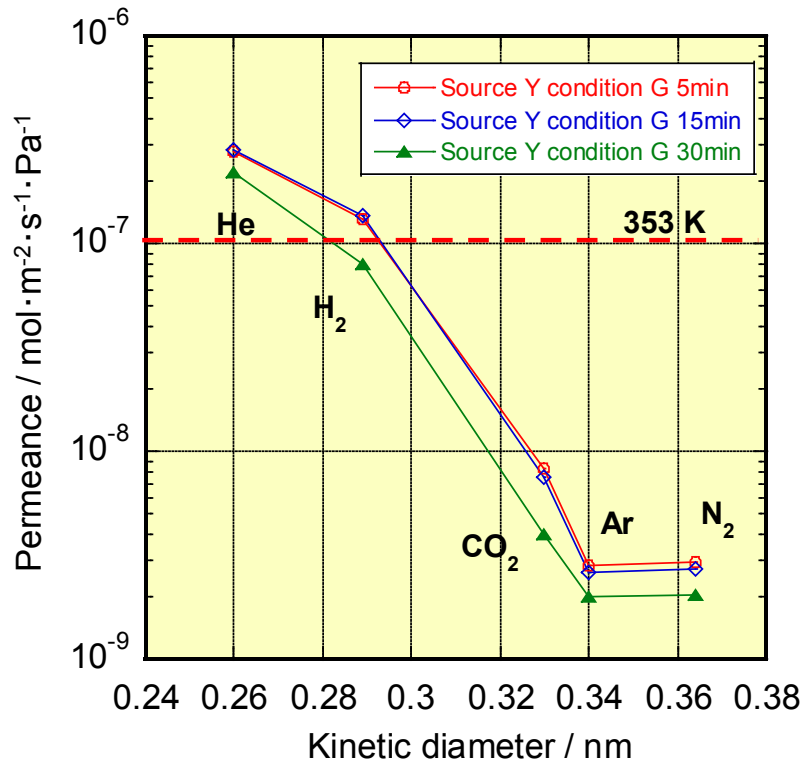
存性は見られなかった。



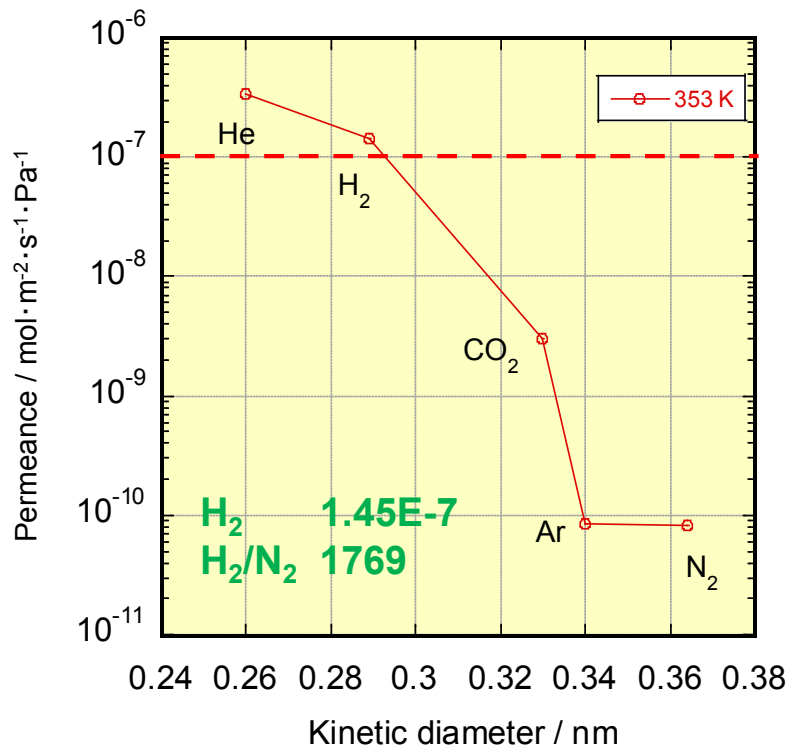
図Ⅲ.2.1.2.1.3-5 透過温度 80°Cにおけるガスパーミエンス (シリコン原料 X)



図Ⅲ.2.1.2.1.3-6 透過温度 80°Cにおけるガスパーミエンス (シリコン原料 Y)



図Ⅲ. 2.1.2.1.3-7 透過温度 80℃におけるガスパーミエンスと膜堆積時間の関係 (シリコン原料 Y)



図Ⅲ. 2.1.2.1.3-8 透過温度 80℃におけるガスパーミエンス (シリコン原料 Y)



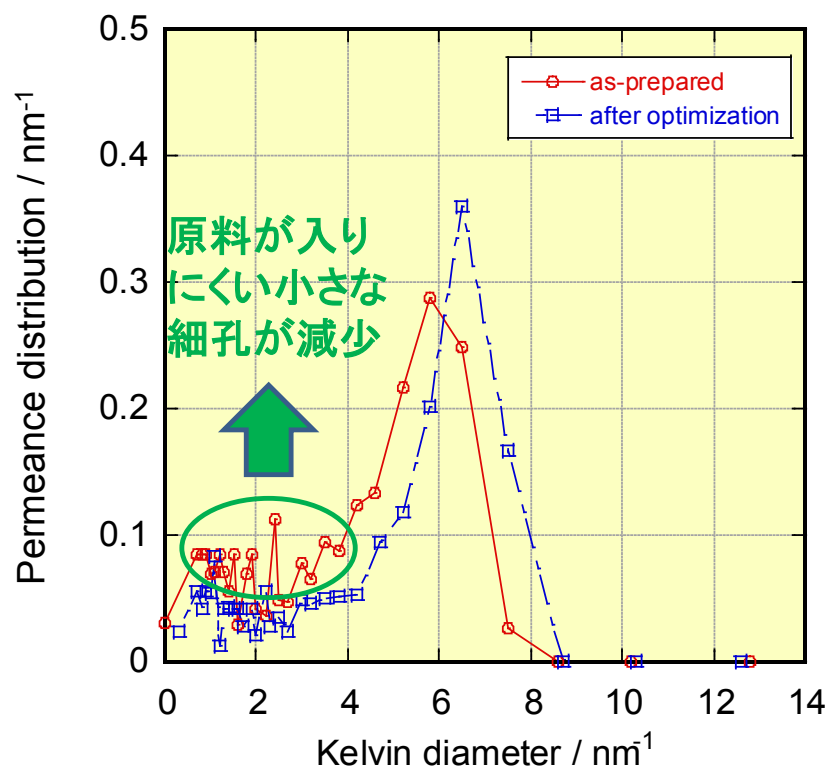
図Ⅲ.2.1.2.1.3-8 にシリコン原料 Y を用いて作製した膜のガス透過特性を示す。成膜温度を最適化することにより、分子径の大きなアルゴンや窒素等のパーミエンスが減少し、水素／窒素選択性が大幅に増大した。

これらの実験結果から水素パーミエンスと水素／窒素パーミエンス比を両立するためにシリコン原料 Y を選択した。

(e) メソポーラス中間層の開孔径制御と耐熱耐水蒸気性

対向拡散 CVD 法ではメソポーラス中間層内で膜を合成するため、中間層の細孔径分布が成膜性に大きな影響を及ぼす。そこで、本年度はゾルーゲル法を用いた 5mol%Ni 添加  $\gamma$ -アルミナにおいて、ディップコーティング後の乾燥条件、焼成パターンを変更して、シリコン原料が入りにくい小さな細孔を少なくするように細孔径分布制御を試みた。

図Ⅲ.2.1.2.1.3-9 に乾燥条件、焼成パターン変更前後の 5mol%Ni 添加  $\gamma$ -アルミナの細孔径分布変化を示す。全体的に細孔径が大きくなっているものの、ケルビン径 4nm 以下の細孔が減少していることが分かった。



図Ⅲ.2.1.2.1.3-9 乾燥条件、焼成パターン変更前後の 5mol%Ni 添加  $\gamma$ -アルミナの細孔径分布変化

ソーラー水素製造時の分離膜の水蒸気耐久性を検討する第一段階として、5mol%Ni 添加  $\gamma$ -アルミナを 80°C、80%の水蒸気雰囲気下で曝露し、曝露前後の細孔径分布変化を毛管凝縮法にて評価した。曝露前後の細孔径分布変化を図 III.2.1.2.1.3-10 に示す。対向拡散 CVD 法で作製したシリカ膜の分離活性層は  $\gamma$ -アルミナ中間層の網目構造の中に形成されている。そのため、 $\gamma$ -アルミナ中間層の細孔径増加は分離活性層と中間層の間に隙間を形成させ、水素選択透過性の低下につながる可能性がある [3,4]。1000 時間までの曝露実験において、細孔径の増加は認められなかった。第二段階では 5mol%Ni 添加  $\gamma$ -アルミナ上へシリカを成膜し、ガスパーミエンスの経時変化を測定し、膜としての耐久性を評価する予定である。

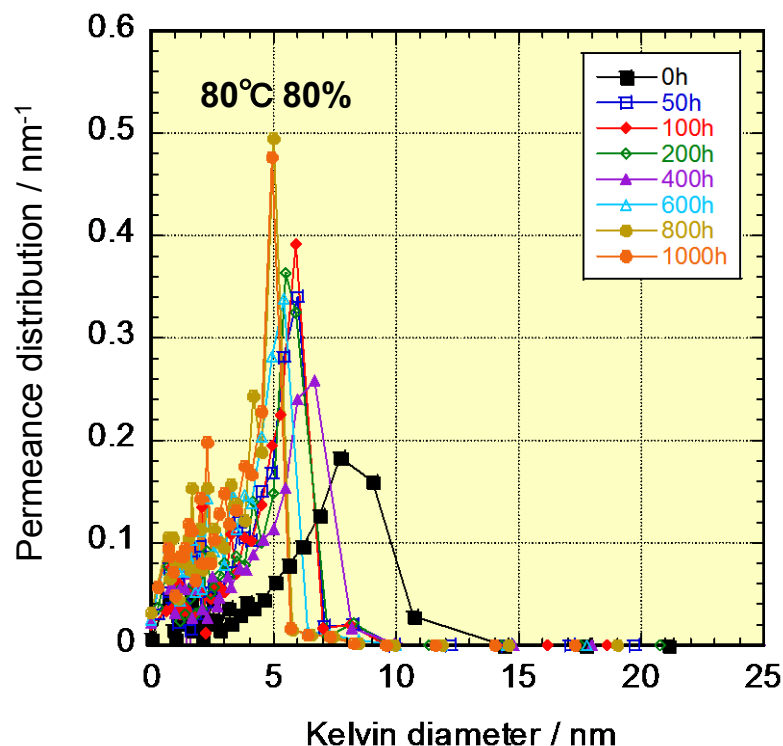


図 III.2.1.2.1.3-10 80°C、80%雰囲気下で曝露した 5mol%Ni 添加  $\gamma$ -アルミナの細孔径分布変化

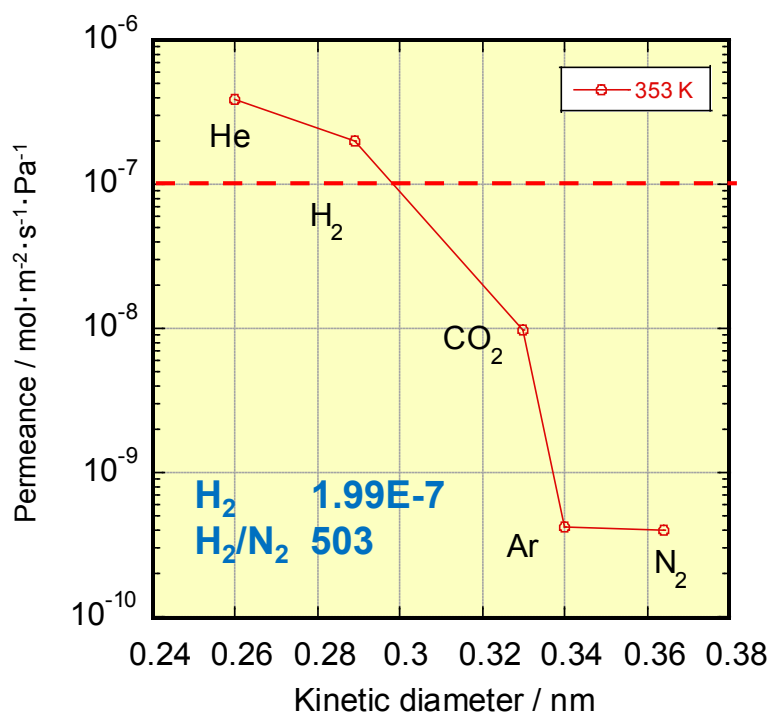
(f) 開孔制御したメソポーラス中間層への成膜

開孔制御したメソポーラス中間層は原料が入り込みにくい小さな細孔が減少しており、成膜時に大きな分子径を有するガスが透過する欠陥が生成しにくいと考えられる。

図 III.2.1.2.1.3-11 に、開孔径制御した 5mol%Ni 添加  $\gamma$ -アルミナ中間層をさらに膜欠陥低減処理してシリカ膜を合成した場合の、ガス分離特性を示す。ヘリウムや水素等のガスパーミエンスが増加しており、開孔径制御は分子径の小さいガスのパーミエンスを向上させる効果があることが確認された。

したがって、開孔径制御と膜欠陥低減処理を同時に行うことにより、水素パーミエンス、水素/窒素パーミエンス比を同時に向上させることが可能であることが分かつ

た。



図Ⅲ.2.1.2.1.3-11 開孔制御かつ膜欠陥低減処理した場合のガス分離特性

(g) まとめ

図Ⅲ.2.1.2.1.3-12 に本研究で得られた水素分離膜の 80℃における水素パーミエンスと水素／窒素パーミエンス比のデータをまとめた。

シリカ膜において、低温での水素透過性能を向上させるため、シリカ膜の原料となるシリコン原料の候補材を比較し、その適用可能性について検討した。また、薄膜形成温度を変化させて、シリカのアモルファスネットワーク構造を制御し、原料ガスと反応ガスのバランス、反応時間をコントロールして、低温での水素パーミエンスへ及ぼす影響を検証した。その結果、高水素選択性膜では、80℃における水素パーミエンス  $1.45 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、水素／窒素パーミエンス比 1769 が得られることを見出した。一方、高水素パーミエンス膜では、80℃における水素パーミエンス  $1.99 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、水素／窒素パーミエンス比 503 が得られた。これによって自主中間目標を達成した。

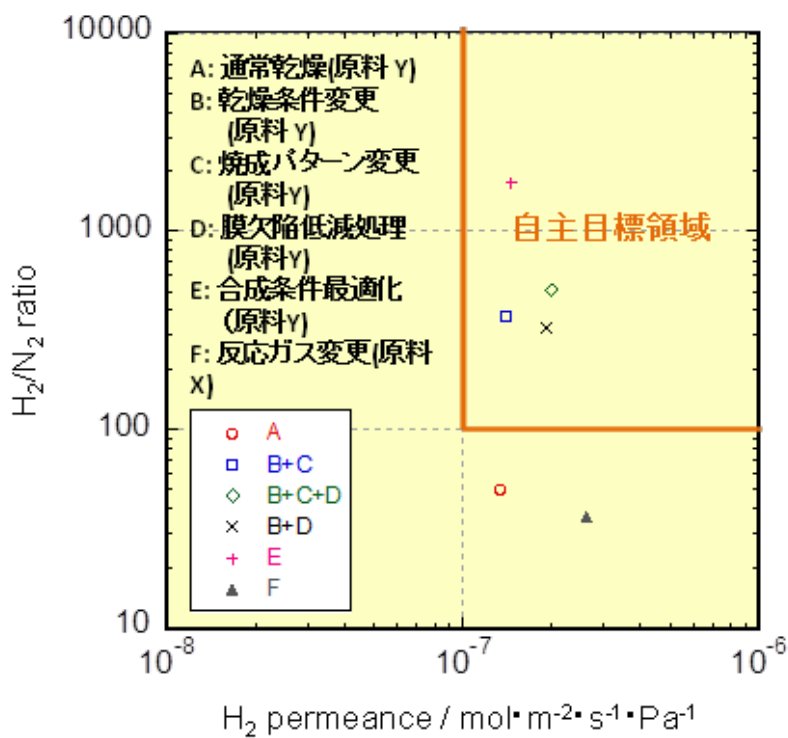


図 III.2.1.2.1.3-12 アモルファスシリカ系分離膜の水素パーミエンスと水素／窒素パーミエンス比の関係

参考文献

- [1] T. Nagano, K. Sato and S. Takahashi, J. Ceram. Soc. Japan, **117**, 832-835 (2009).
- [2] T. Nagano, S. Fujisaki, K. Sato, K. Hataya, Y. Iwamoto, M. Nomura, S-I. Nakao, J. Am. Ceram. Soc., **91**, 71-76 (2008).
- [3] T. Nagano and K. Sato, J. Mater. Sci., **49**, 4115-4120 (2014).
- [4] T. Nagano, K. Sato, T. Saitoh and Y. Iwamoto, J. Ceram. Soc. Japan, **114**, 533-538 (2006).

## ii) 耐水性ハイブリッド膜の合成開発

### (a) はじめに

アモルファスシリカ膜は、細孔径が約  $0.3\text{nm}$  のマイクロ多孔質アモルファスネットワーク構造を有しており、その分子ふるい効果により水素分離特性を示す。アモルファスシリカは、ケイ素と酸素で構成する四面体 ( $\text{SiO}_4$ ) を基本構造とする。そして、水素の分離に適した約  $0.3\text{nm}$  のマイクロ細孔は、シリカ材料の構造解析計算結果を基に、 $\text{SiO}_4$  四面体が 6 員環構造をとることで形成されると考えられている。また、このような細孔は、シリカの代表的な結晶相の一つである  $\beta$ -クリストバライト中の欠陥構造としてしばしば観察されることから支持されている[1,2] (図 III.2.1.2.1.3-13 (a))。しかし、実際のアモルファスシリカ膜においては、マイクロ細孔はすべてこのような 6 員環構造で形成されているのではなく、より大きな細孔が孤立細孔として存在する、あるいはこれらの細孔の連結部が 6 員環構造となることで、比較的高い水素のパーミエンスと水素分離特性が得られることが提唱されている[3,4] (図 III.2.1.2.1.3-13 (b))。また、アモルファスシリカ膜は、 $500^\circ\text{C}$  以上での高温下での応用を目指した研究[5]が進められて来たが、近年では  $300^\circ\text{C}$  付近のより低温における有機ヒドライドの脱水素反応プロセスへの応用研究が活発化している。例えば、図 III.2.1.2.1.3-13 (b)に示した多孔質構造を積極的に構築することを狙って、高温で燃焼除去される炭化水素基を置換基に有するケイ素アルコキシドをシリカの原料に利用した対向拡散 CVD 法により、 $300^\circ\text{C}$  付近でも水素のパーミエンスが  $10^{-6} \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$  オーダー、かつ水素/窒素パーミエンス比が 100 以上のシリカ膜が得られたことが報告されている[6]。さらに低温度域となる室温から  $80^\circ\text{C}$  での本プロジェクトのソーラー水素の分離においては、メソ細孔等の利用も含めた多孔質構造の更なる高度化が必要であると推察される。

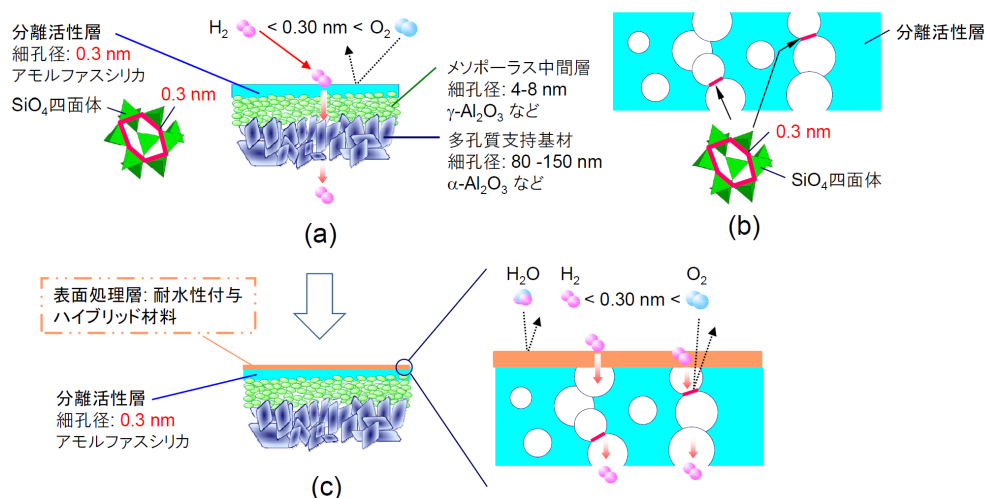


図 III.2.1.2.1.3-13 シリカ膜の構造

- (a)多層構造の模式図、(b)分離活性層の推定多孔質構造、  
(c)本研究の狙い：シリカ膜表面処理による耐水性の付与。

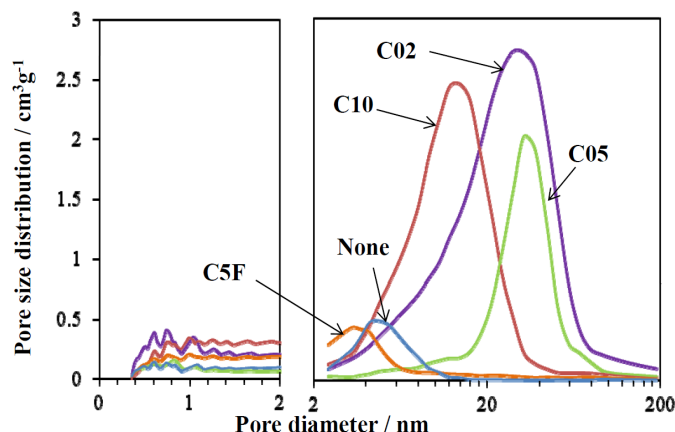
一方、シリカ膜では、水分子が共存すると、開孔内での水の凝縮による水素のパーミエ



および図Ⅲ.2.1.2.1.3-15に示す。マイクロ細孔分布と容積は、Si-N-H系ポリマーの化学改質に用いたアルコール誘導体の化学構造に依存せず、ほぼ同等となった。一方、メソ細孔容積はアルコール誘導体で改質することで明らかに増加した。なお、メソ細孔の容積や中心細孔径とアルコール誘導体の化学構造（特に炭素数）とは、明確な相関関係を示さなかった。なお、金属アルコキシド（TEOS）で改質して合成した試料（C02）と比較すると、C10のアルコール誘導体を用いた場合でも、メソ細孔径分布は小さい方へシフトすることが分かった。

表Ⅲ.2.1.2.1.3-1 アモルファスシリカ系ハイブリッド材料の比表面積と細孔容積  
(R= C<sub>x</sub>, x:炭素数、F:フッ素)。

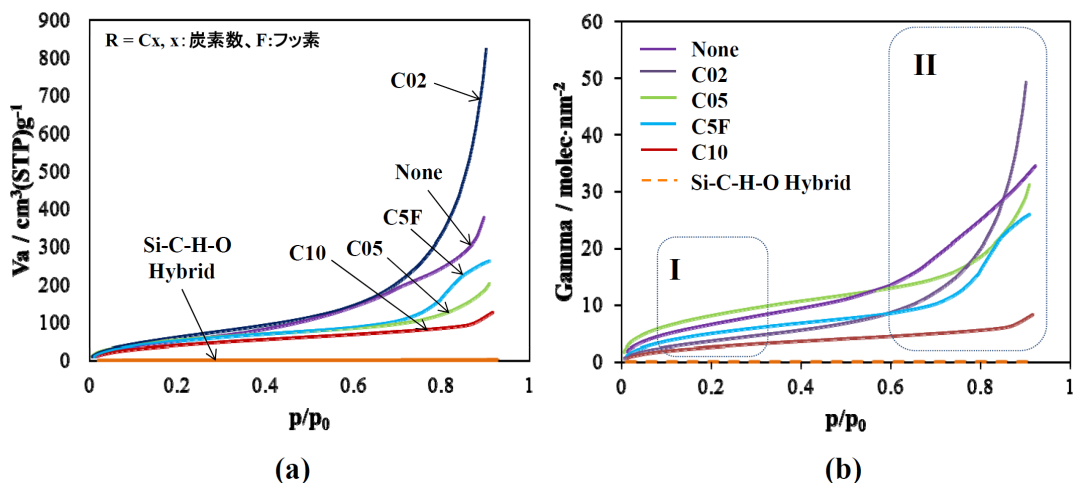
	None	C10	C05	C02(TEOS)	C5F
BET surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	169.1	410.5	174.7	449.0	286.0
Total pore volume / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0.21	1.33	0.80	1.85	0.26



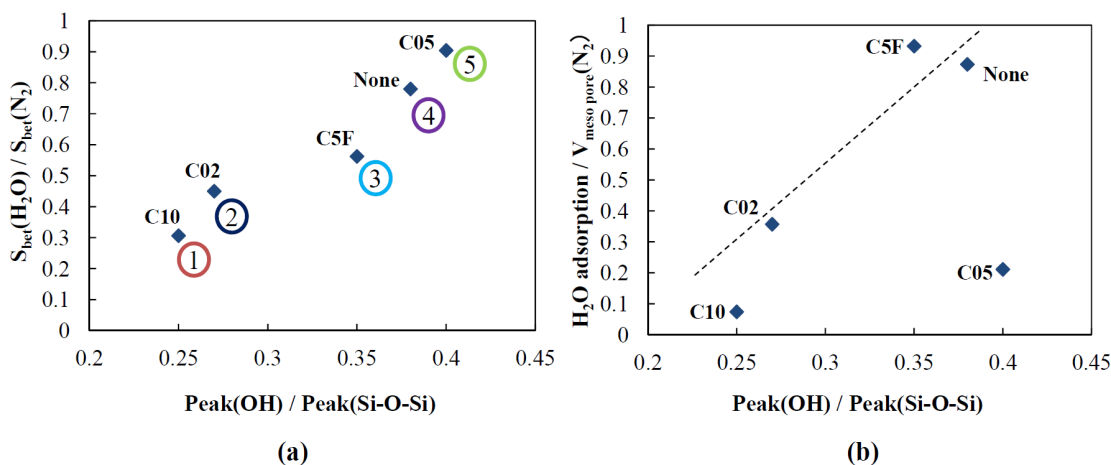
図Ⅲ.2.1.2.1.3-15 アモルファスシリカ系ハイブリッド材料の細孔径分布。

