

「JPEC若手研究者基礎研究委託事業」について

- ◇当センターでは、石油産業において次世代のイノベーションを担う人材を育成するとともに、新たな研究シーズを発掘するため、若手研究者を対象とした研究委託事業を今年度開始した。
- ◇国内に研究拠点