次に、これらのハイブリッド材料の水蒸気吸着特性を評価した。アモルファスシリカ系ハイブリッド材料においては、水蒸気吸着量は水蒸気分圧： $p/p_0 < 0.35$ では、試料間で顕著な差が認められなかったが、水蒸気分圧： $p/p_0 > 0.6$ において明らかに差がみられた（図Ⅲ.2.1.2.1.3-16(a)）。このような水蒸気吸着特性をより詳細に解析するために、各試料の水蒸気吸着量を単位表面積あたりの量に変換して比較した（図Ⅲ.2.1.2.1.3-16(b)）。その結果、特にC10が優れた疎水性を示すことが分かった。さらに合成した一連のハイブリッド材料の赤外吸収スペクトル解析を詳細に行ったところ、試料表面に存在する水酸基の量が試料によって異なることが分かった。そこで、水蒸気分圧： $p/p_0 < 0.35$ （図Ⅲ.2.1.2.1.3-16(b)中Iの領域）における単位表面積あたりの水酸基数と、単位表面積あたりの水蒸気吸着量の関係を調べたところ、非常に良い相関性が得られた（図Ⅲ.2.1.2.1.3-17(a)）。





図Ⅲ.2.1.2.1.3-16 ハイブリッド材料の水蒸気吸着挙動（25℃）  
 (a)水蒸気吸着量および(b)単位表面積あたりの水蒸気吸着量の水蒸気分圧依存性



図Ⅲ.2.1.2.1.3-17 シリカ系ハイブリッド材料の水蒸気吸着挙動（25℃）  
 (a) 水蒸気分圧  $p/p_0 < 0.35$ （図Ⅲ.2.1.2.1.3-16(b)中 I の領域）における単位表面積あたりの水酸基数と単位表面積あたりの水蒸気吸着量との関係  
 (b)  $p/p_0 > 0.6$ （図Ⅲ.2.1.2.1.3-16(b)中の II の領域）における単位表面積あたりの水酸基数と単位細孔容積あたりの水蒸気吸着量との関係

水蒸気分圧： $p/p_0 < 0.35$  では、水分子は試料表面に単分子吸着層を形成しているものと考えられる。この単分子吸着層の形成には、導入したアルキル基の影響は少なく、主に単位表面積あたりの水酸基数に依存することが分かった。一方、蒸気分圧： $p/p_0 > 0.6$ （図Ⅲ.2.1.2.1.3-16(b)中の II）の領域は、メソ細孔内への水分子の凝縮によるものと考えられたので、単位表面積あたりの水酸基数と単位細孔容積あたりの水蒸気吸着量との関係を調べた。その結果、図Ⅲ.2.1.2.1.3-17(b)に示す関係が得られた。この図より、メソ細孔内への水分子の凝縮量は、やはり単位表面積あたりの水酸基数に依存する傾向を示すが、この水分子の凝縮量の低減化には特に炭素数が 5 以上の炭化水素基を導入することが有効であることが分かった。また、C10 が特に優れた疎水

性を示したが、これはメソ細孔内への水分子の凝縮量の低減化に加えて、ハイブリッド材料を合成する際の Si-N-H 系ポリマーの化学改質反応を介して形成される水酸基の量が最も少なかったことも要因の一つと考えられた。

Si-C-H 系ポリマーから合成した Si-C-O-H 系ハイブリッド材料についても同様の多孔質構造評価を試みたが、検出されなかった。従って、窒素分子よりも小さい極微細なミクロ多孔質構造を形成していることが示唆された。そこで、先に評価したシリカ系ハイブリッド材料と比較して水蒸気吸着特性を評価した。その結果、この Si-C-O-H 系ハイブリッド膜材料は、これまでに検討したシリカ系ハイブリッド膜材料と比較して、疎水性が極めて高く、室温 (25°C) では水蒸気吸着がほとんど起こらないことが分かった (図 III.2.1.2.1.3-18(a))。さらに、この Si-C-H 系ポリマーからの Si-C-O-H 系ハイブリッド膜材料の合成における、大気中での重合化温度と得られたハイブリッド材料の水蒸気吸着特性の関係を調べた。その結果、加熱温度 150°C までは影響が無いが、200°C とすると明らかな水蒸気吸着量の増加が認められたが、シリカ系ハイブリッド膜材料の中で最も疎水性に優れた C10 と比較してもほぼ同等レベルであった (図 III.2.1.2.1.3-18(b))。なお、Si-C-O-H 系ハイブリッド材料も、水蒸気吸着量と表面の水酸基数に相関関係があることが、赤外吸収スペクトル解析により強く示唆された。

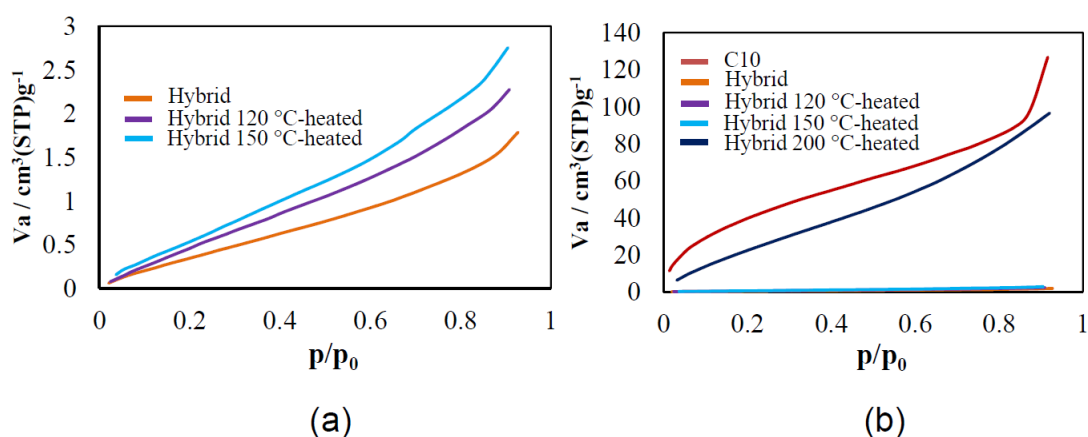
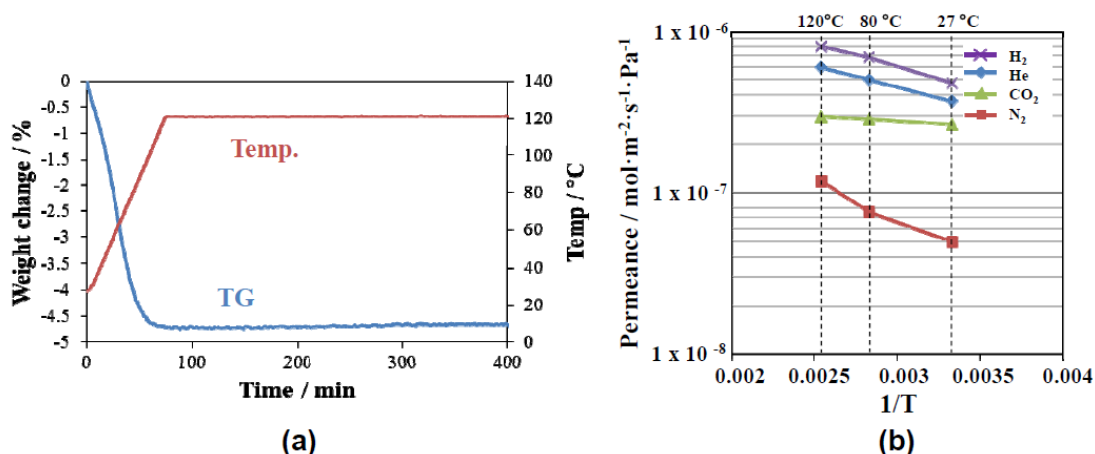


図 III.2.1.2.1.3-18 Si-C-O-H ハイブリッド材料の水蒸気吸着挙動 (25°C)  
(a) 水蒸気吸着量, (b) C10 との比較.

#### (d) ハイブリッド膜の耐熱性とガス透過特性

以上の検討結果より、Si-C-O-H 系ハイブリッド材料が現時点で最も疎水性に優れた材料として選択し、耐熱性を評価するとともに多孔質アルミナ基材上に製膜して、そのガス透過特性を評価した。その結果、本プロジェクトで想定する分離膜の応用温度以上の 120°C においても、特に重量変化を示さず安定に存在できることが確認できた (図 III.2.1.2.1.3-19(a))。また、室温における膜試料の水素のパーミアンスは  $4.7\text{--}8.0 \times 10^{-7} \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$  で自主中間目標レベルに到達した。一方、水素/窒素パーミエンス比は約 10 であったが、この膜は通常のシリカ膜と異なり、水素の透過率がヘリウムのパーミエンスより高いという特異な水素選択透過性を有することが分かった (図 III.2.1.2.1.3-19(b))。



図Ⅲ.2.1.2.1.3-19 Si-C-O-H ハイブリッド材料の評価結果：(a)120°Cでの重量変化、および(b)多孔質アルミナ基材上に製膜した試料のガス透過特性。

#### (e) まとめ

シリカ膜の水の凝縮による水素のパーミエンス低下抑制や水蒸気耐性の向上を目的として、シリカ膜に耐水性を付与するための表面処材料としての応用が期待できる有機・無機ハイブリッド材料の探索合成、および膜材料の化学構造や組成とマイクロ・メソ多孔質構造、および疎水性の関係を詳細に検討した。その結果、炭化水素基をシリカ表面に配置したシリカ系ハイブリッド膜材料では、特に炭素数が5以上のアルキル基を配置することで、シリカ膜材料の疎水性を向上できることが分かった。さらに、Si-C-O-H ハイブリッド膜材料は、疎水性に極めて優れており、室温付近ではほとんど水蒸気吸着特性を示さないことを見出した。このSi-C-O-H系ハイブリッド膜材料は約120°Cの耐熱性を有していること、そして、室温での膜試料の水素のパーミエンスは $4.7\text{-}8.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ で自主中間目標レベルに到達した。一方、水素/窒素パーミエンス比は約10であったが、この膜は通常シリカ膜と異なり、水素のパーミエンスがヘリウムのパーミエンスより高いという特異な水素選択透過性を有することが分かった。

#### 参考文献

- [1] S.T. Oyama, D. Lee, P. Hacırlıoğlu and R.F. Saraf, *J. Membr. Sci.*, **244**, 45-53 (2004).
- [2] P. Hacırlıoğlu, D. Lee, G.V. Gibbs and S.T. Oyama, *J. Membr. Sci.*, **313**, 277-283 (2008).
- [3] K. Miyajima, T. Eda, B. N. Nair, Y. Iwamoto, *J. Membr. Sci.*, **421-422**, 124-130 (2012).
- [4] 宮嶋圭太、「有機・無機変換プロセスによるナノポーラスセラミックガス分離膜の合成研究」、博士論文、名古屋工業大学、2014年3月。
- [5] Y. Iwamoto, *J. Ceram. Soc. Japan*, **115**, 947-954 (2007).
- [6] K. Akamatsu, Y. Ohtaa, T. Sugawara, N. Kanno, K. Tonokura, T. Hattori, S. Nakao, *J. Membr. Sci.*, **330(1-2)**, 1-4 (2009).

#### (4) 炭素膜

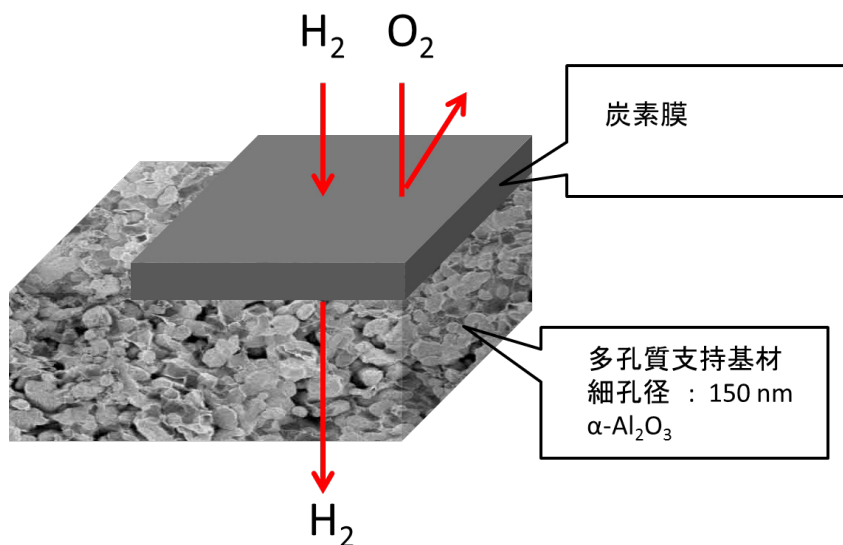
##### i) 要約

炭素膜については、これまでの炭素膜の気体分離性能の研究成果をもとに、フェノール樹脂 (Ph) および未利用木質系バイオマス資源であるリグニン (LC)、次いで、分子量が小さく低粘度でさらなる薄膜化が期待できるバイオマスガス化で副生するスギ由来木タール(ST)、 および黒色火薬の原料となる木炭製造で副生するハンノキ由来木タール(HT)から、マイクロ多孔質炭素膜を多孔質セラミックス支持体上に作製し、気体分離性能およびそれらの膜構造について検討した。膜構造の解析、透過物性評価等から炭素膜による水素分離は、アモルファス構造の数Å以下の細孔による分子ふるい機構によると考えられ、フェノール樹脂を前駆体とする炭素膜では 700、800℃焼成膜の分離性は自主中間目標値以上で、リグノクレゾールを前駆体とする炭素膜では 600、700℃焼成膜で透過性・分離性ともに自主中間目標を達成した。さらに、木タールを前駆体とする炭素膜はすべての焼成温度で透過性・分離性とも自主中間目標を達成した。

##### ii) はじめに

多環芳香族分子の集合体である炭素は、その集合様式の違いによって多様な構造をとり、分離材料としても炭素系多孔体（主に活性炭）は古くから用いられてきた。炭素多孔体は数十 nm 以下の細孔を持ち、大きな表面積、電子授受能、耐薬品性といった特徴を有し、現在では吸着による分離・精製や触媒などで広い用途がある。さらに、炭素材料はカーボンナノチューブやフラーレンなどで代表されるナノマテリアルとして従来材料にない高機能性材料として期待されており、膜素材としても興味ある材料である。本研究では、これまでの炭素膜の気体分離性能の研究成果をもとに、フェノール樹脂および未利用再生可能資源である木質系素材を前駆体とする炭素膜を製膜し、その膜構造と製膜機構を考察し、水素気体分離性能について検討する。

図Ⅲ.2.1.2.1.4-1に今回検討した炭素膜の構造模式図を示す。支持基材として細孔径150nmの $\alpha$ -アルミナチューブを使用した。



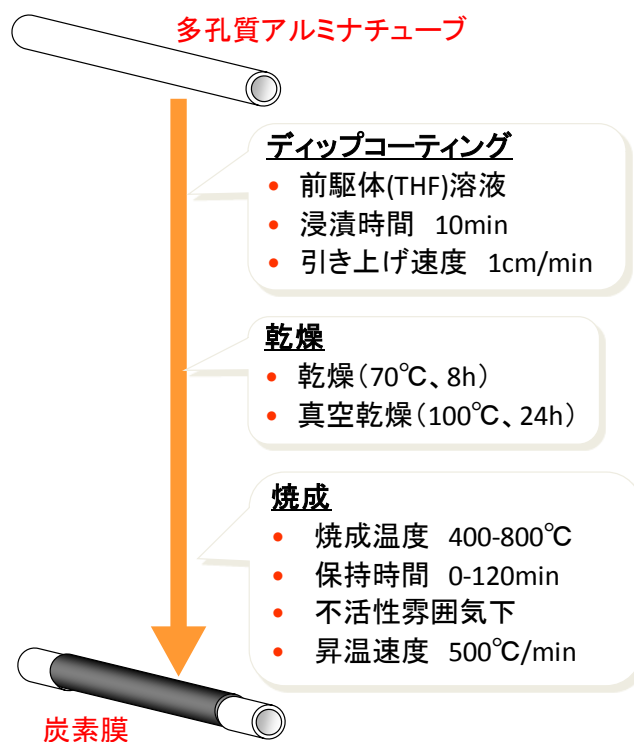
図Ⅲ.2.1.2.1.4-1 炭素膜の構造

炭素膜は、前駆体高分子を中空糸形状に製膜しこれを炭化して製膜する方法と、今回検討したように多孔質支持体上に製膜後に炭化する方法で製膜する方法で検討されているが、いずれも機械強度が小さいため、中空糸状の自立膜ではもろく割れやすい欠点がある。そのため本研究プロジェクトではゼオライト膜、シリカ膜と同様に炭素膜の場合にも多孔質支持体上に製膜した複合膜構造の膜について検討した。

平成 24 年度は、フェノール樹脂および未利用木質系バイオマス資源であるリグニンからミクロ多孔質炭素膜を多孔質セラミックス支持体上に作製し、気体分離性能について検討した。木材を構成する主成分であるリグニンはフェニルプロパン単位からなる天然高分子ポリフェノールであり、木材から分離抽出されたリグニン誘導体は、石油由来の合成高分子であるフェノール樹脂と同様に、高密度な芳香核構造を有することから炭素膜前駆体として適していると考えた。そこで、昨年度のフェノール樹脂および未利用木質系バイオマス資源であるリグニンを前駆体とした炭素膜の検討に続いて、黒色火薬の原料となる木炭製造で副生するハンノキ由来木タールを多孔質支持体上に製膜して膜構造と気体透過測定をおこない、膜の性能を評価した。

### iii) 炭素膜の製膜と膜構造

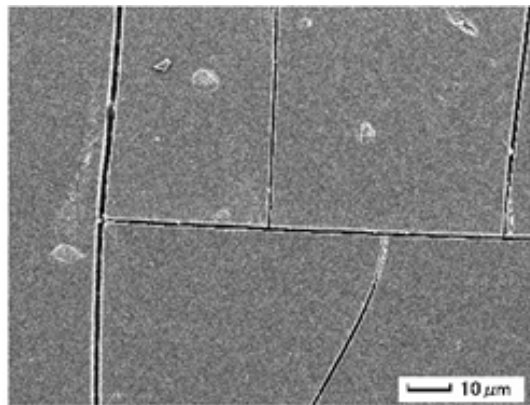
炭素膜の作製手順を図Ⅲ.2.1.2.1.4-2 に示す。多孔質 $\alpha$ -アルミナチューブ（外径 3 $\phi$ 、長さ 5cm）をアセトンで洗浄、乾燥（70 $^{\circ}$ C、1h）後、図に示す手順で、ディップコーティング法により、支持体に前駆体溶液をコーティングした（浸漬時間 10min、引き上げ速度 1cm/min）。



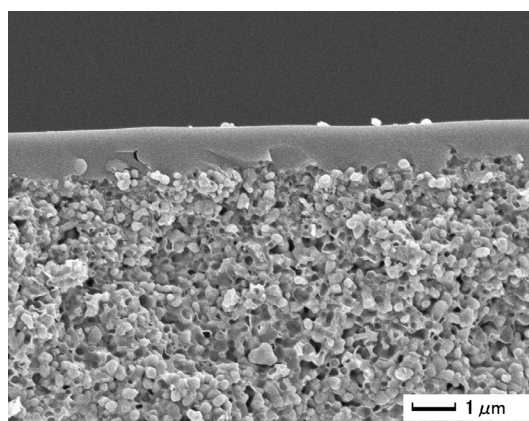
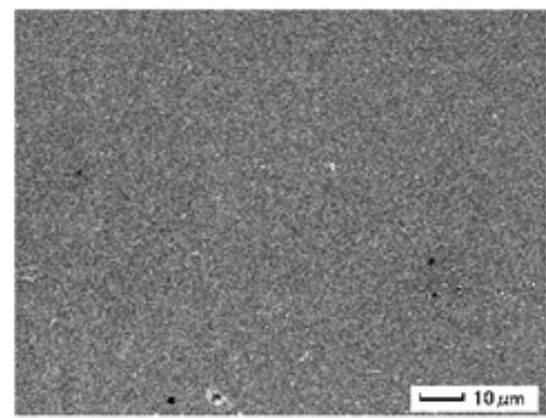
図Ⅲ.2.1.2.1.4-2 炭素膜の製膜手順

次いで溶媒である THF を除去するため、乾燥（70℃、8h）、真空乾燥（100℃、24h）を行った後、高周波誘導加熱装置を用いて焼成を行った

製膜したリグニンを前駆体とする膜の走査電子顕微鏡写真例を図Ⅲ.2.1.2.1.4-3 と図Ⅲ.2.1.2.1.4-4 に示す。



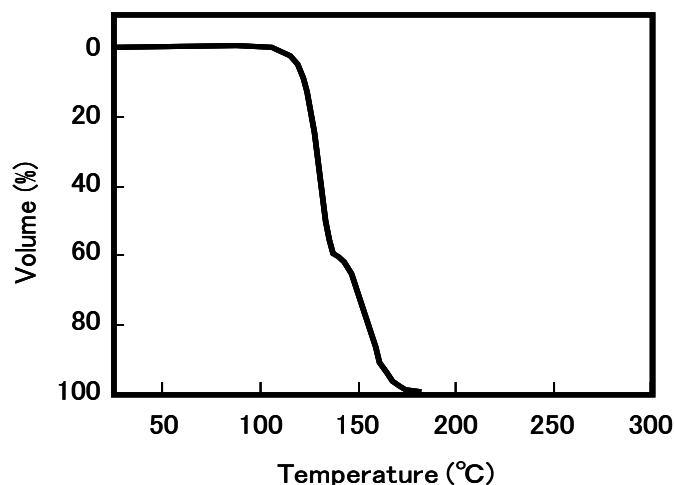
図Ⅲ.2.1.2.1.4-3 リグノクレゾールを前駆体とする未焼成膜表面の走査電子顕微鏡写真（×1000）



図Ⅲ.2.1.2.1.4-4 リグノクレゾール炭素膜（窒素中 600℃ 10 分焼成）の表面（上）と断面（下）の走査電子顕微鏡写真（×1000）

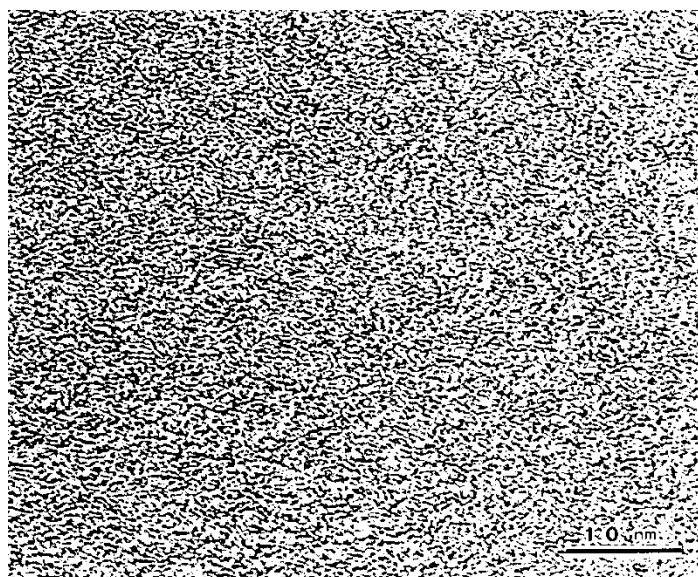


リグニン誘導体からの炭素膜を支持体上に作製する場合において、リグニン誘導体が熱可塑性を有することは利点であった。図Ⅲ.2.1.2.1.4-3 に示したように未焼成膜では膜表面に大きなひび割れが観察された場合も、焼成後(図Ⅲ.2.1.2.1.4-4)の炭素膜表面は平滑であった。焼成時には、図Ⅲ.2.1.2.1.4-5 に示した前駆体の熱流動特性測定結果からわかるように膜が熱流動してひび割れが修復され、膜厚  $1\mu\text{m}$  以下の炭素膜が支持体上に均一に製膜可能であった。



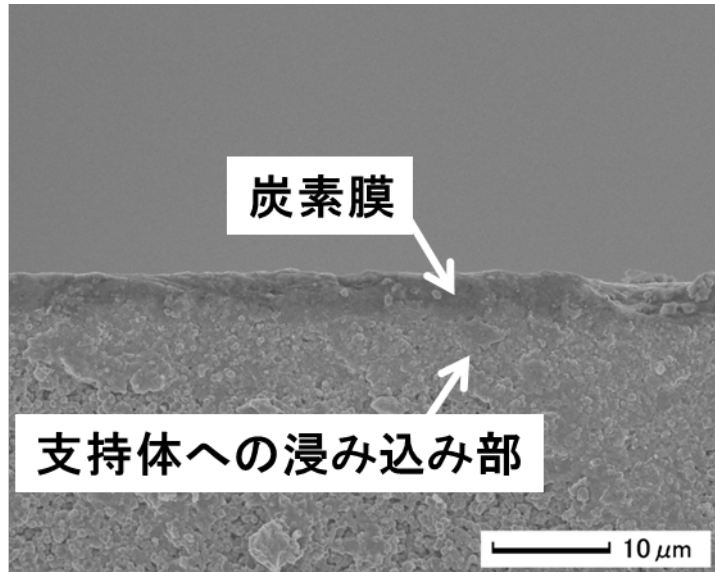
図Ⅲ.2.1.2.1.4-5 リグノクレゾールの熱流動特性測定結果

図Ⅲ.2.1.2.1.4-6 に炭素膜の透過電子顕微鏡写真を示す。支持体近傍、膜中央部、膜表面部のいずれの部分でも炭素膜はアモルファス炭素構造を有していることがわかった。



図Ⅲ.2.1.2.1.4-6 リグノクレゾールを前駆体とした炭素膜断面の透過電子顕微鏡写真 (600°C、10分焼成膜) (×2,000,000)





図Ⅲ.2.1.2.1.4-7 リグノクレゾール炭素膜断面の走査電子顕微鏡写真  
(600°C、10分焼成膜)(×2,000)

さらに、図Ⅲ.2.1.2.1.4-4 や図Ⅲ.2.1.2.1.4-7 に示すリグノクレゾール膜断面の走査電子顕微鏡写真からは、支持体内部への膜の浸み込みが認められた。この浸み込みが膜欠陥や膜厚増加につながっている可能性がある。次年度以降支持体への浸み込み効果についてさらに詳細に検討する予定である。

iv) 炭素膜の気体分離性能

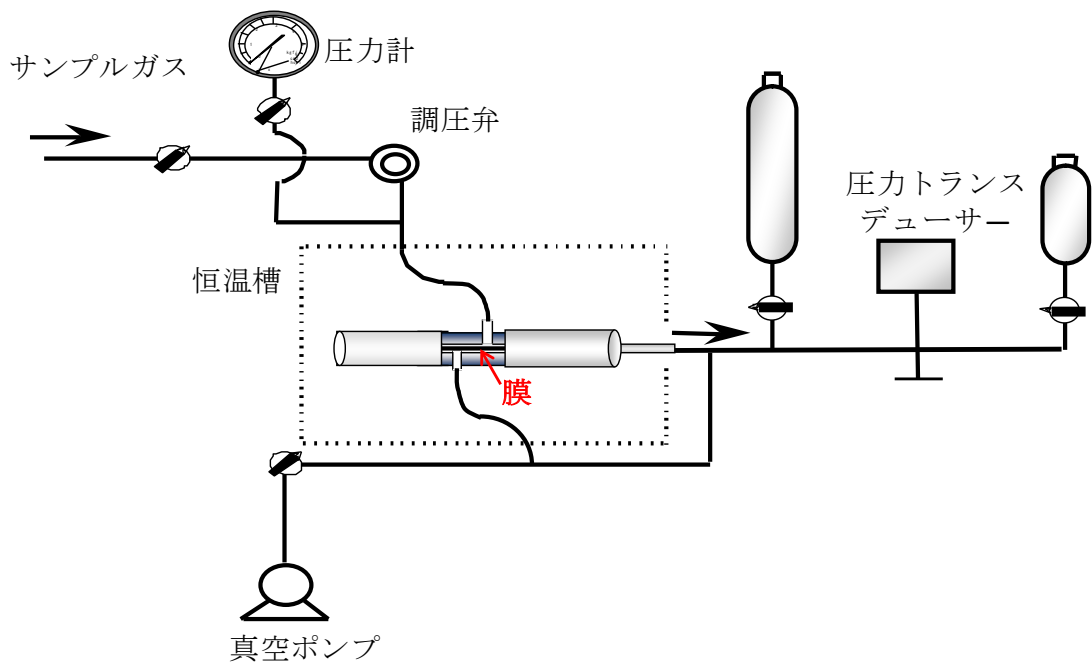
ヘリウム、水素、二酸化炭素、酸素、窒素、メタンの単成分気体の透過測定を行い、気体のパーミエンス  $R$  と理想分離係数に相当するパーミエンス比  $\alpha_{A/B}$  を算出し膜の分離性能を評価した。

$$R = Q / (A(p_1 - p_2)) \dots \dots \dots \text{(式Ⅲ.2.1.2.1.4-1)}$$

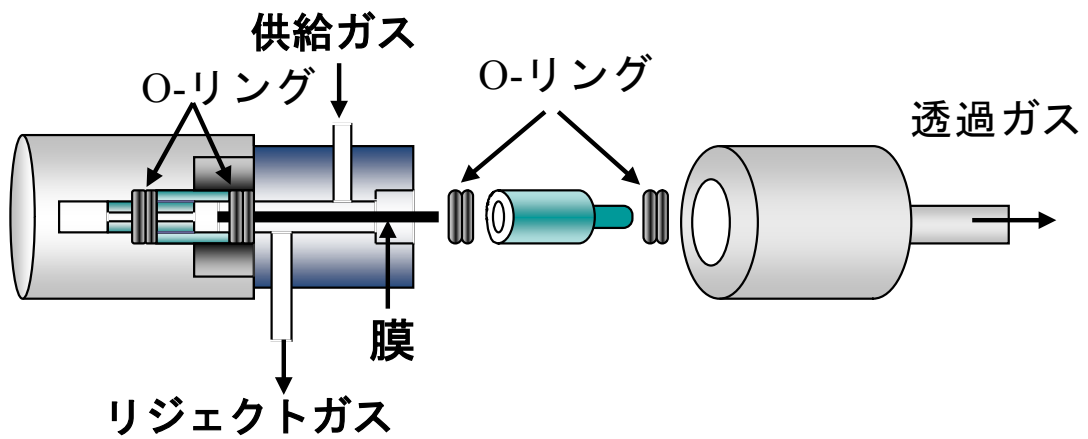
$$\alpha_{A/B} = R_A / R_B \dots \dots \dots \text{(式Ⅲ.2.1.2.1.4-2)}$$

但し、 $Q$  は単位時間当たりの透過量、 $A$  は有効膜面積、 $p_1$  は供給側の気体の圧力、 $p_2$  は透過側の気体の圧力、 $R_A$  は気体 A のパーミエンス、 $R_B$  は気体 B のパーミエンスをあらわす。

気体透過装置を図Ⅲ.2.1.2.1.4-8 に、透過セルを図Ⅲ.2.1.2.1.4-9 に示した。膜を透過セルにバイトン O リングで固定し、恒温槽を 130°C にして 1 時間脱着したのち、恒温槽を測定温度 (35°C) にして、高压側に試験ガスを 1atm 導入して測定を行った。膜の外側に導入した気体は管状膜の内側に透過し、この透過した気体の圧力上昇を圧力トランスデューサーで読み取り透過量に変換した。



図Ⅲ.2.1.2.1.4-8 気体透過装置概要

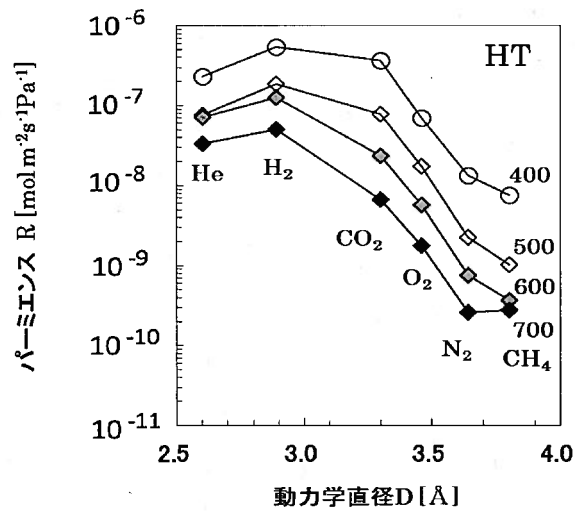
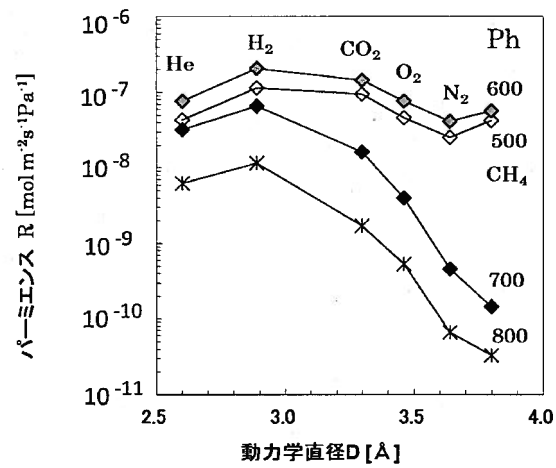
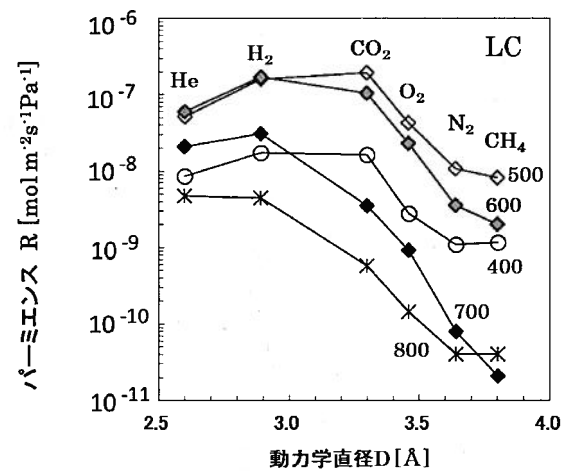


図Ⅲ.2.1.2.1.4-9 透過セル

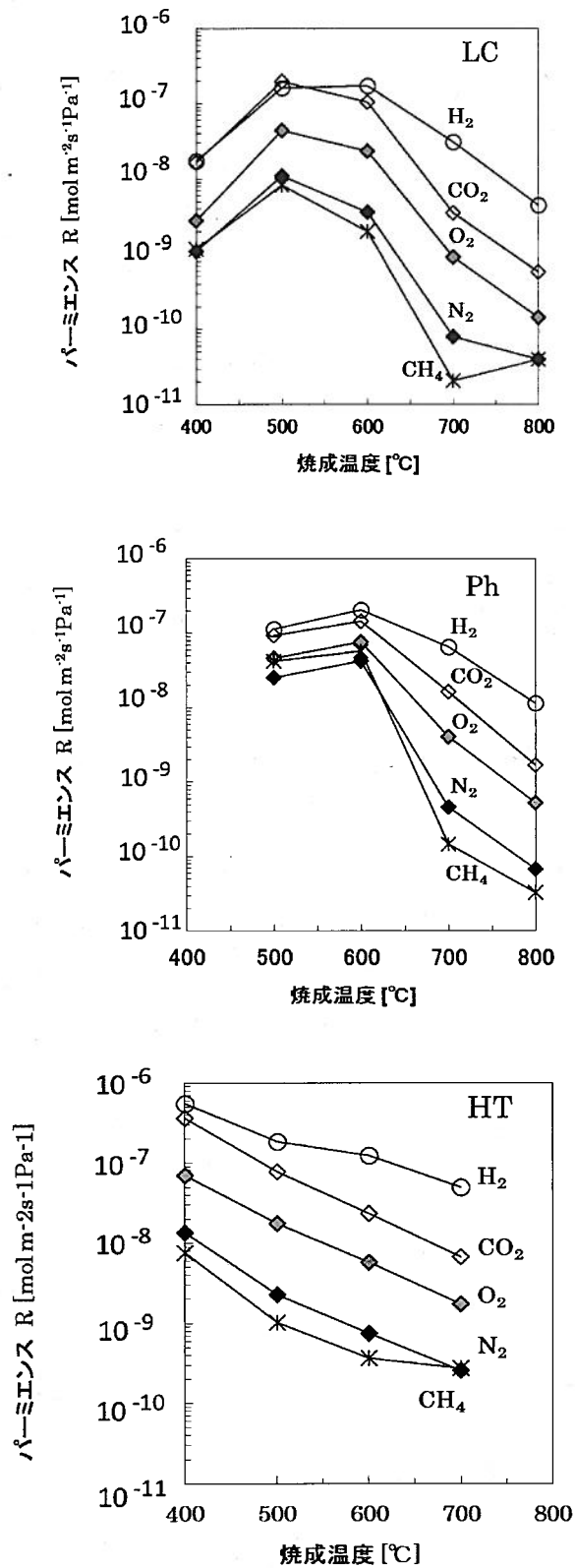
図Ⅲ.2.1.2.1.4-10、図Ⅲ.2.1.2.1.4-11、図Ⅲ.2.1.2.1.4-12 にリグノクレゾール(LC)、フェノール樹脂(Ph)、ハンノキ木タール(HT)を前駆体として400-800℃、10分焼成で作成した炭素膜の気体透過物性を示す。

図Ⅲ.2.1.2.1.4-10 に示した気体のパーミエンスの気体分子径依存性のグラフから、リグノクレゾールでは400℃焼成では炭化の進行が少なく分離性のある炭素膜は製膜できないが、500℃焼成膜から分離性が発現すること、さらに600℃、700℃と焼成温度の増加に伴い気体のパーミエンスの気体分子径依存性が大きくなることがわかった。一方、フェノール樹脂を前駆体とした場合は700℃焼成膜が気体分子径依存性が大きく、800℃焼成膜はすべての気体のパーミエンスの減少が大きいが分かった。木タールの場合は400℃から焼成温度の増加に伴い気体のパーミエンスが減少することが分かった。気体のパーミエンスに及ぼす前駆体の効果は、前駆体の熱分解挙動の違いが反映していると考えられる。尚、いずれの膜においても800℃焼成膜は透過性が低下した。高温で炭化による縮合反応が進行し膜が緻密化したためと考えられる。

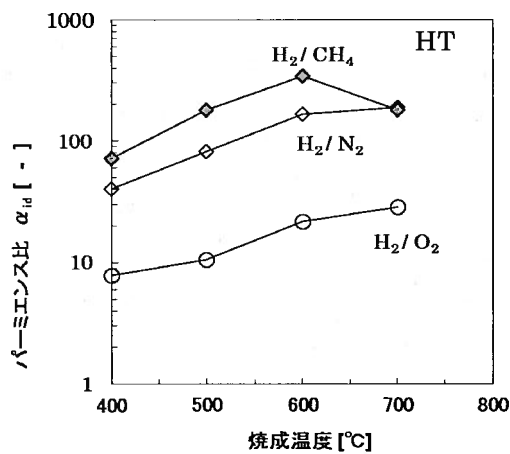
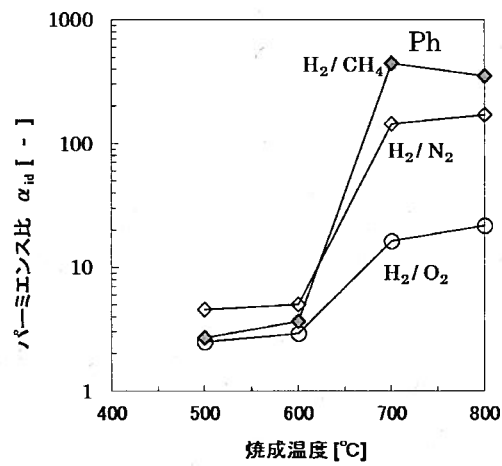
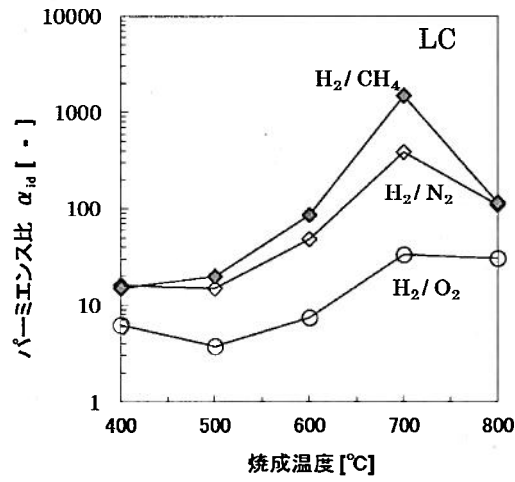
気体のパーミエンスの変化を焼成温度で比較した図Ⅲ.2.1.2.1.4-11からは、いずれの膜でも水素の高透過性には600℃あるは500℃焼成が有利で、700℃、800℃と焼成温度が高くなると透過性が低下することが分かった。一方、気体分離性能(気体のパーミエンス比)に関しては図Ⅲ.2.1.2.1.4-12に示すように、リグノクレゾールとフェノール樹脂前駆体では700℃焼成膜が高い分離性能を示し、木タールでは600℃あるいは700℃焼成膜の性能が優れていた。透過性と分離性の両方を同時に高めるために製膜・焼成条件の最適化を今後さらに進める予定である。



図Ⅲ.2.1.2.1.4-10 リグノクレゾール (LC)、フェノール樹脂 (Ph)、木タール (HT) を前駆体として 400-800℃、10 分焼成で作成した炭素膜の気体透過物性 (35℃)



図Ⅲ.2.1.2.1.4-11 リグノクレゾール (LC)、フェノール樹脂 (Ph)、木タール (HT) を前駆体とした炭素膜の気体透過性の焼成温度依存性 (35°C)

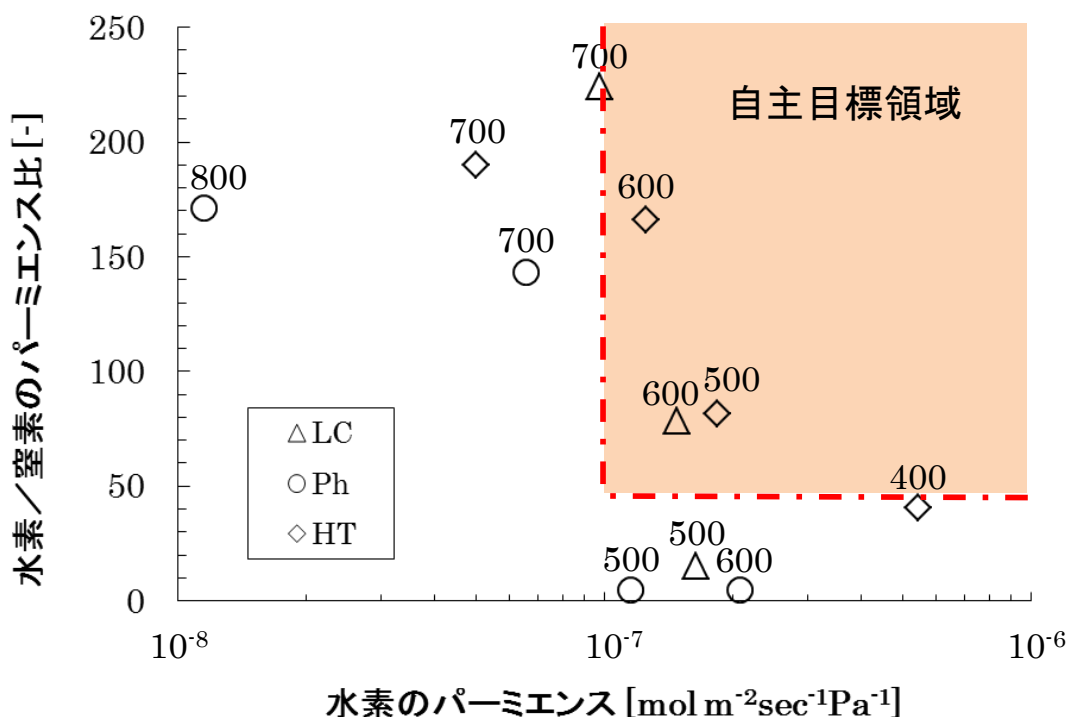


図Ⅲ.2.1.2.1.4-12 リグノクレゾール (LC)、フェノール樹脂 (Ph)、木タール (HT) を前駆体とした炭素膜の気体分離性の焼成温度依存性 (35°C)

v) 結論

図Ⅲ.2.1.2.1.4-13に炭素膜の水素/窒素の分離性能をまとめた。一連の炭素膜の気体透過性能を検討して、以下の結果を得た。

膜構造の解析、透過物性評価等から炭素膜による水素分離は、アモルファス構造の数Å以下の細孔による分子ふるい機構によると考えられ、フェノール樹脂を前駆体とする炭素膜では700、800℃焼成膜の分離性は目標値以上であった。リグノクレゾールを前駆体とする炭素膜では600、700℃焼成膜で透過性・分離性ともに自主中間目標値を達成した。ハンノキ木タールを前駆体とする炭素膜は500、600℃の焼成温度で透過性・分離性とも自主中間目標値を達成した。



図Ⅲ.2.1.2.1.4-13 炭素膜の水素/窒素分離性能 (35℃)

○フェノール樹脂、△リグノクレゾール、◇木タール

今後の課題と方針としては、炭素膜前駆体の分子量分布測定、粘度測定や、炭素膜の構造についてのSEM、TEM観察、EPMA測定やラマン吸収特性の測定を引き続きおこない、膜の欠陥部の低減と薄膜化により膜の分離性能のさらなる向上を目指す。さらに、水蒸気存在下での透過特性についての問題点の抽出とそれに対する対応策を策定する。



## 2) 水素を安全に分離するモジュール設計等

### (1) 要約

光触媒による水分解によって化学量論組成 2 : 1 で同時発生する水素と酸素を安全に膜分離する方法として、現状では以下の二つの手法が考えられる。

爆発範囲外方式：水素と酸素を含む爆発範囲外の混合ガスから水素を分離膜により分離する手法である。

着火非拡大方式：水素/酸素の 2 : 1 の混合ガスから、爆発が拡大しない安全機構を備える装置を使い、水素を分離膜によって分離する手法である。

爆発範囲外方式の検討項目は、モデルモジュールを作成して、混合ガスにおけるガス分離性能を測定し、モジュールとしての性能を把握することである。それにより、モジュール構造と分離性能の相関についての情報を得て、最適なモジュール構造のための課題の抽出を行い、最適モジュール形状に反映させるというものである。これに対して、モジュール構造、特にバッフルの構造について検討を重ねた結果、理想的な性能を持ち、単管モジュールとほぼ同等の高い性能を示す 19 本モジュールが得られた。今後はこの構造を基本としてさらにスケールアップを行なう。スケールアップの際、複数の構造を試すのは多くの時間を要するため、シミュレーションを利用して最適モジュール構造を決める。

着火非拡大方式の検討項目は、モデルモジュールを作成し、単成分ガスにおけるガスフロー試験を行い、最適なモジュールタイプを決め、それについて課題の抽出を行う、というものである。モデルモジュールでは、着火非拡大モジュールの適用可能性が実証できたので、この方式を最適な基板形状の候補とすることとした。

### (2) 爆発範囲外方式

#### i) 要約

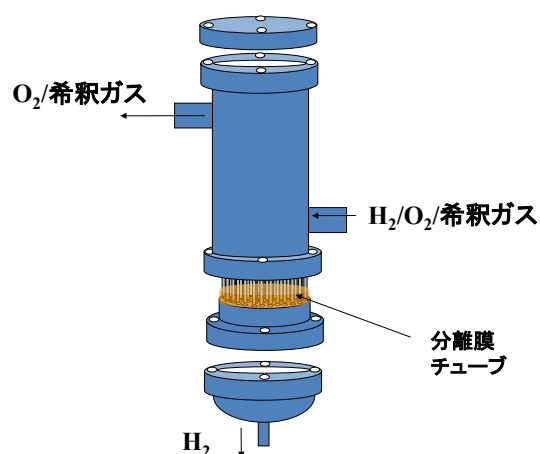
爆発範囲外方式は、水素と酸素を含む爆発範囲外の混合ガスを分離する方式である。この検討項目は、モデルモジュールを作成し、混合ガスにおけるガス分離性能を測定し、モジュールとしての性能を把握することである。それにより、モジュール構造と分離性能の相関についての情報を得て、最適なモジュール構造のための課題の抽出を行う、というものである。

これについて、モジュール構造、特にバッフルの構造について検討を重ねた結果、理想的な性能を持ち、単管モジュールとほぼ同等の高い性能を示す 19 本モジュールが得られた。今後はこの構造を基本としてさらにスケールアップを行なう。スケールアップの際に複数の構造を試すのは多くの時間を要するため、シミュレーションを利用して最適モジュール構造を決めていく。課題としては、シミュレーションと実験値の対応、それをもとにした最適シミュレーターによる最適モジュールの設計と、分離システム全体の設計となる。

#### ii) 開発のコンセプト

爆発範囲外方式は、光触媒により発生する水素と酸素を含む爆発範囲外の混合ガスを、分離膜により分離する方法であり、混合ガスはリサイクルさせる。この方式での将来的な分離膜モジュールの構造図を図Ⅲ.2.1.2.2.2-1に示した。多数本のチューブ状の分離膜を

緻密に束ねた構造であり、高効率でコンパクトなモジュールであることが望まれる。モジュールの効率としては、単管モジュールでの分離膜の性能と同じであることが理想的であり、複数本束ねたモジュールにした場合に、1本あたりの性能ができるだけ単管モジュール性能に近いモジュール構造が必要となる。一般的なバフフル型のモジュールは、片側がガス流路となるようなバフフルを取り付け、ガス流路をジグザグにさせることによりガスを分離膜にできるだけ接触させようとするものである。しかし、この方式は分離膜とバフフルの貫通している穴からもガスが流れることなどから、十分な性能が出ないという問題があった。そこで、このような現象が起こらない方式として、改良タイプのモジュールを考案した。本研究開発では、このモデルモジュールを作成し、モジュール性能を評価した。



図Ⅲ.2.1.2.2.2-1 爆発範囲外方式の構造図

### iii) 実験

モデルモジュールとして、直径 6mm φ、長さ 20cm でチューブ状に成形したゼオライト膜 MSM-1 を 19 本束ねたモデルモジュール（以降、19 本モジュールと称す）を作製した。このモジュールを使い分離試験を行うことで、その分離性能を評価した。モジュール評価の際は安全性を考慮して、水素及び酸素と透過性が類似する二酸化炭素又はヘリウム及び窒素を用いた。得られた分離結果を単管モジュールでの分離性能と比較し、モジュール性能の評価を行った。

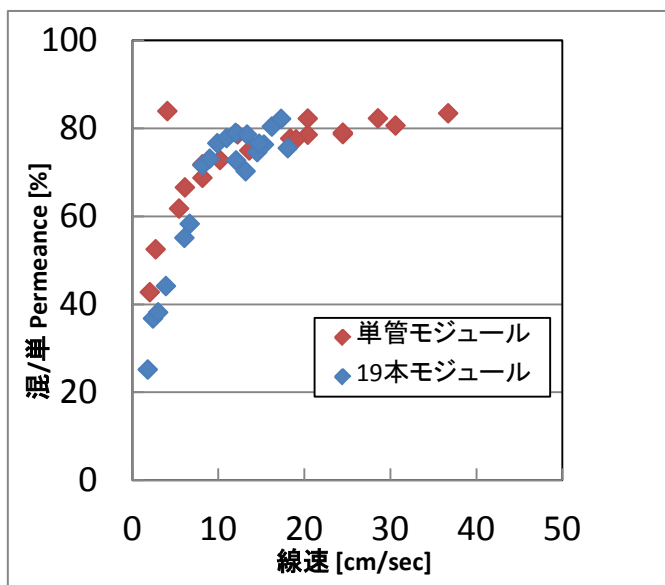
### iv) 結果

19 本モジュールを用いて線速を変えて二酸化炭素／窒素（50/50）の混合ガスの分離実験を行った結果を図Ⅲ.2.1.2.2.2-2 に示す。単管モジュールとの比較の為に、膜自体の性能差の影響がでないように、二酸化炭素単独の透過評価時の透過速度に対する混合ガスの等透過速度比率を表している。透過速度が最大でも単独評価時の透過速度の 8 割程度となっているのは窒素が二酸化炭素の透過を阻害する効果があるためと思われる。

19 本モジュールは低線速では単管モジュールに対して低い透過性であるが、10cm/s 程度まで線速が上がってくると単管モジュールと同等の性能を示すようになった。線速が低い領域ではガスが十分混合されず、膜近傍の二酸化炭素濃度が局所的に低下して差圧が小

さくなるが、線速を上げることで混合が良好になったためと考えられる。線速を適した範囲に調整することで、今回作製した 19 本モジュールは単管モジュールと同程度の分離効率が得られることが分かった。

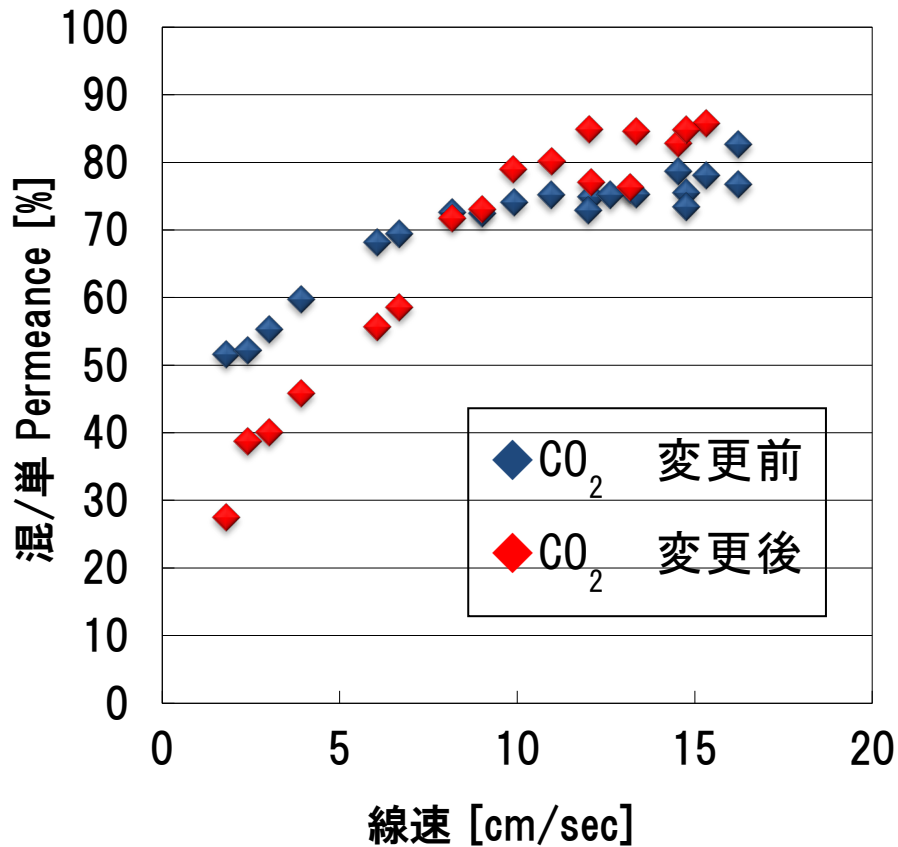
今回の二酸化炭素／窒素分離の結果から、MSM-1 においては、水素と二酸化炭素は同様に MSM-1 の細孔径よりも小さいため膜細孔を透過し、また透過性能は温度や圧力依存性で同じ傾向を持つため、この形状のモジュールは水素分離についても同じく線速を上げることにより単管モジュールと同等の性能を示すと考えられる。



図Ⅲ.2.1.2.2.2-2 19本モジュールによる CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>分離

バッフルを改良した構造で高い分離性能が得られたが、振動などが生じた場合にバッフルと膜が接触し、膜が破損する恐れがある。そこで次に、バッフルをさらに変更したモデルモジュールを作成した。

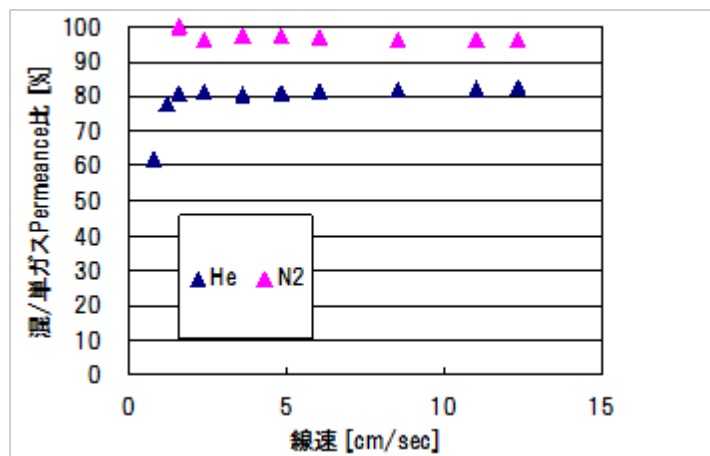
構造を変更した後のモジュールによる分離結果を図Ⅲ.2.1.2.2.2-3に示す。低線速の領域では変更前の構造の方が高い二酸化炭素透過性を示したが、線速を上げると変更後のほうがやや高い透過性を示した。この場合も線速によってガスの混合状態が変化しているためと考えられ、低線速では変更前の方が混合状態が良いが、線速を大きくするとガス自体の流れでガスが混合され、変更後の方が高い透過性を示している。



図Ⅲ.2.1.2.2-3 改良した 19 本モジュールでの CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離

引き続き、安全のため、水素の代わりにヘリウムを用いて、ヘリウム/窒素での混合ガス分離を行った。ヘリウムはパーミエンスの圧力依存性はほとんどないため、混合ガス評価においてヘリウム分圧差が変動してもその影響を考慮する必要はない。線速でパーミエンスが変化するのは、膜近傍での透過しやすいガスの濃度が低下しないことが原因と考えているが、この場合、分離係数が小さければ膜近傍での濃度変化が起こりにくいので、ガス線速はあまり高くする必要がない可能性がある。また透過しやすいガスのパーミエンス自体が小さい場合にも同様に必要な線速が低くなることが考えられた。そこで二酸化炭素/窒素よりも透過しやすいガスのパーミエンスが小さく、分離係数も小さくなるヘリウム/窒素での分離試験を行なった。

50℃でヘリウム/窒素=50/50の混合ガスを入口圧 0.3MPaG として流量を変えることで線速を変化させてパーミエンスを算出した。結果を図Ⅲ.2.1.2.2.1-4 に示す。縦軸は、単成分ヘリウムのパーミエンスに対する混合ガス分離試験でのヘリウムのパーミエンスである。二酸化炭素/窒素分離と同様に線速を上げると透過しやすい成分であるヘリウムの透過量は上昇するが、線速が 1.6cm/sec 以上ではほとんど変化がなく、理想的な単管モジュールの 80%以上となった。



図III.2.1.2.2.2-4 改良した 19 本モジュールでのヘリウム／窒素分離

今回の検討で単管モジュールと同程度の性能を示す 19 本モジュールが得られたため、今後はこの構造を基本としてさらにスケールアップをしていく。スケールアップの際にはシミュレーションを利用して最適モジュール構造を決める。

爆発範囲外方式においては、検討したモデルモジュールが基本形状に適していることがわかった。今後はこの構造を基本にして、さらなる最適化をモデルモジュールのガス透過性能評価とシミュレーションとの相関をとりつつ開発を進める。また、水蒸気の影響を調べるための装置の検討、準備を行う。

### (3) 着火非拡大方式

#### i) 要約

着火非拡大方式は、水素/酸素の 2:1 の混合ガスを、着火が拡大しない安全機構を備える装置で分離膜によって水素を分離する手法である。この条件を用いると、水分解触媒モジュールにおいて発生した水素/酸素の加圧混合ガスの膜透過時の差圧を駆動力として水素を安全に分離できる。

検討項目として、モデルモジュールを作成し、単成分ガスにおけるガスフロー試験を行い、最適なモジュールタイプを決め、それについて課題の抽出を行なった。

モデルモジュールを試作しガスフロー試験を行った結果、モデルモジュールにおいては着火非拡大モジュールの適用可能性が実証できた。今後は、具体的なモジュール構造に関する検討を進め、最適なモジュール機構を決め、安全かつ分離性能が最大となるようなモジュール構造を確認する。

#### ii) 開発のコンセプト

水素/酸素の 2:1 の混合ガスの分離を行う場合、反応器・配管・分離膜モジュール内で着火する危険がある。それに対し、着火非拡大方式は、着火が拡大しない安全機構を備える装置で水素/酸素の 2:1 の混合ガスから水素を分離する手法である。

iii) 実験

着火非拡大方式のモデルモジュールを作製し、ガスフロー試験を実施した。

iv) 結果

着火非拡大モデルモジュール2種類と、比較のため通常のもジュールを作成し、水素、ヘリウム、窒素の単成分ガスでガスフロー試験を行った。

結果を表Ⅲ.2.1.2.2.3-1に示す。着火非拡大モジュールにおいても、通常のもジュールの場合とほぼ同等の透過性能が得られることがわかり、本方式は適用できる可能性があることがわかった。

表Ⅲ.2.1.2.2.3-1 着火非拡大モデルモジュールによるガスフロー試験結果

	パーミエンス (10 <sup>-8</sup> mol/m <sup>2</sup> sPa)			理想分離係数	
	H <sub>2</sub>	He <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	He/N <sub>2</sub>
通常モジュール	17	8.2	4.3	4	1.9
着火非拡大モジュール1	17	6.6	3.1	5.5	2.1
着火非拡大モジュール2	16	6.2	2.8	5.7	2.2

v) 今後の課題

今後の課題として、圧損の透過性能に与える影響を詳細に調べる必要がある。さらにシミュレーションを利用して、ガス組成の分布を調べ、より大きなスケールでも安全に分離ができる可能性があるかどうかを見極める必要がある。

## Ⅲ.2.2 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

### Ⅲ.2.2.1 合成触媒等の開発

#### 1) 低級オレフィン高選択性 FT 触媒プロセスの開発

フィッシャー・トロプシュ（「FT」と略す）合成反応は、合成ガスから一段で炭化水素を合成する技術である。この FT 合成反応においては、メチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）の重合や水素化、脱水素化等の反応が並行して生じるため、生成物はメタン、パラフィン、オレフィンの混合物となる他、生成物の炭素数はメチレン基の連鎖成長確率により一定の分布（Anderson-Schulz-Flory 分布（「ASF 分布」と略す））を有することが知られている。また、本研究開発の目標となる高いオレフィン選択性を示す反応プロセスとしては Fe 系触媒の使用が有効であることが提案されている。

一方、この Fe 系触媒は、FT 合成反応で副生する水と反応原料である一酸化炭素（「CO」と略す）との反応（水性ガスシフト（「WGS」と略す）反応）により二酸化炭素（「CO<sub>2</sub>」）と略す）が大量に副生することが知られており、本触媒系の開発においては、該水性ガスシフト反応による CO<sub>2</sub> 副生反応を如何に抑制するかが課題となる。更に、本研究開発目標達成においては、工業触媒として触媒寿命や摩耗強度の改善等が必要となる。

そこで、本研究開発においては、特に、FT 合成反応による投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率（低級オレフィン収率）を極限まで向上させることを目標として、オレフィン収率として 30%程度の実力を有する Fe 系触媒をベースに金属種や助触媒、担体の種類や構造、触媒の調製条件等の面から触媒の改良を行い、低級オレフィン収率が高く、CO<sub>2</sub> の副生は低い特性を示す FT 触媒の開発を実施した。更に、本新規触媒を用いて反応圧力、温度、溶媒等の触媒反応条件を最適化すると共に、低級オレフィンの気液平衡等を加味した速度論的解析を実施し、生成するオレフィンを効率的に回収できる反応系のプロセス検討を実施した。

先ず、本触媒組成探索検討の結果、Fe 系の触媒にある特定の第三成分を添加することにより触媒組成を制御すると C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> オレフィンの選択率の向上や CO<sub>2</sub> の副生率の抑制が可能であることを見出した。また、これらの挙動は触媒前駆体や触媒調製条件に依存し、第三成分の添加により Fe の電子状態が変化することに起因して生成オレフィンや副生 CO<sub>2</sub> の選択性が大きく変化することも見出した。更に、触媒活性や低級オレフィンの選択性等の触媒性能の向上には触媒反応における上記反応条件の変更も有効であることを見出し、それらの最適化を行った。

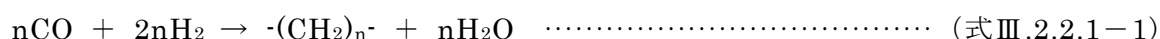
これまでに見出された触媒への第三成分添加による WGS 反応の抑制技術、特定の反応環境下での触媒活性・選択性の向上技術の最適化を図ると共に、シミュレーターを用いて反応条件、プロセス条件の最適化を実施しており、これらの設計を行うことにより目標の達成を目指す。

#### 2) FT/クラッキング触媒プロセスの開発

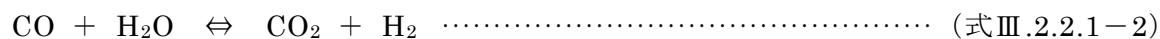
FT 合成反応は式Ⅲ.2.2.1-1 に示されるように合成ガスから一段で炭化水素を合成する技術である。この反応では、メチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）の重合や水素化、脱水素化等の反応が並行して生じるため、生成物はメタン、パラフィン、オレフィンの混合物となる他、生成



物の炭素数はメチレン基の連鎖成長率に由来する ASF 分布を有することが知られており、低級オレフィンを選択的に製造することはできていない。



そこで、FT/クラッキング触媒プロセスは、FT 反応にてオレフィン選択率の高い炭化水素を生成させ、副生する炭素数 5 以上の炭化水素をクラッキング反応で高選択的に切断させることで、トータルとして低級オレフィンを高収率で製造することを目指す。FT 反応においては、オレフィンを選択的に合成することと、式III.2.2.1-2 で示される水性ガスシフト(WGS)反応による副生 CO<sub>2</sub> の発生を抑制することが課題である。特に従来から用いられている Fe 系 FT 触媒は、オレフィン選択性は高いものの、CO<sub>2</sub> 副生量が多いことが課題であった。



本プロセスにおける Fe 系 FT 触媒の改良としては、CO<sub>2</sub> 副生抑制に主眼をおき検討をおこなった。助触媒について検討を行うと共に、原料ガスへの CO<sub>2</sub> 添加による CO<sub>2</sub> 副生抑制等の反応条件検討について実施した。その結果、WGS 反応に由来する CO<sub>2</sub> 副生が抑えられる効果を確認した。

クラッキング触媒に関しては、副反応および触媒劣化を抑制し、かつ炭素数 5 以上の炭化水素を高選択的に切断し、低級オレフィン選択性に優れるものを見出す必要がある。これまでに修飾したゼオライト触媒が有望であることを見出していたが、触媒および反応条件について検討したところ、より高特性な触媒候補を見出すことができた。

一連の検討の結果、FT/クラッキング反応において、低級オレフィンのワンパス収率として 30Cmol%以上を達成した。C1 成分を原料サイクルすることを想定した収率は 70Cmol%以上となるが、経済性の精査が必要である。今後、FT 触媒およびクラッキング触媒の改良により最終目標を達成出来る見込みであるが、FT 反応において CO<sub>2</sub> 副生のさらなる低減が必要である

### 3) メタノール合成/MTO 触媒プロセスの開発

メタノール合成反応/メタノール to オレフィン (「MTO」と略す) 合成反応は、いずれの反応も工業化されている技術であるが、一般に、メタノール合成は平衡制約から 5MPa 以上、250°C程度といった中温・高圧の反応条件が最適である一方、MTO 合成反応は 400°C 以上、0.3MPa 程度といった高温・低圧の反応条件が適している。従来のプロセスでは、各々の反応における収率の最大化を図るため、メタノール合成設備と MTO 設備を別々に設置しており、中間生成物であるメタノールを一旦外部に取り出すために反応/精製/貯蔵設備を二式有しているが、上記のように前段と後段との反応条件が大きく異なることからプロセス全体のインシヤルコスト及び設備償却費が大きくなる。

そこで、本研究開発では、前段のメタノール合成反応における平衡制約を緩和し、高効率で低級オレフィン合成を可能にするコスト競争力の高いメタノール合成/MTO 合成反

応一貫プロセスの触媒を開発し、プロセスを設計することを目的としている。

具体的には、メタノール合成反応においては、ベースとなる触媒の選択と平衡制約の緩和手段として分離膜の反応プロセスへの導入を検討している。ここでメタノール合成触媒としては生産性に優れた既存の Cu-Zn 系工業化触媒等を検討対象とした。また、分離膜反応プロセスにおいては、分離膜反応プロセスの課題となるガスシール性を向上させるために必要となる高温・高圧条件下で使用可能な分離膜シール材及びシール技術を確立すると共に、メタノール及び水を選択的に透過する分離膜を用い、生成物を反応系外に取り出すことによりメタノール合成反応の平衡をずらすプロセス技術を完成させることを目的に検討を進めている。

一方、MTO 合成反応触媒としては、ゼオライト系触媒に特化し、数十年来、MTO 反応、特にプロピレン製造触媒として追随を許さない ZSM-5 を超える性能を有する新規ゼオライト系触媒の開発を目指している。本研究開発では、近年、構造が確定された新規な 3 次元構造のゼオライトに着目し、その Si/Al 比の適正化、細孔径の精密制御による直鎖状オレフィンの選択的合成、外表面酸点制御による副反応の抑制等の触媒開発を行い、MTO 反応における直鎖状低級オレフィン収率向上を目指した検討を行っている。

メタノール合成分離膜反応プロセスの開発においては、8 員環 3 次元構造のゼオライト配向膜に代表されるゼオライト膜を用いた反応分離プロセスの適用により、従来に比べ低圧条件で、見かけ上の転化率を向上できる結果がシミュレーションにより得られ、分離膜を用いる反応プロセスの優位性が確認された。また、本プロセスにおいては、上記のように分離膜シール技術の開発が課題となるが、分離膜シール技術としてメタノール合成条件に適應できる可能性のある技術を見出し、本分離膜シール技術等の要素技術開発により、分離膜反応プロセスを確立すべく検討中である。

一方、MTO 反応触媒の新規ゼオライトとしては、低級オレフィン収率の向上、触媒スケールアップ技術の確立、触媒寿命の向上が開発課題となるが、本研究開発により寿命や選択率の面で優位な性能を示すゼオライトが見出された。

現状、C5-C6 成分のリサイクルを含めると中間目標である低級オレフィン収率を達成しており、また、最終目標に対しては、ゼオライト構造及び修飾法等の最適化により触媒耐性が向上すること、並びに、低級オレフィン（特にプロピレンとブテン）収率が向上することを見出しており、最終目標は十分達成可能との感触を得ている。

### III.2.2.2 反応プロセスの最適化及び小型パイロットでの実証等

#### 1) FT 触媒プロセスの開発

##### (1) 反応シミュレーターの構築

現在開発を進めている FT 触媒反応においては、上述のように、低級オレフィン選択率へ影響を及ぼす要因（触媒組成のみならず種々の反応条件）が多数存在することが見出された。しかしながら、本触媒系においては、その詳細は明らかとなっておらず、目的とする低級オレフィン収率の最大化を図るためには、詳細な反応速度解析によりそれらの作用機構を理解すると共に、反応モデルを用いてケーススタディ等を実施し、最適な反応条件等を設定する必要がある。そこで本検討では、気-液二相系での反応をシミュレート可能なシミュレーションモデルを作成すべく、各素反応の Kinetic Parameter をデータフィッ

ティングにより推算し、反応シミュレーター（プロトタイプ）の構築を行った。

その結果、バッチ反応については、温度や圧力などの反応条件を振ったケースにおいても実験データをトレースできるモデルにまで完成し、バッチ条件における反応成績を概予測することが可能となった。

しかしながら、今回作成した反応モデルを流通反応装置と同様のセミバッチ形式の反応モデルへ適用した場合には、実験データと比較して炭素数の異なる各成分の選択率やオレフィンの割合に未だ若干のずれが生じる結果となっており、更なる精度向上が求められる。今後、FT 流通反応装置で取得したデータを用いて、更なるシミュレーターの精度向上を図ると共に、本反応シミュレーターを用いたケーススタディにより、低級オレフィン収率が最大となる反応条件等の設計に繋げる予定である。

また、今年度詳細設計を行う小型パイロット設備を用いた H28 年度以降の運転研究により、小型パイロット装置等の設計に必要な基礎データを取得して低級オレフィン製造プロセスの実用性を実証すると共に、得られるデータを基に、ラボスケールで作成したシミュレーターの検証と精度の向上を図り、次期大型パイロットレベルへのスケールアップへ向けた反応シミュレーターを完成させる予定である。

## (2) プロセスシミュレーターの構築

現在検討を進めている FT 触媒反応を用いた低級オレフィン合成プロセスでは、上述のように FT 反応における生成物の組成分布が連鎖成長確率  $\alpha$  で表される ASF 分布に依存し、目的とする低級オレフィン以外の成分が副生する。また、FT 反応で生成する水と原料中の CO が反応する WGS 反応により CO<sub>2</sub> が副生するため、目的成分の収率を向上させるためには、最適な  $\alpha$  の設定と副生物のリサイクルが必要となる。

そこで本検討では、目的とする低級オレフィンの収率最大化を図るべく、反応プロセスの最適化を行うと共に、本プロセスの経済合理性を評価するため、全系のプロセスシミュレーターを作成し、変動費ベースでの経済性評価により、触媒性能がプロセス経済性へ与える影響を検証し、触媒性能の向上により経済性が成り立つ可能性を得た。

今後、コストミニマムとなる製造プロセスを絞り込み、小型パイロット設備の設計を行う予定である。

## 2) FT/クラッキング触媒プロセスの開発

FT/クラッキング反応のシミュレーターについて、まず FT 反応にて ASF 則に基づいた中間生成物の炭素分布を求め、次にクラッキング反応にかけた時の最終生成物の分布を予測することを目指している。クラッキング反応の基礎データを取得し、FT 反応理論と組み合わせたシミュレーターの基本設計まで終了しており、今年度内には完成させる見込みである。

製造プロセスの設計として、C1 成分を原料へサイクルすることを含むプロセスフローを作成し、製造コストの概算を行った。その結果、CO<sub>2</sub> を処理する設備費が大きく、この削減が必須であり、FT 触媒の改良に注力する。反応シミュレーターの活用と共に、製造コスト試算の精度を上げて、最適プロセスを確立する。

### 3) メタノール合成/MTO 触媒プロセスの開発

#### (1) 反応シミュレーターの構築

メタノール合成反応及び MTO 反応については、これまでも数多くの反応モデルが報告されているが、本検討では、文献調査等により抽出した以下の幾つかのモデルの内容を検証し、想定プロセスに合わせて一部修正を加え、反応シミュレーター（プロトタイプ）を作成した。今後は、反応試験データ等によりシミュレーターの精度アップを図る予定である。

ここでは、メタノール合成触媒のシミュレーターについては、Skrzypek[3]らによって報告されているモデル（SKRZ）、Vanden Buschhe[2]らによって報告されているモデル（VDB）及び、Szarawara[1]らによって報告されているモデルに Vanden Buschhe らの WGS 反応モデル（SZA+WGS）を組み合わせたモデルの 3 ケースについて評価を行い、*Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, by Bartholomew and Farrauto, p. 391, John Wiley, 2nd Ed. (2006) に示されている工業化触媒の性能に最も合致する SZA+WGS モデルを使用した。

[1] Szarawara and Reychman (1980), reported in *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, by Bartholomew and Farrauto, p. 389, Wiley, 2nd ed. (2006)

[2] Vanden Buschhe and Froment, *J. Catal.*, 161, 1-10, (1996)

[3] Skrzypek et al., *Chem. Eng. Sci.*, 46, 2809-2813 (1991)

#### (2) プロセスシミュレーターの構築

上述のように、本研究開発においては、前段のメタノール合成反応における平衡制約を緩和し、高効率で低級オレフィン合成を可能にするコスト競争力の高いメタノール合成/MTO 合成反応一貫プロセスを構築すべく検討を進めている。メタノール合成反応における平衡制約の緩和手段としては、分離膜の反応プロセスへの導入を検討しており、プロセスシミュレーターの作成に先立ち、メタノール合成プロセスへの分離膜の適用効果を見積るため、分離膜反応プロセスへ適用した場合の反応成績を見積った。ここでの評価においては、メタノール反応モデルとして前述の SZA+WGS モデル使用し、透過量は solution-diffusion モデルを仮定し算出した。具体的には、分離膜を適用せず高圧でメタノール合成を行った場合を Case1、低圧条件下でメタノールを合成し、分離膜でメタノールを分離した場合を Case2、同様に低圧条件下でメタノール合成に比べて平衡上有利であり高い反応率が得られるジメチルエーテル（「DME」と略す）を合成し、副生する水を分離膜で分離した場合を Case3 として反応成績等を比較した。その結果、従来のメタノール合成条件に比べ低い圧力条件においても、分離膜の適用により反応平衡を生成物側にずらすことで、見かけ上の転化率を大幅に向上できる可能性があることを確認した。

以上の結果を踏まえ、メタノール合成/MTO 合成反応一貫プロセスのプロセスフローを作成し、Aspen Plus®を用いて MTO プロセスを含む全系のプロセスシミュレーターの作成に着手した。作成したプロセスシミュレーターを用いて低級オレフィン収率の評価及び変動費ベースの経済性評価を行った結果、分離膜反応プロセスにより低圧条件下でも目標収率に到達できる可能性があること、また、本メタノール合成/MTO 合成反応一貫プ

プロセスは、変動費ベースでの経済性評価では低級オレフィン高選択性 FT プロセスに対して優位である可能性があることが分かった。

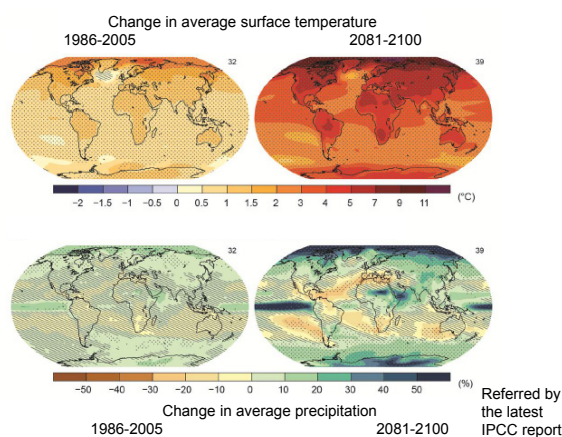
今後、建設コストを含めた形で各プロセスの経済性を比較し、コストミニマムとなる最適なプロセスを選定する予定である。

#### IV. 実用化に向けての見通し及び取り組みについて

実用化の見通しを語るには、まず現在、直面している社会環境の大きな変化、それに伴う化学産業の諸課題を正しく理解し、それに対して人工光合成プロジェクトにより開発されるプロセス（人工光合成プロセス）が、どの時期に、どのような形で事業化されるのかを合理的に説明できる論拠が必要であると考えている。これに従い、以下に説明する。

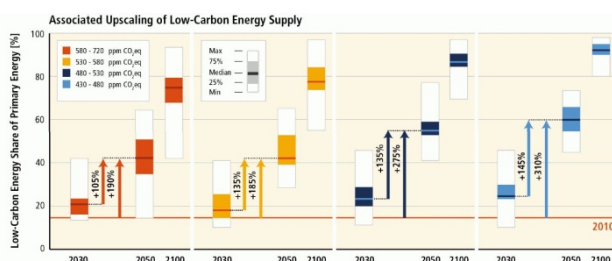
##### 1) 直面している社会環境の変化

21世紀の地球が抱えている、最も深刻であり人工光合成プロジェクトにも密接に関係している課題は、“地球規模での気候変動”、いわゆる地球温暖化の問題であると言ってよいだろう。温暖化の主たる原因は、人類の活動によって発生する化石資源の燃焼によるCO<sub>2</sub>排出とその蓄積であるという結論に収束しつつある。2013年9月のIPCCの第五次報告書ではこのまま温暖化が進めば21世紀末には大きな気温上昇、降水量の地域的なインバランスによる自然災害の大幅な増加（飢饉、大型ハリケーン、台風等）という破局的な未来が予測されている（図IV-1）。このような暗い未来予測を避ける為には、なるべく早い時期に効果的なCO<sub>2</sub>低・ゼロ排出技術を大規模に投入し、それを継続していかなければならないとしている。



図IV-1 地表平均気温と降水量の今後の変化予測

さらに2014年4月のIPCCの報告書は、2030年までにCO<sub>2</sub>低・ゼロ排出技術の導入量を25%程度まで高めることによって大気中のCO<sub>2</sub>濃度を450ppm程度までに抑制し、その後もこうした技術の導入を継続することによって、21世紀末の破局はかろうじて回避できるというシミュレーションによる結果を示している。



図IV-2 低炭素技術導入率とCO<sub>2</sub>濃度予測

この勧告に従えば、革新的なCO<sub>2</sub>排出抑制技術が今後15年程度の間の実用化されなければならないという非常に差し迫った状況にあると解釈することができる。

人工光合成の研究は20世紀中盤頃から注目を集め、ホンダフジシマ効果、堂免の可視光水分解触媒の発見等、日本が世界の最先端に位置するが、TiO<sub>2</sub>触媒による有機物の分解が環境触媒に応用、実用化されている以外、エネルギー製造、化学品製造への応用はまだ例がなく、非常に高難度の科学上の課題であるということは間違いない。これをテクノロジーとして短期間で実用化に結び付けることが求められている。これが人工光合成プロジェクトの解決すべき課題である。

## 2) 化学産業を取り巻く環境変化

21世紀に入り、化学産業には大きな変化をもたらす二つの大きな状況変化が起こった。20世紀のEU地域、アジア地域における化学産業は、石油由来のナフサを原料とするナフサクラッカーから供給されるオレフィン類、芳香族成分をさまざまに使い分けるコンビナート体系を形成し、これが化学産業を支える大きなインフラ（産業基盤）に発展してきた。これに対し、21世紀に入り、まず中東の産油国が石油随伴ガスに含まれるエタンを原料とする大型エタンクラッカーの稼働を開始し、安価な原料を武器にした競争力のある化学産業を生業とする国家へと変貌してきている。さらに2010年以降に入ると、北米で劇的に進展しつつあるシェールガス革命において、シェールガスに多量に含まれるエタン、プロパンを原料とした米国化学産業が復興する一方、褐炭のガス化経路の合成ガス、メタノール製造経路のMTO (Methanol to Olefin) 反応によるオレフィン製造 (CTO: Coal to Olefin = MTO の原料を石炭にしたプロセス) が中国で開始されようとしている。

これらの状況下、地域、原料、プロセスに依存したエチレンの製造コストの相対比較を行った結果、日本国内のナフサクラッカーの国際競争力はもはや喪失していると考えられる。結果的に日本から汎用化学品を輸出する道は閉ざされ、高付加価値（高価格）の機能化学品にシフトせざるを得ない状況に立ち至っている。今後、国内ナフサクラッカーからオレフィン生産削減が進むことが予想されている。実際、2012年の人工光合成プロジェクトの開始時にも多少この兆候があったが、2014年には顕在化し、今後クラッカーの統廃合はさらに加速していくと考えられている。こうした環境下において、日本の化学産業には、

- ▶ 国内においては一層の高機能化学品へのシフト
- ▶ 安価な天然ガス、Shale-Gas 成分（エタン、プロパン）を利用した海外事業展開のような、合理的であり十分な収益性のあるビジネスモデルに基づいたシナリオ・戦略を作ること

が必要となってきた。

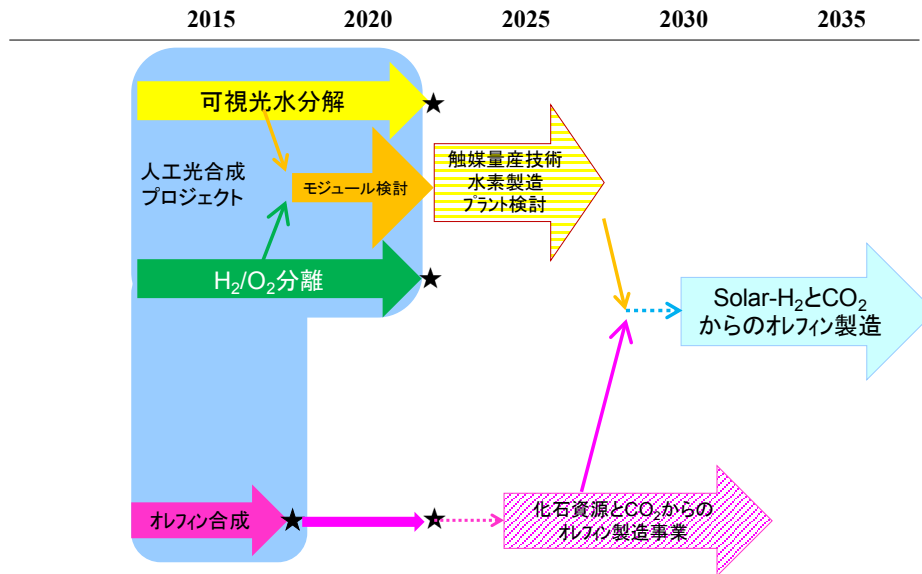
## 3) 環境変化を考慮した人工光合成プロジェクトの実用化の姿と課題

本事業においては、「高効率なソーラー水素製造用光触媒」、「水素／酸素分離膜」ならびに「オレフィン合成触媒」の3つの基盤技術を確立し、新規化学プロセスにおける実証レベルの技術を確立することを目標とする。

本事業における実用化に向けた課題とプロジェクト開始時に経済産業省に示した実用化までのシナリオを、それぞれ表IV-1 および図IV-3 に示すが、本事業における技術開発については、表IV-1 に示すようにスケールアップ時の工業的光触媒製造（光触媒製造のスケールアップ）、大面積光触媒モジュール製造技術開発のほか、モジュールの低コスト化検討が不可欠である。本事業においては、これらのスケールアップ技術の構築と低コスト化への対応について見通しをつける予定である。また、合成触媒においては、本事業の中で小型パイロットプラント運転を実施して、2017年以降に建設する大型パイロットプラントの設計データを取得し、小型パイロットプラントからのスケールアップのため、本事業の中でスケールアップ因子と関係式を把握する予定である。

表IV-1 本事業の実用化に向けた課題

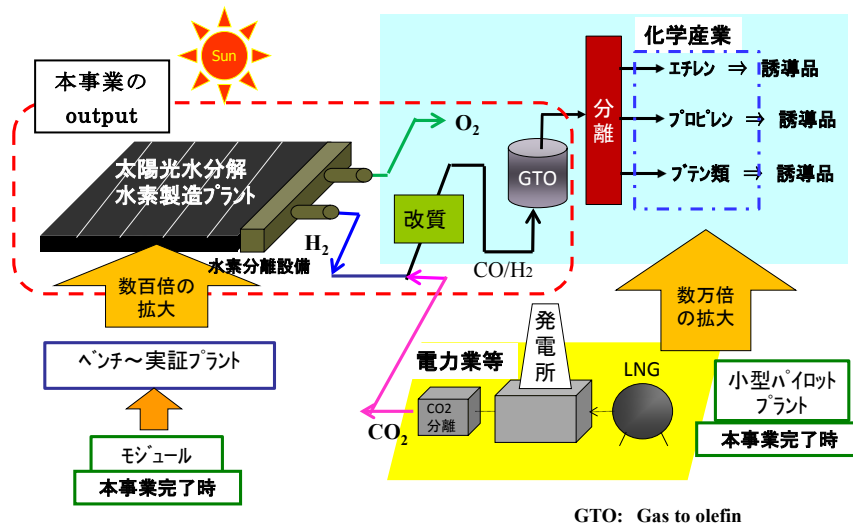
	課題(案)	対応
光触媒・分離膜	▶工業的光触媒製造 →光触媒製造のスケールアップ →大面積光触媒モジュール製造技術 ▶工業的分離膜製造 →大面積製膜・モジュール製造技術	本事業の中で対応方法の見通しを付ける
	▶モジュールの低コスト化	水素製造-分離の一体化 薄膜塗布技術の導入
合成触媒	▶小型パイロットプラントからのスケールアップ	本事業の中で、スケールアップ因子と関係式を把握する。
全体	▶全体設備投資額の抑制	CO <sub>2</sub> 原料起点の形成



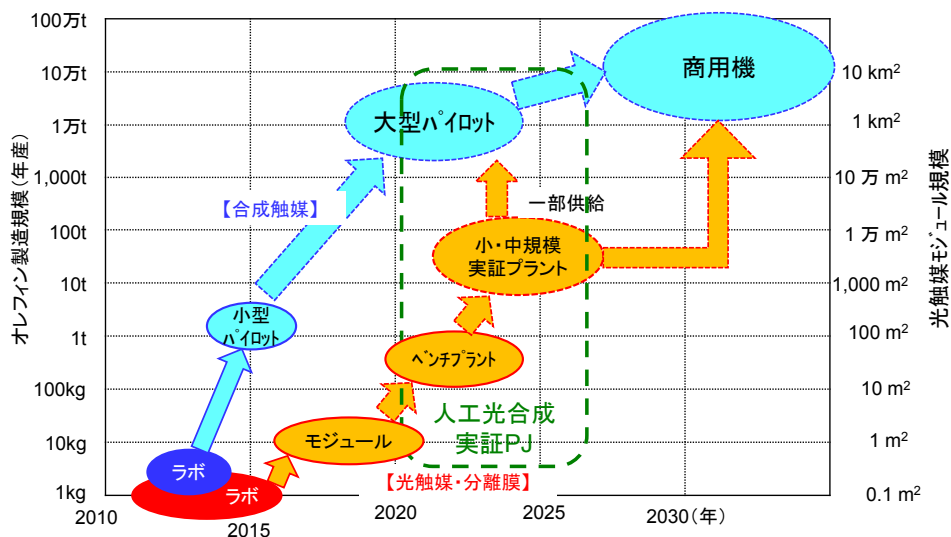
図IV-3 人工光合成プロセスの事業化までの当初のシナリオ

一方、本事業の実用化の観点からは、図IV-4 に示す通り、本事業完了時と実用化時の姿には規模において大きな隔たりがあり、本事業完了後に数百倍から数万倍のスケールアップが必要となる。特に光触媒・分離膜ではベンチプラント検討および水素の一部を市場に供給しながら実施するプラント実証等、本事業終了後に「実証プロジェクト」を引き続いて実施する必要がある。これらの事業規模の拡大については、図IV-5 に示すようなスケジュールで、段階的にスケールアップしていくのが現実的であろう。実際の技術開発の今後の進捗次第ではあるが、小型パイロットプラントでのデータ取得を予定通りに達成し、大型パイロットプラントに繋ぐという当初のスケジュールは、計画通りに達成可能であると考えられる。





図IV-4 本事業完了時と実用化時の姿の比較



図IV-5 事業規模の拡大スケジュール

#### 4) 波及効果

本事業の成果によって、ソーラー水素とCO<sub>2</sub>からのオレフィン製造以外に以下のような波及効果が期待できる(図IV-6)。

- **製品イメージ等**
- ▶ **小規模水素製造設備への展開**
  - 水素ステーション、燃料電池への水素供給
  - 水素社会へのシフト促進
- ▶ **省エネ型化学プロセス(分離技術)への展開**
  - 分離・精製: アルコール濃縮、LNG製造(CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>分離)等
  - 反応分離: メタノール合成等

図IV-6 本事業から期待される波及効果

① 小規模水素製造設備への展開

21世紀の日本を水素社会に変えようという機運の中で、ソーラー水素が安価であれば、例えば水素ステーションにソーラー水素を一部導入して、燃料電池へ水素を供給小規模ソーラー水素製造設備の展開が期待できる。

② 省エネ型化学プロセス（分離技術）への展開

分子篩機能による膜分離は、エネルギー使用量の少ない省エネ型分離技術であり、アルコール濃縮、LNG製造( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ 分離)等へ展開・技術開発が進んでいる。また、メタノール合成等の平衡支配型化学プロセスにおける反応分離は実用化できれば世界全体で大きな省エネ効果が期待できる。

未来開拓研究プロジェクト「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス  
基盤技術開発（革新的触媒）」実施計画・年度計画（抜粋）

平成24年10月10日  
産業技術環境局  
製造産業局

1. 未来開拓研究プロジェクトの目標及びその研究開発の内容

(1) 研究開発の概要

化学産業は我が国の一大産業であり、高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している。一方で、同産業は化石資源を大量に消費し、二酸化炭素排出量も多い。地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造の革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。

太陽エネルギーにより水から水素を製造する光触媒のエネルギー変換効率を10%以上に飛躍的に向上させることにより、二酸化炭素と水を原料に太陽エネルギーでプラスチック原料等基幹化学品の製造が可能となる。これにより、2030年頃にはオレフィンの原料であるナフサを17%程度削減できると推測される。

本プロジェクトでは、無尽蔵な太陽エネルギーを利用して水等（「水等」とは「水」又は「水と二酸化炭素」のことをいう。）の分解により得られる水素等（「水素等」とは「水素」又は「水素と一酸化炭素の混合ガス」のことをいう。）（以下「ソーラー水素等」という。）を高効率で製造する「革新的光触媒」や「分離膜」等を研究開発し、また水素と二酸化炭素等からプラスチック原料等基幹化学品を製造する「合成触媒」及び「反応プロセス」等の研究開発を行うことにより、将来にわたる基幹化学品の持続的な確保を実現する。

(2) 各研究開発テーマの内容

(i) ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

「水」又は「水と二酸化炭素」を原料に太陽エネルギーによりソーラー水素等を製造することを目的に、光触媒や助触媒、水素分離膜、及びこれらのモジュール化技術等の研究開発を行う。

具体的には、光触媒のバンド準位の制御による吸収波長の長波長化や欠陥の少ない触媒の合成、光触媒と助触媒の界面の設計等の研究開発を行うほか、大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等を行う。この際、大規模な展開を考慮して希少金属を使用しない元素戦略的な触媒設計を目指す。また、水素分離

膜については、より小さい開孔径を有する薄膜の生成機構の解明やそれを踏まえた薄膜合成法等の研究開発や水素を安全に分離可能なモジュールの設計等を行う。

これにより、後述（ii）の二酸化炭素資源化プロセスに必要な不可欠なソーラー水素等を低コストで安全に製造するプロセス基盤を確立する。

#### （ii）二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

（i）で得られるソーラー水素等を原料として、プラスチック原料等基幹化学品を高選択的に製造することを目的に、合成触媒及び反応プロセスの研究開発、小型パイロットでの実証試験等を行う。

具体的には、触媒の組成探索による炭素数2～4のオレフィン選択性の高い合成触媒の研究開発やプロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化の検討及び小型パイロットでの連続運転による触媒寿命の長期化等の検証等を行う。

これにより、（i）の研究開発と組み合わせることで、石油資源に依存しない二酸化炭素と水を原料とした太陽エネルギーによるプラスチック原料等の基幹化学品を製造するプロセス基盤を確立する。

### （3）各研究開発テーマの目標

#### （i）ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

##### 【中間目標（28年度末）】

光触媒等のエネルギー変換効率3%を達成する。

光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。

水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分離できるモジュールの仕様を明確にする。

##### 【最終目標（33年度末）】

光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成する。

小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

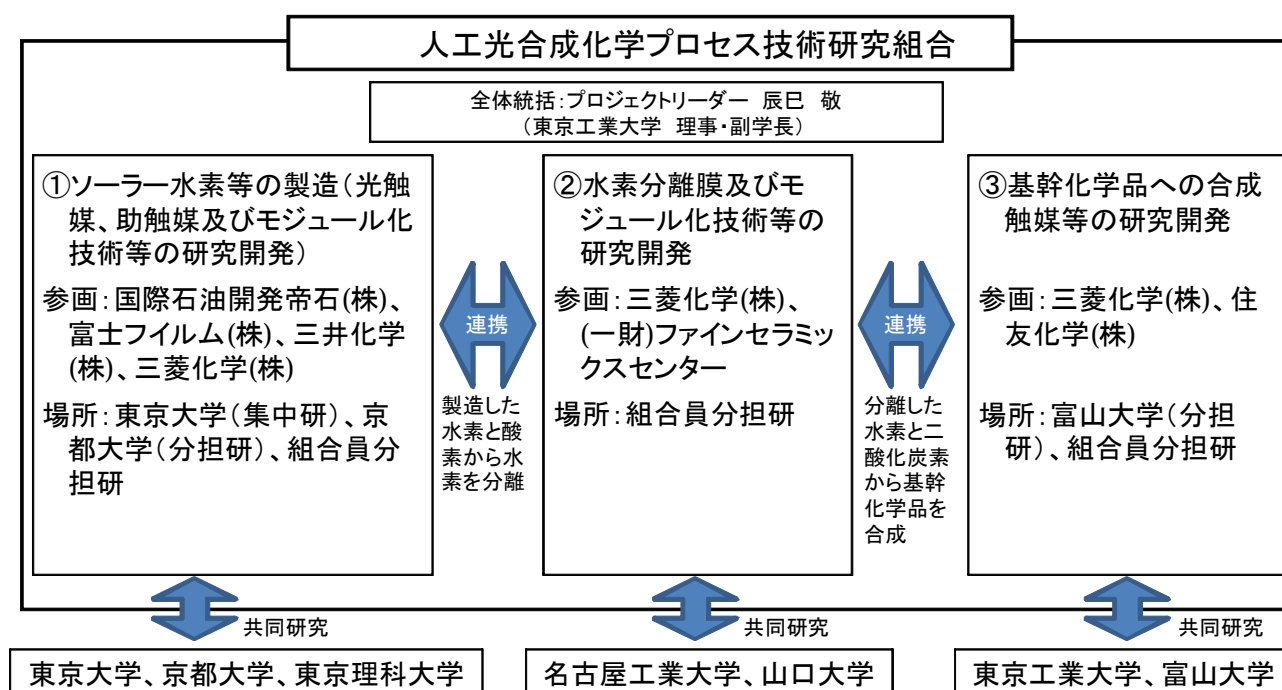
#### （ii）二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

【最終目標（28年度末）】

投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として80%（ラボレベル）を達成する。

小型パイロット規模でのプロセスを確立する。

（推進体制）



## 「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」基本計画

環境部

## 1. 研究開発の目的・目標・内容

## (1) 研究開発の目的

## ①政策的な重要性

日本の化学産業は出荷額約40兆円、従業員数約88万人を擁する我が国の一大産業であり、高い技術力と国際競争力を誇る製品を多数生み出している。その一方で、同産業は基幹化学品から機能性化学品まで様々な化学品の原料としてナフサ等の化石資源を大量に消費し、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)排出量においても産業分野の約17%を占めている。近年、地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造における革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務になっている。将来的に化石資源の供給リスクを克服し、かつ、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、太陽エネルギー等の非化石エネルギーを活用し、化石資源に頼らない水素の製造技術やCO<sub>2</sub>を炭素源とする化学品の製造技術が必要であり、本事業はこれら技術の確立を目指すもので、我が国化学産業の将来の成長の糧となるイノベーションを創出する未来開拓研究プロジェクトの一つとして実施されているものである。

このような背景の下、本事業は、「環境エネルギー技術革新計画」(平成25年9月13日、内閣府総合科学技術会議)において、環境・エネルギー制約の解決と経済成長に必要な推進すべき革新的技術の一つとして、新たに追加されたところであり、また、「科学技術イノベーション総合戦略」(平成25年6月6日、内閣府総合科学技術会議)において、クリーンで経済的なエネルギーシステム実現のために重点的に取り組むべき技術開発に位置付けられるものである。

## ②我が国の状況

人工光合成は、太陽光の光エネルギーを光触媒等によって化学エネルギーに変換するプロセスと、更に化学エネルギーを有機物等の貯蔵物質に変換するプロセスの二つから成る。化学エネルギー変換プロセスでは、我が国において世界に先駆けて1969年に酸化チタン電極への紫外線照射で水が水素と酸素に分解されるという“本多-藤嶋効果”が見出されて以降、光エネルギーから化学エネルギーへの変換効率の向上を目指した光触媒材料の研究開発が実施されている。また、人工光合成の貯蔵物質変換プロセスとしては、近年、光エネルギーから変換された化学エネルギーの媒体である水素イオンや電子等を用いてCO<sub>2</sub>を還元し、ギ酸、メタン、メタノール等の有機物の高効率な合成を目指した研究が実施されている。

## ③世界の取組状況

海外においても、長期的視野に立って、人工光合成プロセスの実用化により化石資源からの脱

却を目指した研究開発が進められている。米国では、同国エネルギー省の「エネルギー・イノベーション・ハブ」プログラムの下、人工光合成ジョイントセンター（JCAP）が設立され、太陽エネルギーを化学燃料に変換する技術の商用化を目指した研究開発が開始されている。

人工光合成プロセスに関する技術開発は、世界的に見てもまだ要素技術の基礎研究の段階であり、実用化の際に最も重要となる光触媒の太陽エネルギー変換効率については、現段階において植物の効率（0.2～0.3%）と同程度である。本事業は、光触媒の太陽エネルギー変換効率を実用化が可能なレベルとなる10%に高めることを目標の一つとし、同時に開発する他の要素技術も融合して、太陽エネルギーによる水分解で得られる水素とCO<sub>2</sub>を原料とした基幹化学品の合成プロセスの開発を実施するものである。

#### ④本事業のねらい

本事業では、高効率の光触媒を用いて太陽エネルギーにより水から水素を製造（ソーラー水素）し、高効率分離膜により生成する水素を分離・精製して、更にソーラー水素とCO<sub>2</sub>を原料として高効率合成触媒を用いてプラスチック原料等の基幹化学品を製造する一連のプロセスを想定し、その触媒及び分離膜、反応プロセス等を研究開発する。これらの開発により、CO<sub>2</sub>排出量の削減や化石資源に依存しない原料による基幹化学品の製造に大きく貢献する。

### （2）研究開発の目標

#### ①アウトプット目標

本事業の終了時及び中間時点におけるアウトプット目標は以下のとおりとする。

#### 【最終目標】

研究開発項目①ソーラー水素等製造プロセス技術開発

- ・光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成する。
- ・小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。
- ・水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

研究開発項目②二酸化炭素資源化プロセス技術開発

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として80%（ラボレベル）を達成する。
- ・小型パイロット規模でのプロセスを確立する。

#### 【中間目標】

研究開発項目①ソーラー水素等製造プロセス技術開発

#### 【平成26年度末】

- ・光触媒等のエネルギー変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）1%を達成する。
- ・光触媒等のエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を

行う。

- ・水素と窒素系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、水素・酸素分離膜候補を抽出する。

**【平成28年度末】**

- ・光触媒等のエネルギー変換効率3%を達成する。
- ・光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。
- ・水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分離できるモジュールの仕様を明確にする。

**【平成31年度末】**

- ・光触媒等のエネルギー変換効率7%を達成する。
- ・小型バッチ式でエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュールを設計する。
- ・モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。

研究開発項目②二酸化炭素資源化プロセス技術開発

**【平成26年度末】**

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として70%（ラボレベル）を達成する。
- ・プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、小型パイロットの仕様を確定する。

②アウトカム目標

上記アウトプット目標を達成することにより、CO<sub>2</sub>排出量の削減と化石資源に依存しない原料による基幹化学品の製造に大きく貢献する。

本事業の成果を適用し、2030年時点で2009年時の石油由来のC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>オレフィン製造量の2割である250万トン/年を製造することを想定している。これは、オレフィン出荷額として約3,500億円/年規模に相当する。これにより、原料としてCO<sub>2</sub>が固定化され、約800万トン/年の削減が期待される。

③アウトカム目標達成に向けての取組

本プロジェクトで開発した成果を基に、プロジェクト終了後に委託先各企業が実用化に向けた検討を行い、事業化する見込みである。NEDOは、実用化が早期に達成されるよう、本プロジェクトの成果目標が着実に達成されるべく進捗管理を行うとともに、必要に応じて、各企業が主体的に実施する実用化に向けた技術開発への支援を行う。

(3) 研究開発の内容

上記目標を達成するために以下の研究開発項目について、別紙の研究開発計画に基づき研究開発を実施する。

**【委託事業】**



研究開発項目①：ソーラー水素等製造プロセス技術開発

研究開発項目②：二酸化炭素資源化プロセス技術開発

本研究開発は、実用化まで長い期間を要するハイリスクな「基盤的技術」に対して、産学官の複数事業者が互いのノウハウ等を持ち寄り協調して実施する事業であり、委託事業として実施する。

## 2. 研究開発の実施方式

### (1) 研究開発の実施体制

本研究開発は、我が国の将来の成長の糧となるイノベーションを創出する未来開拓研究プロジェクト「革新的触媒」において実施されるものであり、平成24年度に経済産業省により、企業、大学等（委託先から再委託された研究開発実施者を含む。）から公募によって研究開発実施者が選定され、プロジェクトの推進を目的とする研究開発組織（技術研究組合等）を構築し、平成24年度から委託により実施されている。平成26年度よりNEDOが本研究開発の運営・管理を承継するに当たっては、平成25年度の進捗状況を踏まえた研究開発内容・計画及び実施体制の妥当性について、外部有識者による審議を含めた評価を行った上で最適な研究開発体制を構築し、委託して実施する。

また本研究事業の研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発」においては、大学が有する基盤技術を活用するため、集中研を設置し、大学と企業が一体となって研究を推進することとする。

なお、各実施者の研究開発能力を最大限に活用し、効率的かつ効果的に研究開発を推進する観点から、NEDOは研究開発責任者（プロジェクトリーダー）を選定し、各実施者はプロジェクトリーダーの下で研究開発を実施する。

### (2) 研究開発の運営管理

NEDOは、研究開発全体の管理、執行に責任を負い、研究開発の進捗のほか、外部環境の変化等を適時に把握し、必要な措置を講じるものとする。運営管理は、効率的かつ効果的な方法を取り入れることとし、次に掲げる項目を実施する。

#### ①研究開発の進捗把握・管理

NEDOは、主としてプロジェクトリーダーを通して研究開発実施者と緊密に連携し、研究開発の進捗状況を把握する。また、外部有識者で構成する技術検討委員会を組織し、定期的に技術評価を受け、目標達成の見通しを常に把握することに努める。

## 3. 研究開発の実施期間

本プロジェクトの実施期間は平成26年度から平成33年度までの8年間とし、研究開発項目ごとの実施期間は以下のとおりとする。

なお、本プロジェクトは、平成24年度から平成25年度までは経済産業省により実施したが、平成26年度からNEDOの事業として実施する。

研究開発項目①：平成26年度より8年間とする。

研究開発項目②：平成26年度より3年間とする。

#### 4. 評価に関する事項

NEDOは技術評価実施規程に基づき、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義及び将来の産業への波及効果等について、外部有識者による評価を実施する。

本プロジェクトの中間評価は、経済産業省での事業開始から通算して3、5、8年目に、事後評価を終了年度の次年度に実施する。具体的な評価時期については以下のとおりとする。なお、評価の時期については、当該研究開発に係わる技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。また、中間評価結果を踏まえ必要に応じて研究開発の加速・縮小・中止等の見直しを迅速に行う。

##### [中間評価]

研究開発項目①：平成26年度、平成28年度、平成31年度

研究開発項目②：平成26年度

##### [事後評価]

研究開発項目①：平成34年度

研究開発項目②：平成29年度

#### 5. その他重要事項

##### (1) 研究開発成果の取扱い

###### ①共通基盤技術の形成に資する成果の普及

研究開発実施者は、研究成果の広範な導入・普及に努めるものとする。NEDOは、研究開発実施者による研究成果の広範な導入・普及を促進する。

###### ②標準化施策等との連携

本研究開発で得られた成果については、標準化等との連携を図るため、標準案の提案等を必要に応じて実施する。

###### ③知的財産権の帰属

本研究開発の成果に関わる知的財産権については、「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー・産業技術業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、全て委託先に帰属させることとする。

##### (2) 基本計画の変更

NEDOは、当該研究開発の進捗状況及びその評価結果、社会・経済的状況、国内外の研究開発動向、政策動向、研究開発費の確保状況等、プロジェクト内外の情勢変化を総合的に勘案し、必要に応じて目標達成に向けた改善策を検討し、達成目標、実施期間、実施体制等、プロジェクト

ト基本計画を見直す等の対応を行う。

(3) 根拠法

本プロジェクトは独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第十五条第1項第一号ロ及び第二号に基づき実施する。

6. 基本計画の改定履歴

(1) 平成26年2月、制定。

## (別紙) 研究開発計画

### 研究開発項目①「ソーラー水素等製造プロセス技術開発」

#### 1. 研究開発の必要性

本開発項目は、水と二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）等から太陽エネルギーを利用して基幹化学品を製造する本プロジェクトの中で、高効率の光触媒を用いて太陽エネルギーにより水から水素を製造し、高効率分離膜により、生成する水素を分離・精製する技術を開発するものであり、後段に続く $\text{CO}_2$ を原料としたプラスチック原料等の基幹化学品の製造に用いられる水素を製造する重要なプロセスである。

$\text{CO}_2$ を原料とした基幹化学品の製造に必須な水素を、化石資源に頼らず製造する方法として、太陽エネルギーを利用した水分解による水素の製造は従来から試みられてきたが、変換効率の向上を図ることによって、実用化を目指す研究としては端緒についたばかりであり、世界最先端の開発となる。

#### 2. 研究開発の具体的内容

太陽エネルギーにより水から水素を製造することを目的に、光触媒や助触媒、水素分離膜、及びこれらのモジュール化技術等の研究開発を行う。

具体的には、光触媒のバンド準位の制御による吸収波長の長波長化や欠陥の少ない触媒の合成、光触媒と助触媒の界面の設計等の研究開発を行うほか、大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等を行う。この際、大規模な展開を考慮して希少金属を使用しない元素戦略的な触媒設計を目指す。また、水素分離膜については、より小さい開孔径を有する薄膜の生成機構の解明やそれを踏まえた薄膜合成法等の研究開発や水素を安全に分離可能なモジュールの設計を行う。

これにより、研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発」に必要な水素等を低コストで安全に製造するプロセス基盤を確立する。

#### 3. 達成目標

##### 【中間目標（平成26年度末）】

- ・光触媒等のエネルギー変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）1%を達成する。
- ・光触媒等のエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を行う。
- ・水素と窒素系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、水素・酸素分離膜候補を抽出する。

##### 【中間目標（平成28年度末）】

- ・光触媒等のエネルギー変換効率3%を達成する。
- ・光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。
- ・水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分離できるモジュ

ールの仕様を明確にする。

**【中間目標（平成31年度末）】**

- ・光触媒等のエネルギー変換効率7%を達成する。
- ・小型バッチ式でエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュールを設計する。
- ・モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。

**【最終目標（平成33年度末）】**

- ・光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成する。
- ・小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。
- ・水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

## 研究開発項目②「二酸化炭素資源化プロセス技術開発」

### 1. 研究開発の必要性

本開発項目は、水と二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）から太陽エネルギーを利用して基幹化学品を製造する本プロジェクトの中で、最終製品である基幹化学品を製造する触媒とプロセスを開発するものであり、本開発により、前段のソーラー水素等製造プロセス技術開発により製造される水素の用途が開拓されるとともに、 $\text{CO}_2$ の固定化が図られる重要なプロセスである。

水素と $\text{CO}_2$ から飽和炭化水素を製造することは従来から研究されてきたが、炭素数2～4のオレフィンの製造プロセスの研究は端緒についたばかりであり、世界最先端の開発となる。

### 2. 研究開発の具体的内容

水素と $\text{CO}_2$ からプラスチック原料等基幹化学品を高選択的に製造することを目的に、「合成触媒」及び「反応プロセス」の研究開発、小型パイロットでの実証試験等を行う。

具体的には、触媒の組成探索による炭素数2～4のオレフィン選択性の高い合成触媒の研究開発やプロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化の検討及び小型パイロットでの連続運転による触媒寿命の長期化等の検証等を行う。

これにより、研究開発項目①のソーラー水素等製造プロセス技術開発の研究開発と組み合わせることで、石油資源に依存しない $\text{CO}_2$ と水を原料とした太陽エネルギーによるプラスチック原料等の基幹化学品を製造するプロセス基盤を確立する。

### 3. 達成目標

#### 【中間目標（平成26年度末）】

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として70%（ラボレベル）を達成する。
- ・プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、小型パイロットの仕様を確定する。

#### 【最終目標（平成28年度末）】

- ・投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として80%（ラボレベル）を達成する。
- ・小型パイロット規模でのプロセスを確立する。

グリーン・サステイナブルケミストリー分野の技術マップ(2/11)

サステイナビリティ	技術項目 (グリーンは重要技術項目)	(ローズ色は重要テーマ)	テーマ名 (茶色:プロセスイノベーション 青色:マテリアルイノベーション)	研究課題	キーワード	CO2削減効果 小:数万吨未満 中:数千万トン以下 大:100万吨以上	実用時期 短期:2015年ごろ 中期:2020年以降 長期:2030年以降	期待される市場規模 (億円/年)	関連市場分野
再生可能エネルギー	G019		有機半導体型太陽電池材料の開発	・p型半導体ポリマー、n型フラーレン等 ・家電等補助電源用システム ・発電のカスケード利用等材料の開発 ・マルチスケールコーティング&パターニング技術を用いた周辺技術の開発	新エネルギー	中	中期	1,000	照明、電子材料、住宅、オンサイトエネルギー産業
	G020		燃料電池(PEFC・SOFC)用新規材料の開発	・低価格化、普及を目的にPt代替電極、Pt系代替膜 ・CO選択酸化触媒、水素製造装置等 ・高信頼性:酸化還元によるダメージの改善	コスト低減	大	中期、長期	1,000	電気業、ガス業、住宅、移動体(自動車、バス等)
	G021		ハイブリッド太陽電池材料及び次世代ナノ材料太陽電池材料の開発	・有機系、無機・有機複合化合物、クラスター金属利用高効率半導体(GIGSなど) ・オンサイト小型発電システム ・量子ドット太陽電池システム ・マルチエキシトン太陽電池システム	新エネルギー	中	中期、長期	500	照明、電子材料、住宅、オンサイトエネルギー産業
	G022		高効率水素製造技術の開発	・高温水蒸気電解等 ・改質炉伝熱性向上技術 ・太陽光利用光触媒、原子炉熱利用技術 ・MOF等有機金属錯体の開発 ・オンサイトとオフサイト双方での製造・輸送技術	エネルギー転換	大	短期、中期	1,000	石油化学産業、ガス業、移動体(自動車、バス等)
	G023		水素貯蔵・輸送技術の開発	・合金ナノ粒子、有機金属材料による高密度貯蔵材料 ・超高压ガス容器不要の貯蔵、輸送技術 ・水素利用社会インフラ整備のための安全性技術 ・水素/都市ガス共通パイプライン利用技術(膜) ・有機ハイドレート	インフラ整備	大	中期、長期	1000	石油化学産業、電気業、ガス業、住宅、移動体(自動車、バス等)
	G024		新規コンポジット樹脂材料の開発	・CFRP、炭素、無機有機ハイブリッド材料 ・セルロースナノファイバの高次構造を活かしたコンポジット樹脂材料 ・軽量・高強度・難燃性かつ成形性・加工性・リサイクル性に優れたコンポジット樹脂材料	省エネ、長寿命	中	短期、中期	1,000	建材、電子材料、機械材料、医療、パソコン等
代替材料(軽量・高強度材料)	G025		超耐熱性、強度等を有する新規材料(ポリオレフィン類等)の開発(再掲)	・ポストメタロセン触媒、コモノマー材料 ・金属・高分子ハイブリッド材料 ・高密度、易加工ポリオレフィン材料の開発	省エネ、長寿命	大	短期、中期	1,000	建材、電子材料、機械材料、医療、輸送材料等
	G026		金属代替超軽量材料の開発	・有機無機ハイブリッド材料 ・超高密度高分子材 ・超軽量、超高強度を有する航空宇宙材料 ・導電性高分子材料	代替材料	大	中期、長期	1,000	建材、電子材料、機械材料、航空機及び自動車等筐体等
	G027		光機能性を有するプラスチック材料の開発(再掲)	・ポリカーボネート、ポリメタクリレート等の高機能光ファイバ材料等 ・複合材料による光透過性向上、低減衰、高速応答等	機能性向上	中	中期、長期	1,000	建材、電子材料、機械材料、窓ガラス、パソコン、照明材料等
	G028		省エネ成形、易リサイクル型硬化性樹脂の開発(再掲)	・コモノマー、ハイブリッドモノマー利用材料・樹脂 ・超臨界ガス利用による発泡・加工 ・熱可塑性設計によるリサイクル材料	利用効率の向上	大	中期	1,000	建材、電子材料、機械材料、医療、輸送材料等
	G029		機能性接合、接着剤の開発	・高性能金属-樹脂接合材料 ・表面修飾、界面改質による接着機能向上	機能性向上	小	中期	500	機械材料、金属・樹脂加工等広範囲
	G030		薄膜塗装技術による防食材料の開発	・マグネ表面処理用脂環族モノマー等共重合材料 ・連続加工、塗装プロセス	機能性向上	小	短期	500	電子部品、パソコン・家電筐体、携帯電話、自動車部品等
	G031		自己修復スマート材料の開発	・有機・無機ハイブリッド、複合化プラスチック ・酵素材料、バイオマス材料の高度利用 ・バイオミメティック材料	機能性向上	中	中期、長期	500	医療、電子材料、機械材料、医療、輸送材料等
	G032		ノンフロン断熱・保温・保冷物質の開発(再掲)	・ポスト代替フロン断熱材料 ・超臨界CO <sub>2</sub> 利用空調システム ・環境への負荷がない新規保冷物質 ・低温暖化係数、低オゾン層破壊、環境適合型新規フロン化合物	ヒートアイランド対策	大	短期、中期	1,000	空調、建材
省エネのための化学品(生活環境材料)	G033		多孔質断熱材料の開発(再掲)	・廃土木資材利用による断熱材料 ・廃プラスチック利用多孔質断熱材料 ・廃建材利用による断熱材料 ・多孔質樹脂、バイオマスアロイを利用した断熱材	省エネ、長寿命	大	短期、中期	1,000	空調、建材
	G034		易リサイクル性断熱部材の開発(再掲)	・高断熱性成形樹脂、無機断熱材料 ・バイオ樹脂、バイオマスアロイを用いた易リサイクル性断熱部材 ・材料カスケードプロセス	省エネ、廃棄物削減	中	短期、中期	1,000	製造業(化学、石油、セメント、機械加工等)、空調、建材、
	G035		省電力照明材料の開発(再掲)	・超微量レアメタルによる次世代LED、有機EL、無機EL等材料 ・低価格発光材料の開発による普及:ZnO薄膜、ナノ材料	省エネ	大	短期、中期	1,000	街灯、ビル照明、コンビナート、住宅等
	G036		低摩擦性材料の開発	・添加剤、界面修飾による低摩擦タイヤ ・低摩擦性による省エネ効果 ・低摩擦潤滑剤の長寿命化	長寿命、廃棄物削減	中	短期、中期	1,000	自動車、移動体

グリーン・サステナブルケミストリー分野の技術マップ(4/11)

サステイナビリティ	技術項目 (グリーンは重要技術項目)	(ローズ色は重要テーマ)	テーマ名 (茶色:プロセスイノベーション 青色:マテリアルイノベーション)	研究課題	キーワード	CO2削減効果 小:数万吨未満 中:数十万吨以下 大:50万吨以上	実用時期 短期:2015年以前 中期:2020年以降 長期:2030年以降	期待される市場規模 (億円/年)	関連市場分野
		2010							
資源	次世代蓄電材料技術	G053	高蓄電池用電解液の開発(再掲)	・新規な高容量・安全なイオン液体:イミダゾリウムやピリジニウムのリチウムイオン液体	省エネ、産業競争力	小	中期、長期	100	商用施設、住宅、オンサイト小型発電、移動体、パソコン、携帯電話等
		G054	移動電源、及び固定電源用高蓄電エネルギー材料の開発(再掲)	・新型固体電解質、電解質膜、イオン液体等の開発:不燃性により安全性向上、移動体等への適用	省エネ、産業競争力	大	中期、長期	1,000	電子機器、バス、電車等用エネルギー供給・利用関連産業
		G055	個人用移動システム駆動源の開発(再掲)	・軽量小型電池等の開発:体積および重量あたりの蓄電容量および出力とも大きい高性能電池	省エネ、産業競争力	小	中期、長期	100	機械ロボット、車椅子
	稀少金属の有効利用と代替材料技術	G056	希少元素、貴金属代替新材料の開発	・ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステン、リチウム、インジウム、希土類、タンタル、白金族、ホウ素等を代替する新材料 ・カーボンアロイ触媒	資源確保 産業競争力	中	短期、中期	1,000	電子部品、パソコン・家電筐体、携帯電話、自動車部品等
		G057	高耐熱材料の開発	・稀少金属やNi,Co,Wを使わない高耐熱性材料 ・タービン用耐久性新規高耐熱材料 ・熱分解反応器、水蒸気改質反応器、バーナーノズルに使用可能な稀少金属を使わない高耐熱性材料 ・原子炉、核融合炉用高耐熱性材料	資源確保 産業競争力	中	中期、長期	1,000	電子部品、パソコン・家電筐体、携帯電話、自動車部品等
		G058	希少金属、特定元素資源の抽出・リサイクル技術の開発及び代替材料の開発	・低品位鉱物原料・廃棄物(都市鉱山)からの稀少金属資源の分離・回収 ・触媒、製品等に使用される稀少金属資源の分離・回収、代替 ・環境リサイクル型設計	資源確保 産業競争力	中	中期、長期	1,000	電子部品、パソコン・家電筐体、携帯電話、自動車部品等
	非枯渇性資源の化学品・材料(化学原料の転換・多様化)	G059	バイオマスからの化学品原料製造技術	・ウレタンポリオール、ファインケミカルズ、中間原料 ・ポリアミド4、リグニン誘導体(熱硬化性樹脂、接着剤、ピロジカルボン酸等)化学用品 ・高選択的プロセス、完全水添触媒プロセス ・マイクロ構造を活かした機能性樹脂、バイオマスアロイ	資源確保 産業競争力	中	中期	500	化粧品、食品、接着剤、洗剤、医薬品、合成繊維等高分子関連産業
		G060	構造保持セルロースによる機能化学品製造技術	・セルロース繊維のシングルナノファイバーへの転換 ・触媒酸化技術によるセルロース変換 ・軽量高強度材料 ・機能性バイオマス樹脂、バイオマスアロイ	資源確保 産業競争力	小	中期、長期	500	化粧品、医薬品、自動車、建材、合成繊維等高分子関連産業
		G061	新規酵素等を利用したバイオマスの利用技術	・酸化還元酵素による高分子モノマー、ファインケミカルズ製造 ・酵素モジュール触媒プロセス	資源確保 産業競争力	中	長期	500	化粧品、食品、洗剤、医薬品、合成繊維等高分子関連産業
		G062	油脂等からの化学品原料・液体燃料製造技術	・グリセリン副生抑制プロセス ・油脂系バイオマスからの有効成分の高効率抽出、分離プロセス	資源確保 産業競争力	中	中期、長期	500	化粧品、食品、接着剤、洗剤、医薬品、合成繊維等高分子関連産業
		G063	気体原料や非食糧資源からのプラスチック、モノマー等化学品製造技術の開発	・バイオガス、空気等気体原料を原料とする化学品原料製造技術 ・非食糧資源を原料とするポリ乳酸、PBS等、L-乳酸、D-乳酸、バイオエタノール/ブタノール、BTL等製造 ・セルロースの革新的糖化技術 ・セルロースナノコンポジットを用いた光通信関連部材、ディスプレイ部材等の開発	省エネ 資源確保 産業競争力	大	中期、長期	1,000	化学品原料、自動車、電機電子、日用品等広範囲
	易リサイクル加工用材料とプロセス	G064	積層フィルムの代替材料、及び易リサイクル材料(再掲)	・フィルムの単層化、相溶化等によるリサイクル性の向上:単相化フィルムでのパッケージ性能保持 ・易剥離性積層フィルムと易解体粘着剤の開発 ・光配線フィルム材料 ・リサイクル可能な同時多層積層成膜製造技術 ・環境適合型重層製膜プロセス	資源確保、リサイクル	中	短期、中期	500	包材、建材、日用品
G065		解体性接着材料と易リサイクル加工法	・機能性マイクロカプセル、エポキシ樹脂等材料の改良 ・多機能多成分性接着剥離用フィルム ・新たな剥離プロセス:熱、通電、発泡などによる接着材料の剥離プロセス構築	省エネ、省資源	小	短期、中期	500	包材、建材、文房具、等	
G066		易リサイクル、易分解性粘着剤及び自己剥離材料の開発(再掲)	・非エポキシ系樹脂等のリサイクル材料:リサイクルが困難な熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を代替 ・熱可塑性樹脂の活用によるリサイクル性の向上	資源確保、リサイクル	小	中期	500	建築土木、自動車、電機電子等	
CO2分離・回収・利用技術	G067	CO2等の分離・回収	・分離方法の確立(化学吸収法、物理吸収/吸着法、膜分離法、未利用低品位熱利用による吸収液再生法) ・化学吸収(未利用廃熱利用、低再生エネルギー吸収液開発) ・膜分離(高選択性膜開発、分離膜の大型化、連続製造) ・MOF等有機金属錯体の開発	地球環境、リサイクル	大	長期	500	電力供給産業・鉄道	
	G068	超臨界流体の加工プロセスへの利用(再掲)	・超臨界CO2による塗装、表面処理、重合、発泡、複合化、洗浄、めっき等、選択的分解、可溶化等 ・有機溶媒代替反応場	リスク削減	小	短期	500	機械、金属加工産業	



「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス  
基盤技術開発（触媒を利用した化学品基幹原料  
等の革新的プロセス技術開発）」  
事前評価報告書

平成23年7月  
産業構造審議会産業技術分科会  
評 価 小 委 員 会

## はじめに

研究開発の評価は、研究開発活動の効率化・活性化、優れた成果の獲得や社会・経済への還元等を図るとともに、国民に対して説明責任を果たすために、極めて重要な活動であり、このため、経済産業省では、「国の研究開発評価に関する大綱的指針」(平成20年10月31日、内閣総理大臣決定)等に沿った適切な評価を実施すべく「経済産業省技術評価指針」(平成21年3月31日改正)を定め、これに基づいて研究開発の評価を実施している。

今回の評価は、グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)の事前評価であり、評価に際しては、当該研究開発事業の新たな創設に当たっての妥当性について、省外の有識者から意見を収集した。

今般、当該研究開発事業に係る検討結果が事前評価報告書の原案として産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会(小委員長:平澤 冷 東京大学名誉教授)に付議され、内容を審議し、了承された。

本書は、これらの評価結果を取りまとめたものである。

平成23年7月

産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会

産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会  
委員名簿

委員長	平澤 冷	東京大学 名誉教授
	池村 淑道	長浜バイオ大学 バイオサイエンス研究科研究科長 バイオサイエンス学部学部長 コンピュータバイオサイエンス学科 教授
	大島 まり	東京大学大学院情報学環 教授 東京大学生産技術研究所 教授
	太田 健一郎	横浜国立大学 特任教授
	菊池 純一	青山学院大学法学部長・大学院法学研究科長
	小林 直人	早稲田大学研究戦略センター 教授
	鈴木 潤	政策研究大学院大学 教授
	中小路 久美代	株式会社SRA先端技術研究所 所長
	森 俊介	東京理科大学理工学部経営工学科 教授
	吉本 陽子	三菱UFJリサーチ&コンサルティング株式会社 経済・社会政策部 主席研究員

(委員敬称略、五十音順)

事務局:経済産業省産業技術環境局技術評価室

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発  
(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)  
の事前評価に当たり意見をいただいた外部有識者

大久保 達也	国立大学法人 東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 教授
佐藤 一彦	独立行政法人 産業総合研究所 総括企画主幹
御園生 誠	国立大学法人 東京大学 名誉教授

(敬称略、五十音順)

事務局：経済産業省製造産業局化学課

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発  
(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)  
の評価に係る省内関係者

【事前評価時】

製造産業局 化学課機能性化学品室長 山崎 知巳(事業担当室長)

産業技術環境局 産業技術政策課 技術評価室長 秦 茂則

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発  
(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)  
事前評価

審 議 経 過

- 新規研究開発事業の創設の妥当性に対する意見の収集(平成23年5月)
  
- 産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会(平成23年7月22日)
  - ・事前評価報告書(案)について

## 目 次

はじめに

産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会 委員名簿

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)の事前評価に当たり意見をいただいた外部有識者

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)の評価に係る省内関係者

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)事前評価 審議経過

ページ

第1章 技術に関する施策及び新規研究開発事業の概要

1. 技術に関する施策の概要 ..... 1
2. 新規研究開発事業の創設における妥当性等について ..... 1
3. 新規研究開発事業を位置付けた技術施策体系図等 ..... 3

第2章 評価コメント ..... 4

第3章 評価小委員会のコメント及びコメントに対する対処方針 ..... 6

参考資料 グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)の概要(PR資料)

# 第1章 技術に関する施策及び新規研究開発事業の概要

## 1. 技術に関する施策の概要

化学産業は、技術面から環境・エネルギー及び安全・安心の問題解決に貢献できるキーテクノロジーを有する産業であり、2009年12月に閣議決定された「新成長戦略（基本方針）」において掲げられた「グリーン・イノベーション（環境・エネルギー分野革新）」及び「ライフ・イノベーション（医療・介護分野革新）」を推進していくことが期待される。

このような背景から、化学分野の研究開発を進める上で、

- I. 原料のグリーン化
- II. 製造工程のグリーン化
- III. グリーン・イノベーションに資する先端ケミカル部材・材料の提供
- IV. 排水、廃棄物等の処理工程のグリーン化
- V. 素材・部材としての化学分野の共通評価基盤の整備

の5つの視点から研究開発を行う。

## 2. 新規研究開発事業の創設における妥当性等について

化学分野を含むナノテク・部材分野においては、①ナノテクノロジー及び革新的部材技術の確立、②エネルギー消費効率の改善、③安心安全な国民生活の実現、の3つの視点からの施策が必要とされており、このうち①及び②について、「環境に貢献するエネルギー制約の克服」、「環境に貢献する環境制約の克服」及び「環境に貢献する資源制約の克服」が目標として挙げられている（別添「新規要求事業の位置付け」を参照。）。

現状では、化学産業は石油製品の18.9%を原料として使用しているとともに、全産業の約13%、日本全体の約5%のCO<sub>2</sub>を排出している。このため、製造段階でのエネルギー利用効率化、製造プロセスでのCO<sub>2</sub>削減、バイオマスや気体原料の利用など非石油由来資源への転換といった課題を克服する必要がある。さらに、触媒技術の抜本的高度化により、レアメタルの代替や、水質等の汚染物質の発生抑制の効果も大いに期待されている。

本事業は、具体的には、以下のテーマを実施する予定としている。

- ① 石油化学品の革新的製造プロセス基盤の開発及びこれを更に発展させた太陽光と水と空気から化学品基幹原料を製造する技術開発
- ② 新・機能性化学品の革新的製造プロセス基盤の開発  
(スーパー反応場、高機能有機ケイ素反応触媒)
- ③ 微生物触媒を活用した革新的発電プロセス技術の開発

これらのテーマは、エネルギーや資源制約からの脱却、地球温暖化の主要因と考えられるCO<sub>2</sub>の排出抑制に貢献するために、触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術を開発するものであり、1.のうち「I.原料のグリーン化」、「II.製造工程のグリーン化」、「IV.排水、廃棄物等の処理工程のグリーン化」に該当する。また、別添の体系図における目標との関係が明確で、その目標を達成するために必要不可欠であり、適切にマッチングしていると言える。



(1) 事業の目的及び実施によるアウトプット、アウトカムについて（研究開発の定量的目標、社会的課題への解決や国際競争力強化への対応等）

本事業においては、それぞれのサブテーマごとに、それぞれ以下のような目的をターゲットとして取り組む予定である。

- ① 基幹化学品の製造では、最先端の光触媒技術の開発により、原料の脱石油化（原料は空気中のCO<sub>2</sub>と水）を実現する（2030年）。
- ② 機能性化学品の製造では、多段階生産工程をワンパス化し、反応温度の低温下等のプロセスイノベーションを実現し、また、白金触媒を代替する新規触媒開発による製造コストの抜本的な改善と製品性能の高性能化を実現する（2020年）。
- ③ 微生物触媒を活用した発電では、汚泥を原料（えさ）とする微生物触媒により革新的発電プロセスを確立し、下水・排水処理施設の使用電力の削減、自立系システムを確立する（2030年）。

これにより、化学産業の中長期的な競争力強化、更には化学技術を活用した抜本的省エネルギー・省電力化が実現する。

さらに、化学産業の大規模かつ省エネプロセスでの基礎化学品等の製造が可能となるのみならず、フィルム、繊維、ゴム、医薬品、香料等、様々な製品への波及効果も極めて大きい。

(2) 事業の必要性について（出口を見据え成果を社会へ普及させる戦略（研究開発のみならず、実証や性能評価・標準化等を含む実用化に向けた取組等））

本事業は、単に研究成果を挙げることにとどまらず、それぞれ次のような実用化に向けた具体的な取組を想定した上で、プロジェクトをスタートさせる予定である。

- ① 基幹化学品の製造では、プロジェクト期間中の 2016 年度までに中規模パイロットプラントにおける実証を行い、更にその時点での経済環境に応じて、国内外の各社のエチレンプラントに適用してビジネス展開を図る。その間開発された分離膜の製造方法等については、実プラントへ適用される部分で膜モジュールの標準化を行うことで、本技術の普及を図る。
- ② 機能性化学品の製造では、ユーザー企業を巻き込んで、知的財産権と標準化の棲み分けをしつつ、実用化に向けた取組を推進する。
- ③ 微生物触媒を活用した発電では、電極触媒、電極構造、リアクター構成などの各要素技術を確立・パッケージ化して、国内の下水処理場、工場の排水処理工程を始めとするビジネス展開を図る。

(3) 次年度に予算要求する緊急性について

革新的触媒技術は、省エネルギー・省電力の大きな可能性を秘めた未開拓化学技術であり、本年3月に発生した東日本大震災により、電力需給の逼迫が産業空洞化を左右する中においては、その徹底活用を知を集結し着手することにより、化学産業の国内残留、中長期的な競争力強化、抜本的省エネルギー・省電力化を通じた災害対応力の強化に早急に着手する必要がある。

また、2010年の鈴木・根岸両教授のクロスカップリング触媒技術に関するノーベル化

学賞のダブル受賞により、アカデミア、産業界ともに改めて触媒技術に注目が集まっている。このタイミングで革新的触媒技術に着目した非連続型の大規模ナショナルプロジェクトを開始することは、本分野の人材育成、ひいては20年後、30年後にも引き続き国際的に強みを持つ化学技術の基盤を引き続き維持する意味でも極めて重要である。

海外に目を向けてみても、近年、BASF（独）がCO/H<sub>2</sub>からオレフィン製造技術の検討を開始し、欧米では太陽光からのエネルギー変換技術開発の大型プロジェクトが幾つもスタートしており、日本リードの本技術分野で急速な追い上げが見られる。また、微生物触媒関連分野については、米国（DOE）は2000年以降、約50億円を投じて研究開発を進めている。

日本は、触媒分野での基本的な技術的強みを有しているが、我が国技術、企業の国際的優位性を確保するため、政府としても早急に取り組む必要がある。

#### （4）国が実施する必要性について（非連続型研究、民間とのデマケの整理等）

本技術開発は技術面・投資面で民間単独で取り組むにはハードルが高く、基盤技術の確立については国の一定の関与が必要である。さらに、化学品原料を石油資源から非石油由来資源に転換することは、温暖化対策という観点から政策的にも重要な課題であり、基礎化学品、機能性化学品の製造等の基幹産業におけるプロセスの簡素化・省エネルギー等に資する基盤技術の開発は、その技術的波及効果が大きい点からも、国家プロジェクトとして実施する事業として適切であると判断される。

なお、本事業が対象とする技術はリスクが極めて高く、国が支援する必要があるが、個別の製品化への応用については企業単独の取組とすることにより、民間とのデマケを整理している。

#### （5）省内又は他省庁の事業との重複について

現時点では省内又は他省庁との事業の重複はなく、当面は化学産業特有の技術ということで化学課が研究開発課と連携して研究に取り組んでいく予定である。

特定の応用分野が見えてくるにつれて、当該応用分野の省内担当課や、他省庁との強力な連携体制を取る予定。

### 3. 新規研究開発事業を位置付けた技術施策体系図等（上記1. 技術に関する施策の体系的整理図）

（別添「新規要求事業の位置付け」を参照。）

## 第2章 評価コメント

### 事業の目的・政策的位置付け（新規研究開発事業の創設）の妥当性等に対するコメント

化学関連分野では触媒や微生物など、大きなポテンシャルを有する新しい技術の創出が不可欠である。基礎化学品製造技術、機能性化学品製造技術は重要な柱であり、触媒開発の難易度は高いが、革新的触媒技術によって両者のプロセス革新を同時に国主導で進める本事業は化学産業全体に大きく貢献する。

ソーラー水素は日本が基礎研究で先行しており、これが実現した場合のインパクトは非常に大きく、我が国の優位性を確保するためにも、緊急に予算化し、長期ビジョンを持って取り組むことが極めて重要である。また、微生物発電技術は自立的に下水処理を進めるポテンシャルを有した技術であり、ともに緊急なプロジェクト化が望まれる。

ケイ素系部材開発は、炭素-ケイ素、ケイ素-酸素結合等を精密に構築する触媒技術開発が鍵であり、難易度は高いが、画期的な新機能性材料の開発に繋がる可能性が高い。

なお、全体計画の成否はソーラー水素次第であり、太陽光発電と水電解を組み合わせた水素製造システムとの競合に勝つことが必要。そのための技術課題と実現可能性をより明確にする必要がある。また、微生物発電は、目標に到達するための具体的技術課題とその解決法を明確にすべきである。

#### ○肯定的意見

- ・震災後の今日、長期ビジョンをもった戦略的な取組が、ますます重要になっている。化学関連分野では触媒や微生物など、大きなポテンシャルを有する新しい技術の創出が不可欠である。
- ・GSCは化学産業及びそれを基盤とする様々な産業が持続的に発展するための鍵である。
- ・基礎化学品製造技術、機能性化学品製造技術は重要な柱であり、革新的触媒技術によって両者のプロセス革新を同時に国主導で進める本事業は化学産業全体に大きく貢献する。
- ・ソーラー水素を二次エネルギー源として捉えた取組は増えているものの、化学品原料に用いる検討例は依然として限られており、国として取り組むことは極めて重要である。光触媒関連、ソーラー水素触媒は日本発の、我が国がこれまでに世界をリードしてきた分野であるが、ここ数年で米国や欧州が大きなプロジェクトを次々に発足させている。我が国の優位性を確保するためにも、緊急に予算化し、長期ビジョンを持って取り組むことが極めて重要である。
- ・太陽光／水／空気からの基礎化学品製造技術開発はインパクトが大きく、タイムリーな提案である。触媒開発の難易度は高いが、事業実施により基幹原料のプロセス革新が期待される。
- ・ソーラー水素は日本が基礎研究で先行しており、成績も顕著に改善している。これが実現した場合のインパクトは非常に大きい。技術的課題がある程度具体的になっており、実現可能性が期待される。したがって、長期的・持続的研究課題としてふさわしいと言える。後段のCO<sub>2</sub>利用の化学品製造は、要素技術（膜技術、触媒）がかなり進んでいるようなので、実現可能性は十分にある。これについては、ソーラー水素とは別にしても、

十分な意義が見いだせる。

- ・ 製造プロセスを抜本的に削減することは大きな省エネ・低炭素化につながり、また微生物発電は自立的に下水処理を進めるポテンシャルを有した技術であり、ともに緊急なプロジェクト化が望まれる。
- ・ ケイ素系部材開発は、炭素—ケイ素、ケイ素—酸素結合等を精密に構築する触媒技術開発が鍵であり、難易度は高いが、画期的な新機能性材料の開発に繋がる可能性が高い。
- ・ スーパー反応場技術による省エネ効果は理解できる。
- ・ 微生物発電は微生物触媒技術が鍵となる。高難易度ではあるが技術課題も明確である。

#### ○問題点・改善すべき点

- ・ Neo Sunshine Project に関しては、触媒技術を中心に据えることは当然であるが、更には反応と分離を組み合わせた技術の開発なども組み込むことで、より大きな展開が期待される。
- ・ 太陽光／水／空気からの基礎化学品製造技術開発について、出口の一つとして  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{オレフィン}$  による機能性化学品製造等も入れたらどうか。
- ・ 全体計画の成否はソーラー水素次第であり、太陽光発電と水電解を組み合わせた水素製造システムとの競合に勝つことが必要。そのための技術課題と実現可能性をより明確にする必要がある。
- ・ スーパー反応場プロジェクトに関しては、高分子反応場の化学的耐久性に関する視点、微生物発電に関しては、下水処理における速度論（出力）に関する視点を加える必要があるのではないか。
- ・ 高分子担持金属触媒及び類似の触媒には長い研究の歴史があり、これらと比較して、“スーパー反応場”触媒の「オリジナリティー」と「高機能性」を明確に示す必要がある（触媒構造、物性、触媒性能を具体的データで比較。）。解決すべき技術要素をはっきりさせてほしい。
- ・ 次世代封止材に関する企業ニーズは多いので、ケイ素系部材開発の中でも中心的な位置づけにしてはどうか。
- ・ 省エネ高機能ケイ素系部材は技術的課題と出口（用途）の具体的説明が不十分に思える。内容を整理して、技術課題と応用の強調点を明確にすることが必要。
- ・ 微生物発電技術の現状が不明（定量的に示すべき。）。下水処理に応用可能か否かも不明である。まず、現状の性能データと下水処理に必要な性能との比較を定量的に行うべきである。目標値までの距離が相当ありそうだが、どの程度か分からない（性能を何ヶタあげる必要があるのか、基質依存性は大丈夫か、どの程度の規模の装置になるのか、など）。その次に、目標に到達するための具体的技術課題とその解決法を明確にすべき。

### 第3章 評価小委員会のコメント及びコメントに対する対処方針

本研究開発事業に対する評価小委員会のコメント及びコメントに対する推進課の対象方針は、以下のとおり。

#### (コメント①)

水素製造触媒による基幹化学品製造技術については、太陽光発電と水分解を組み合わせた既存のシステムに対する優位性を十分検討した上で、技術課題を明確にして取り組むことが必要である。

#### (コメント②)

微生物触媒による発電技術についても、メタン発酵－熔融炭酸塩型燃料電池による発電等、既存の技術に対する優位性を十分検討した上で、当該構想の実用化に当たっての技術課題を明確にして取り組むことが必要である。

#### (コメント③)

一般的に、触媒探索のような研究開発は、既にある競争的な技術やプロセスに対抗できる有効な要素技術が未だ不明な段階においては、多額の資金を集中的につぎ込むのではなく、分散的・試行的に取り組んだ上で、有望な物質を絞り込んでいく手法が有効であることから、その実施方法についても十分検討することが望まれる。

#### (対処方針①)

一般的に、現状の太陽光発電の発電コストは高く、かつ、水素を太陽光発電と水電気分解で作る場合、光触媒により直接水素を製造するよりもプロセスが複雑になる。光触媒を用いた可視光による水の直接分解において、5パーセント超の光エネルギー変換効率が達成できれば、現行プロセス(ナフサクラッカーからオレフィン製造)と比較して経済的に十分な競争力が見込まれるのみならず、省エネ性、CO<sub>2</sub>削減効果においても優位性があることから技術開発を行う意義は十分あると考えられる。指摘も踏まえ、技術課題を明確にしつつ、最大限の効果を得られるように事業に取り組む。

#### (対処方針②)

メタン発酵－熔融炭酸塩型燃料電池による発電は、廃棄物から直接電力取り出しが可能な微生物発電システムと比較してプロセスが複雑になってしまう。また、生ごみ及び都市ガスのエネルギーを補足しなければ、エネルギー収支が取れない。他方、微生物触媒による発電は新しい科学的発見を基礎とした革新的プロセスであり、非常にシンプルであり、現状の下水処理場の反応槽に電極を設置するだけでよいため、運転コストの面でも有利と考えられる。技術開発によりシステム効率が向上すれば、自立型の下水処理システムの構築が可能となり、研究開発を行う意義は十分にあると考えられ、指摘も踏まえ、技術課題を明確にしつつ、最大限の効果を得られるように事業に取り組む。

(対処方針③)

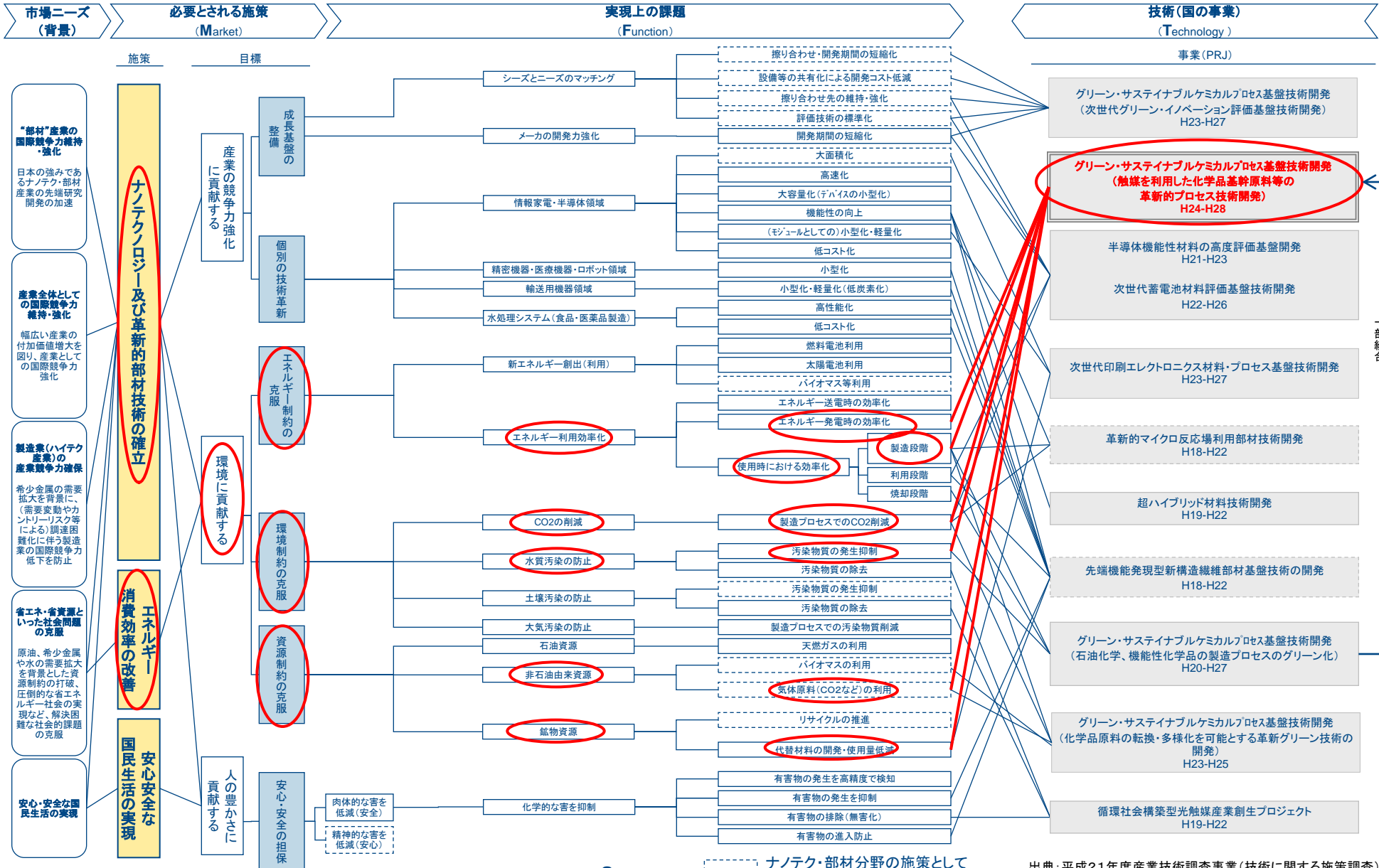
既存技術の延長線上にない、夢のある非連続型の技術革新によって日本再生を果たすべく、国が研究開発で新たな道を切り開く分野を絞り込み、研究開発投資を重点化すべきである。指摘も踏まえ、産学官の関係者が入る強者連合等を活用し、最大限の効果を得られるよう事業に取り組む。

# 新規要求事業の位置付け

別添

トップダウン

ボトムアップ



ナノテク・部材分野

# グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発 (触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)

参考資料

## 事業の内容

### 事業の概要・目的

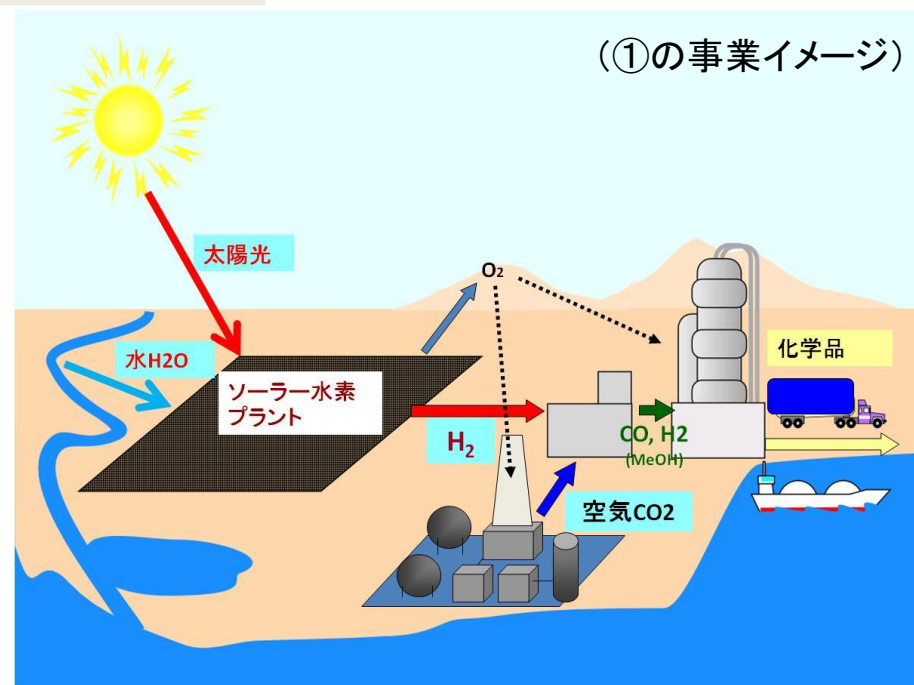
○グリーン・サステイナブルケミストリー(GSC)は、化学品原料、石油化学、機能性化学、材料評価までの川上～川下までを通じ、人と環境への負荷を低減する概念であり、いわばグリーン・イノベーションを化学技術で実現していくものです。

○特に24年度からは、触媒、微生物機能など省エネルギー、省電力の大きな可能性を秘めた未開拓化学技術の徹底活用に着手することにより、化学分野等の抜本的省エネルギー・省電力化を通じた震災対応力の強化を図ることとし、「触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発」に取り組みます。

### 条件(対象者、対象行為、補助率等)



## 事業イメージ



○具体的には、以下のテーマを実施。

- ①石油化学品の革新的製造プロセス基盤の開発及びこれを更に発展させた太陽光と水と空気から化学品基幹原料を製造する技術開発
- ②新・機能性化学品の革新的製造プロセス基盤の開発
- ③微生物触媒を活用した革新的発電プロセス技術の開発



「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発（革新的触媒）」  
実施計画（案）に対する意見募集の結果について

平成24年5月30日  
経済産業省  
製造産業局化学課

平成24年4月27日付けで、「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発（革新的触媒）」実施計画（案）に対する意見の募集を行った結果、以下のとおり御意見をいただきました。御意見の概要及び御意見に対する考え方を取りまとめましたので公表いたします。

御協力をいただきありがとうございました。

1. 意見公募の実施期間等

- (1) 募集期間：平成24年4月27日（金）～5月10日（木）
- (2) 実施方法：電子政府の総合窓口（e-Gov）及び  
経済産業省ホームページにおける掲載
- (3) 意見提出方法：郵送、FAX、電子メール、e-Govホームページ

2. 御意見の到達件数

3件（1名）

3. 御意見の概要及び御意見に対する考え方

別紙のとおりです。

4. 本件に関するお問い合わせ先

経済産業省 製造産業局 化学課  
電話：03-3501-1737

## 御意見の内容及び御意見に対する考え方

番号	御意見の内容	御意見に対する考え方
1	目標値は、理解できるがそれに要する投資額を合わせて示していただきたい。少なくとも投じられる税金の上限を明らかにしていただきたい。上限のない事業を国の事業とすることには賛同致しかねます。	平成24年度から平成33年度の10年間で、事業規模は170億円程度を想定しております。ただし、中間評価等の結果を勘案し、事業規模・内容は必要に応じて見直すこととしております。限られた予算を活用し、本研究開発を効果的かつ効率的に推進してまいります。
2	現在の太陽電池で生産された電力による電気分解で得られた水素と比較してどの程度高い目標であるのかなど、現在実現可能な技術との優劣を示していただきたい。	現状では、太陽光発電による電気分解では発電コストが高くプロセスが複雑であり、光触媒により直接水素を製造することで効率化が期待されます。光触媒を用いた可視光による水の直接分解において10%の変換効率が達成できれば、現行プロセス(ナフサクラッカーからオレフィンを製造)と比較して経済的に十分な競争力が見込まれるのみならず、省エネ性、CO <sub>2</sub> 削減効果においても優位性があると考えており、本研究開発においては、更なる将来を見据えた検討を進めてまいります。
3	目標値が達成できなかった場合、他の技術に対して優位性を失った場合の中止の判断基準を示していただきたい。	本研究開発は外部有識者による定期的な評価を行うこととしており、目標と成果に相当程度の乖離が認められるなど、評価結果を踏まえ、実施計画、研究開発の内容、事業化の戦略等について適切な見直しを行ってまいります。



### プロジェクト名：二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発

#### 研究開発の目的

・日本の化学産業は、高い技術力で国際競争力のある製品を生み出しているが、原料として化石資源を大量に消費し、二酸化炭素排出量は産業分野の約17%を占める。

・将来的に化石資源の供給リスクを克服し、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、太陽エネルギー等の活用による化石資源に頼らない水素の製造技術や、二酸化炭素を炭素源とする化学品の製造技術が必要である。

・本事業では、太陽エネルギーを利用した光触媒による水分解で得られた水素と二酸化炭素を原料とする基幹化学品（プラスチック等の原料）の製造プロセスを想定し、触媒、分離膜、及び反応プロセス等の技術開発を行う。

#### プロジェクトの規模

- ・事業費総額 116億円（予定）
- ・NEDO予算総額 116億円（予定）
- ・実施期間 平成26～33年度（8年間）

※ただし、研究開発の内容（2）：平成26～28年度（3年間）

#### 研究開発の内容

##### (1)ソーラー水素等製造プロセス技術開発

太陽エネルギーにより水から水素を製造することを目的として、光触媒や助触媒、水素分離膜、及びこれらのモジュール化技術の研究開発を行う。

<ポイント>

- ・光触媒の吸収波長の長波長化、欠陥の少ない触媒の合成、光触媒と助触媒の界面設計
- ・大表面積と物質拡散性を両立する光触媒モジュールの設計
- ・水素分離用として、より小さい開孔径を有する薄膜の開発
- ・水素と酸素を安全に分離可能な分離膜モジュールの設計

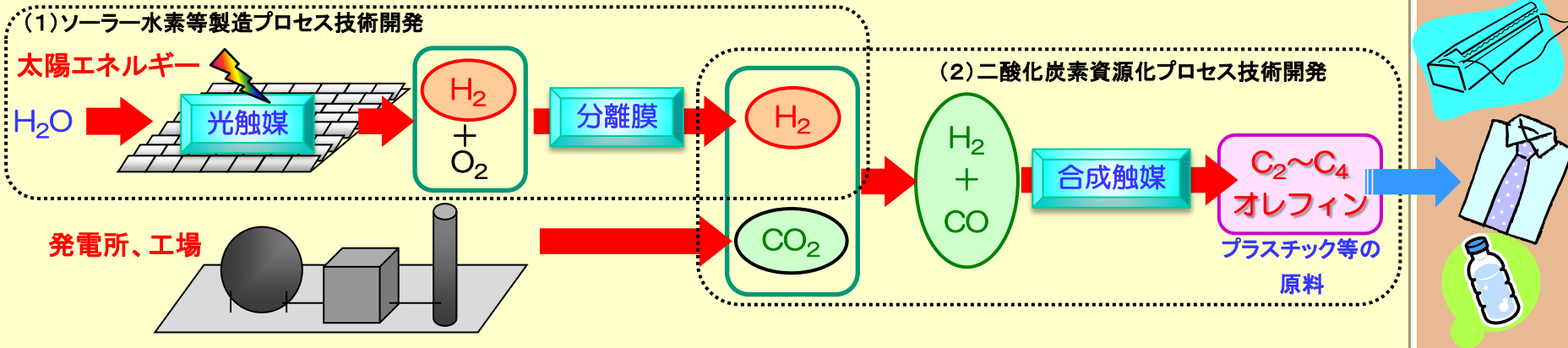
##### (2)二酸化炭素資源化プロセス技術開発

水素と二酸化炭素から基幹化学品を高選択的に製造することを目的として、合成触媒及び反応プロセスの研究開発、小型パイロットでの実証試験研等を行う。

<ポイント>

- ・炭素数2～4のオレフィンを高選択的に得られる合成触媒の開発
- ・コストシミュレーションによる反応プロセスの最適化の検討
- ・小型パイロットの連続運転による触媒寿命の長期化の検証

#### 成果適用のイメージ



## 事前評価書

	作成日	平成 26 年 1 月 22 日
1. プロジェクト名	二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発	
2. 推進部署名	環境部	
3. プロジェクト概要 (予定)		
(1) 概要		
1) 背景		
<p>化学産業は出荷額約 40 兆円、従業員数約 88 万人を擁する我が国の一大産業であり、高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している。一方で、同産業は基幹化学品から機能性化学品まで様々な化学品の原料として化石資源を大量に消費し、二酸化炭素排出量においても産業分野の約 17% (2011 年度実績) を占めている。地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造における革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務になっている。</p>		
2) 目的		
<p>本プロジェクト (PJ) の目的は、太陽エネルギーにより水からソーラー水素 (以下、水素と略する) を製造する光触媒のエネルギー変換効率を、現状の 0.3% (AM1.5 (標準太陽光) 条件) から 30 倍以上である 10% 以上に飛躍的に向上させることにより効率的に水素を発生させ、水と二酸化炭素を原料としてプラスチック原料等の基幹化学品の製造を可能にする新規な基盤技術を開発することである。これにより、基幹化学品の製造において、従来の原料であるナフサの使用量が削減可能となり、化石資源からの原料転換だけでなく二酸化炭素排出量の削減に大きく貢献できる。</p>		
3) 実施内容		
<p>本PJの実施内容はテーマ i) とテーマ ii) の2つに分けられる。テーマ i) では、①として無尽蔵な太陽エネルギーを利用して水の分解により得られる水素を高効率で製造する「革新的光触媒」及び、②として水分解で発生する水素/酸素の混合ガス系より水素を高効率に分離する「分離膜」等を研究開発する。更にテーマ ii) では、水素と二酸化炭素等からプラスチック原料等の基幹化学品を製造する「合成触媒」及び「反応プロセス」等の研究開発を行うことにより、将来にわたる基幹化学品の持続的な確保を実現する。</p>		

## (2) 規模

総事業費（需給）116 億円／8 年（委託）を想定

平成 24、25 年度（経済産業省 (METI) 直執行）予算：各 14.5 億円（一般）

平成 26 年度予算：14.5 億円（需給）

## (3) 期間

平成 26 年度～33 年度（8 年間）

[テーマ i)：平成 26～33 年度、テーマ ii)：平成 26～28 年度]

[平成 24、25 年度は METI 直執行。]

[平成 26～33 年度の 8 年間で NEDO 執行予定。]

## 4. 評価内容

### (1) プロジェクトの位置付け・必要性について

#### 1) NEDO プロジェクトとしての妥当性

本PJは、従来のナフサに代えて水と二酸化炭素を原料として基幹化学品を製造するための基盤技術を開発するものであり、求められる技術開発要素の難易度が高い。また、基礎的な材料開発から実用化を念頭に置いたモジュール化やプロセス検討の実施といった広範囲に亘る技術開発が必要なことから研究開発リスクが高く、民間活動のみでは達成できない。また、日本の基幹化学品の製造原料として化石資源を使わず二酸化炭素を用いるため二酸化炭素削減に貢献できるため公共性が高い。

本PJは、我が国が抱える環境・エネルギー制約等の構造的課題を克服するために、国内トップレベルの実施主体による産学連携研究体制で進める長期プロジェクトである未来開拓型研究として平成24年度から経産省直執行プロジェクトとして実施されているものである。また、内閣府総合科学技術会議が策定した、「科学技術イノベーション総合戦略（平成25年6月6日）」において、クリーンで経済的なエネルギーシステムの実現のために重点的に取り組むべき技術開発（二酸化炭素等多様な原料から効率的にエネルギー・化学品の生産を図る革新的触媒技術）として、位置付けられている。

さらに、「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 第3期中期計画 1. 国民に対して提供するサービスその他の業務の質の向上に関する事項（1）技術開発マネジメント関連業務（カ）技術分野ごとの計画（v）環境・省資源分野(d)環境化学分野」に、「化石資源からの脱却や低炭素社会の実現のためのキーテクノロジーであり、我が国が世界トップレベルの技術を有する触媒技術を活用し、国際的優位性を確保しながら、資源問題・環境問題を同時に解決することを目指して新規なGSCプロセスの技術開発を実施する。」と明記している。

以上のように、本PJは、単一または少数の企業や大学により成し遂げられるものではなく、産学官の多数の実施者が長期にわたって基盤技術から実用化を念頭に置いた技術開発までを実施することから、技術的な内容を含むプロジェクトマネジメントの難易度が極めて高く、効率的に事業を実施するためにはNEDOの技術的な知見とプロジェクトマネジメントの経験が必須である。

## 2) 目的の妥当性

近年、水と二酸化炭素を原料とした化学品製造という「人工光合成」に関するテーマは、欧米でも政府系ファンドを中心に研究開発が進められている。例えば、光触媒分野では、米国エネルギー省（DOE）のエネルギー・イノベーション・ハブ・プログラムの下、人工光合成ジョイントセンター（JCAP）が設立され、光エネルギーを用いて水と二酸化炭素から液体燃料を製造し、従来燃料の代替を図る計画が進められている。また、オレフィン合成に関しては、BASF（独）がFischer-Tropsch to Olefins (FTTO) プロセスによってオレフィン合成を試みている。しかし、これらのプロジェクトは研究開発途上であったり、実用化に際しての課題が未解決である等、未だ実用化には至っていない。日本では光触媒分野において、世界に先駆けて1969年に酸化チタン電極への紫外線照射で水が水素と酸素に分解されるという“本多-藤嶋効果”が見出されて以降、光触媒の研究開発が盛んに実施されている。また、燃料や化学品等を合成する触媒に関しても、研究開発が盛んである。このように光触媒や合成触媒に関して、文部科学省系や経済産業省系のファンドを用いた先進的な研究開発の蓄積があり、国際的に見ても高い基盤技術がある。本PJは、光触媒で水を分解し水素と酸素を得て、分離膜で水素を取り出し、この水素と二酸化炭素由来の合成ガスからF T反応によって基幹化学品となるC2～C4オレフィンを合成するという3種類の基盤技術を有機的に結び付けることによって人工光合成の実用化を目指すものであり、本PJの役割及びフェーズは適正である。

本PJで得られる成果は、光触媒による水の分解で得られる水素と、二酸化炭素由来の炭素を用いてプラスチック等の原料となる基幹化学品（主として炭素数2～4のオレフィン）を製造するための基盤技術であり、従来の製造方法に代わる新規な技術である。この新規技術は、日本における基幹化学品の製造に貢献できると同時に、基幹化学品より製造される中間原料や高機能材料等の製造も安定するため、日本の化学産業全体に貢献可能である。更に、石油由来のナフサを原料とせず、二酸化炭素を原料とすることで二酸化炭素排出量の削減にも貢献可能であり、本PJは十分に意義がある。このような技術を開発できれば、日本の化学企業が海外で生産する際に欧米系企業より優

位に立つことが可能となるため、日本の化学産業の国際競争力向上への貢献が可能である。

以上より、本PJの目的は妥当であると考えます。

### (1) プロジェクトの位置付け・必要性についての総合的評価

本PJは政策的な位置付けも明確であり、石油化学からの脱却や資源問題・環境問題の解決を図ることも可能となるため、その目的も妥当である。本PJの実施によって日本が国際的に強みを有する革新的触媒を用いて化学品を製造する技術の開発が可能となり、日本の産業競争力強化に繋がることから、NEDO事業として実施することは妥当である。

### (2) プロジェクトの運営マネジメントについて

#### 1) 成果目標の妥当性

本PJの成果目標は、光触媒を用いて製造した水素と二酸化炭素による基幹化学品原料製造において他の方式よりも経済的に十分な競争力が見込まれることを想定して設定されており、技術動向やコスト等を踏まえた設定となっている。また、本PJでは、成果目標として具体的な変換効率や収率等の数値が設定されており、さらに、それを達成するための具体的な中間目標も設定されている。

本PJで設定されている成果目標（最終目標）は以下の通りである。

#### i) ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

##### 【最終目標（平成33年度末）】

- 光触媒等のエネルギー変換効率10%を達成する。
- 小型フロー式でエネルギー変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。
- 水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

#### ii) 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等期間化学品への変換触媒）

##### 【最終目標（平成28年度末）】

- 投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として80%（ラボレベル）を達成する。
- 小型パイロット規模でのプロセスを確立する。

#### 2) 実施計画の想定と妥当性

本PJの成果目標及び目標達成のためのマイルストーン（中間目標）は以下の通り明確であり、成果目標達成に見合った予算規模が設定されている。

また、本PJで実施するいずれの技術開発も新規性が高いため、既存技術の調達によることはできない。いずれの技術も触媒や素材等の開発とそれに基



づくプロセスの開発を行った上で、モジュール化やプロセス実証等の実用化技術開発に進むものであるため、PJの前半で触媒等の開発を実施する予定である。本技術開発はテーマ i) において太陽エネルギーを用いて水素を製造し、テーマ ii) においてその水素と二酸化炭素から基幹化学品を製造するものであり、水と二酸化炭素から化学品を製造する一連の関連プロセスの開発を実施するものである。

本PJ開始時に技術蓄積のある大学、企業等を選定し、また研究開発期間と進め方も適切に設定しており、今後、PJの進捗過程において技術の絞り込みを実施する予定である。テーマ i) では、平成28年度に十数種類程度の光触媒の候補材料系から、変換効率10%が達成可能な3~5種類に絞り込みを実施する予定である。テーマ ii) は平成26年度に複数あるプロセス候補の絞り込みを実施する予定である。

本PJで設定されている中間目標は以下の通りである。

i) ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

【中間目標（平成26年度末）】

- 光触媒等のエネルギー変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）1%を達成する。
- 光触媒等のエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を行う。
- 水素と窒素系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、水素・酸素分離膜候補を抽出する。

【中間目標（平成28年度末）】

- 光触媒等のエネルギー変換効率3%を達成する。
- 光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。
- 水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分離できるモジュールの仕様を明確にする。

【中間目標（平成31年度末）】

- 光触媒等のエネルギー変換効率7%を達成する。
- 小型バッチ式でエネルギー変換効率を最大限引き出すモジュールを設計する。
- モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。

ii) 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

【中間目標（平成26年度末）】

- 投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として70%（ラボレベル）を達成する。



▶ プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、小型パイロットの仕様を確定する。

### 3) 評価実施の想定と妥当性

本PJでは、テーマi)については、METIでの事業開始から通算して、3、5、8年目に中間評価を実施し、事業終了後に事後評価を行う予定であり、テーマii)については、同様に3年目に中間評価を実施し、事業終了後に事後評価を行うこととしている。これらの評価は、NEDOにて作成している「標準的評価項目・評価基準（基礎的基盤的研究開発）」に則して行う予定であり、評価の観点は明確である。

### 4) 実施体制の想定と妥当性

本PJは、研究の先駆者である大学等と国内の有力企業が連携して、産官学によるオールジャパンの最適な技術開発体制を想定している。

各研究の進め方については、プロジェクトリーダーの下、各々のテーマにテーマリーダーを設定し、各テーマリーダーの下で連携かつ競争しながら研究を推進する体制を、維持することを想定している。特に材料検討から開始する光触媒については大学等に集中研を設け、各企業からの研究員と大学の研究者が同じ場所で頻繁に意見交換しながら研究開発を進めていく体制を想定している。

### 5) 実用化・事業化戦略の想定と妥当性

本PJ成果の想定市場は石油化学産業であり、PJ製品（基幹化学品）の一部であるエチレンだけでも全世界で年間1.2億トン製造される大きな市場であり、今後もその市場は拡大すると推測されている。他の製品であるプロピレンやブタジエン等についても、エチレン同様に市場の拡大が予想される。現在の基幹化学品原料はナフサや天然ガス随伴ガス等の化石資源であり、地球温暖化問題の深刻化に伴い化石資源からの脱却の必要性から、本PJ成果の需要は大きくなると考えられる。また本PJは二酸化炭素固定化技術であり、今後の地球温暖化対策において有効な技術と想定している。

また、本PJの合成触媒技術は、PJ期間中に小型パイロットにおける実証を行い、PJ終了後の実用化検討を経て、その時点での経済環境に応じて本PJの参画企業により国内外のオレフィン製造プラントに適用するといったビジネス展開を図ることも想定している。

### 6) 知財戦略の想定と妥当性

委託研究開発の成果に関わる知的財産権については、「産業技術力強化法（平成12年4月19日法律第44号）」第19条及び同法施行令第11条の規定等に基づき、同法令を遵守することを条件に原則として、委託先に帰属させることを想定している。また、本PJにおける知的財産権の取り扱いを適切に

取り扱うための仕組みを作ることとする。

#### 7) 標準化戦略の想定と妥当性

事業戦略と一体となった国際標準化を進めるとともに、諸外国に先んじて国際標準を獲得するため、業界団体等の内部でのコンセンサス形成を必須としない「トップスタンダード制度」を活用する等、必要に応じて、国際標準提案に係る戦略的かつ迅速な国際標準獲得等のための体制を整備する。

### (2) プロジェクトの運営マネジメントについての総合的評価

日本が優位にある触媒技術を用いて、競合する技術やプロセス動向を踏まえた目標設定をしており、それに対するマイルストーンを定量的に設定・評価を実施する運営方針としている。また、技術内容によって開発期間を変え、早期の実用化を進める等の状況に見合う運営方針となっている。

本PJでは、世界をリードする企業、大学、公的機関が一体となった研究開発が可能となる実施体制を想定し、連携して研究開発を進めることとしており、効率的な開発を実施する体制の構築が期待できる。また、成果の実用化・事業化想定も明確であり、それを普及させるための知財戦略も想定されている。

### (3) 成果の実用化・事業化の見通しについて

#### 1) プロジェクト終了後における成果の実用化・事業化可能性

本PJの具体的なアウトプットとして、太陽エネルギーから水素を製造可能な光触媒及びこれを塗布した光触媒モジュール、発生する水素/酸素の分離膜及びそのモジュール等からなる水素製造プラントを想定している。更に、水素製造プラントと隣接して、本PJの前半で開発した基盤技術に基づくオレフィン製造プラントを建設することによって、水由来の水素と二酸化炭素由来の炭素を原料としたクリーンな基幹化学品製造プラントを想定している。また、波及効果として、様々な産業用途に使用可能な小規模水素製造・分離装置の市販も想定している。

本PJにおいて、実用化・事業化に向けた技術開発における最大の課題は、太陽光を用いた水分解による水素製造に用いる光触媒の変換効率の向上である。この変換効率が10%になれば従来方法による水素製造に対してコスト競争力が出る。変換効率の向上のためには、光触媒材料の選択、光触媒材料の低欠陥化等の方針に沿って研究開発を進め、候補となる材料群から最適な材料系を絞り込んで変換効率10%達成を目指す。

光触媒による水分解で発生する水素/酸素の分離に関しては、爆発性のある水素を取り扱うため、分離膜の材料選択及び高性能化といった技術課題だけでなく、安全性を兼ね備えた分離方法の開発が技術課題となる。このため、水素を含まないモデルガスによる分離膜材料の検討やシミュレータでの検討を実施し、これらの結果を反映させて安全性、耐久性を考慮した分離膜モジ

ジュールの試作を実施する。

オレフィン製造に関しては、炭素数 2~4 のオレフィン収率（低級オレフィン収率）の向上が課題となる。このため、合成プロセスの選定、合成触媒組成等の最適化及びプロセス条件の最適化を実施し、反応シミュレータでのフィージビリティ検討の結果も反映させて小型パイロット試験を実施する。

実用化・事業化までの具体的なマイルストーンを含めたシナリオとしては、以下を想定している。テーマ ii) のオレフィン製造技術に関しては、本 PJ の期間中に合成触媒およびプロセスを開発し、小型パイロット試験を経て低級オレフィン収率 80% となるオレフィン製造基盤技術を確立する。本テーマの開発期間が終了する平成 29 年度（2017 年度）以降、大型パイロットの設計及び建設によってオレフィン製造実証を行う。

革新的光触媒による水素製造に関しては、平成 33 年度（2021 年度）に本 PJ が終了した後、光触媒の量産製造技術の検討及び水素製造のパイロット実証を実施する。その後、先行したオレフィン製造設備にソーラー水素を導入し、平成 42 年（2030 年）に二酸化炭素とソーラー水素を原料とするオレフィン製造の実用化を目指す。

## 2) 成果の波及効果

関連産業に対する本 PJ 成果の直接的な波及効果として、光触媒モジュールや分離膜モジュールの製造のために大量の部材が必要となるため、部材メーカーの活性化に繋がる。間接的な波及効果として、本 PJ で開発する高性能な水素/酸素のガス分離膜及び分離技術は、分離膜の構造を最適化することによって他の混合ガス系の分離にも応用可能であるため、従来技術よりも省エネ化した分離技術へと展開可能である。

また、本 PJ の当該分野に対する波及効果として、革新的光触媒の開発において、この PJ を実施するにあたり大学や企業の研究者が集中研に集って研究開発を実施することにより、研究開発が加速されるだけでなくシナジー効果が発生する。これによって、大学だけでなく企業においても将来の技術開発を担う人材育成が効果的に図られると考えられる。

## (3) 成果の実用化・事業化の見通しについての総合的評価

本 PJ は革新的光触媒による水素製造、分離膜による水素/酸素分離及びオレフィン製造という 3 つの開発項目からなる。各開発項目において技術の完成度を高めることにより、本 PJ の最終目標であるソーラー水素を用いたオレフィン製造基盤技術が十分に確立可能である。PJ 終了後に PJ 参画企業による大型化試験等を経て実用化に向けた課題解決を図るシナリオであり、成果の実用化・事業化についての見通しが明確である。

「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発 基本計画（案）」に対するパブリックコメント募集の結果について

平成26年2月12日  
NEDO  
環境部

NEDO POSTにおいて標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました結果をご報告いたします。

1. パブリックコメント募集期間  
平成26年1月30日～平成26年2月12日
2. パブリックコメント投稿数<有効のもの>  
計0件

以上

添付資料④ 論文、学会発表、特許等のリスト

【特許、論文、学会発表等の件数】

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表		
	国内	外国	PCT出願	査読付き	その他	学会発表・講演	新聞・雑誌等への掲載	その他
H24FY	3件	0件	0件	0	0	0	0	0
H25FY	10件	1件	3件	3	0	14	2	2
H26FY	2件	0件	0件	0	0	4	1	0

【論文】

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、頁番号	査読	発表年月日
1	久富隆史 片山知里 守屋映祐 嶺岸耕 片山正士 西山洋 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCHEM	Photocatalytic oxygen evolution using BaNbO <sub>2</sub> N modified with cobalt oxide under photoexcitation up to 740 nm	Energy Environ. Sci.,2013, 6, 3595-3599	有	2013/9/27
2	劉 婧媛 久富隆史 馬貴軍 岩永愛季 嶺岸耕 守屋映祐 片山正士 久保田純 堂免一成	東京大学	Improving the photoelectrochemical activity of La <sub>5</sub> Ti <sub>2</sub> CuS <sub>5</sub> O <sub>7</sub> for hydrogen evolution by particle transfer and doping	Energy Environ. Sci.,2014, 7, 2239-2242	有	2014/3/19
3	久富隆史 片山知里 寺村謙太郎 高田剛 守屋映祐 嶺岸耕 片山正士 西山洋 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCHEM	The Effects of Preparation Conditions for a BaNbO <sub>2</sub> N Photocatalyst on Its Physical Properties	ChemSusChem. 2014, (in press)	有	2014/4/19

【外部発表】

(a)学会発表・講演

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
1	古部昭広 松崎 弘幸 鈴木洋一 関和彦 嶺岸耕 久富隆史 堂免一成	AIST 東京大学	Charge-carrier dynamics in solid photocatalysts studied by transient absorption spectroscopy	光化学討論会 (光化学協会)	2013/9/11
2	鈴木洋一 関和彦 シン ルパシュリ 古部昭広 山田太郎 堂免一成	AIST 東京大学	光触媒におけるキャリアダイナミクスの理論的研究	光化学討論会 (光化学協会)	2013/9/11
3	馬貴軍 岩永愛季 劉 婧媛 守屋映祐 久富隆史 嶺岸耕 久保田 純 堂免一成	東京大学	La-Ti oxysulfides as photocatalysts and photoelectrodes	Material Research Society (MRS) 2013 Fall Meeting And Exhibit (Material Research Society)	2013/9/15
4	寺西利治	京都大学	Photochemical Behavior of Type-II Semiconductor Heterodimers	3rd International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties 2013"	2013/9/16
5	吉永泰三 熊諳珂 池田飛展 坂本雅典 前田和彦 堂免一成 寺西利治	筑波大学 東京大学 京都大学 東京工業大学	可視光応答型水分解光触媒へのコバルトドーブ酸化マンガンナノ粒子の担持効果	第64回コロイドおよび界面化学討論会 (コロイドおよび界面化学部会-日本化学会)	2013/9/18
6	小林克彰 魚谷信夫 北川宏 北川進 田中晃二	京都大学	CO <sub>2</sub> 雰囲気下における M <sub>3</sub> S <sub>2</sub> クラスター(M = Co, Rh, Ir)を用いた電気化学的触媒反応	錯体化学会第63回討論会	2013/11/2

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
7	福嶋 貴 田中晃二	京都大学	シクロメタル化した NAD+型の配位子を持つルテニウム錯体の合成および性質	錯体化学会第 63 回討論会 (錯体化学会)	2013/11/2
8	吉永泰三 熊諳珂 池田飛展 坂本雅典 前田和彦 堂免一成 寺西利治	筑波大学 東京大学 京都大学 東京工業大学	Nanoparticulate Cobalt-doped Manganese Oxide as a Novel Cocatalyst for Oxygen Evolution toward Photocatalytic Overall Water Splitting	第 23 回日本 MRS 年次大会 (日本 MRS)	2013/12/9
9	小松 麦 我田 元 是津信行 手嶋勝弥 大石修治	信州大学	フラックスコーティング法による Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> 結晶層の一段階形成とその成長様式の観察	表面技術協会 第 129 回講演大会	2014/3/13
10	川嶋健太 我田 元 是津信行 手嶋勝弥 大石修治	信州大学	NH <sub>3</sub> 気流下での KCl フラックス法による LaTiO <sub>2</sub> N 結晶の一段階育成	日本セラミックス協会 2014 年年会	2014/3/17
11	劉 婧媛 久富隆史 馬貴軍 嶺岸耕 守屋映祐 堂免一成	東京大学	Characterization of doped La <sub>5</sub> Ti <sub>2</sub> CuS <sub>5</sub> O <sub>7</sub> for photoelectrochemical hydrogen evolution	日本化学会第 94 春季年会 (日本化学会)	2014/3/27
12	福嶋 貴 小林克彰 田中晃二	京都大学	プロトン化により誘発された Ru-C と Ru = C 種間の平衡	日本化学会第 94 春季年会 (日本化学会)	2014/3/27
13	小寺 正徳 久富 隆史 守屋 映祐 嶺岸 耕 片山 正士 久保田 正士 久保田 純 堂免 一成	東京大学	熔融塩処理を用いた BaNbO <sub>2</sub> N 光触媒の形態制御と光触媒活性に及ぼす影響の検討	日本化学会第 94 春季年会 (日本化学会)	2014/3/27



番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
14	吉永泰三 熊諳珂 秋山誠治 坂本雅典 堂免一成 寺西利治	筑波大学 東京大学 ARPCHEM 京都大学	Co-doped Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles as an Efficient and Stable Cocatalyst for Photocatalytic and Photoelectroche mical Water Oxidation	第 94 日本化学 会春季年会ア ジアシンポジ ウム	2014/3/29
15	シン ルパシユリ 古部昭広 松崎 弘幸 鈴木洋一 関和彦 嶺岸耕 久富隆史 堂免一成	AIST 東京大学	Trapped state sensitive kinetics in LaTiO <sub>2</sub> N solid photocatalyst: With and without cocatalyst loading	225th ECS Meeting (Electroche mical Society)	2014/5/11
16	久富隆史 片山知里 守屋映祐 嶺岸耕 片山正士 西山洋 山田太郎 堂免一成	東京大学 ARPCHEM	Oxygen evolution using BaNbO <sub>2</sub> N under visible light illumination ( $\lambda$ < 740 nm)	The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7)	2014/6/1
17	劉 婧媛 久富隆史 馬貴軍 守屋映祐 嶺岸耕 堂免一成	東京大学	Effect of doping on photocatalytic and photoelectroche mical activity of La <sub>5</sub> Ti <sub>2</sub> CuS <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (temporal)	The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7)	2014/6/1
18	馬貴軍 劉 婧媛 嶺岸耕 久富隆史 片山正士 久保田純 山田太郎 堂免一成	東京大学	Solar hydrogen production from water on oxynitrides and oxysulfides	the 5th International Symposium on Structure-Pro perty Relationship in Solid State Materials (SPSSM)	2014/6/23



## (b)新聞・雑誌等への掲載

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月日
1	ARPCChem	夢ではない「光合成」	東京新聞	2013/8/10
2	ARPCChem	人類の夢！「人工光合成」研究が加速	日経ビジネスオンライン	2013/10/7
3	ARPCChem	「人工光合成」温暖化防げ	読売新聞	2014/4/15

## 【その他】

番号	公表形式	公表機関	タイトル	公表年月日
1	テレビ放送	NHK	クローズアップ現代 “二酸化炭素が資源に！ 夢の人工光合成”	2013/6/17
2	パネル討論会	文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究	「フォーラム：人工光合成」パネル討論「わが国の今後のエネルギー関連基礎研究の進路を考える」	2013/10/25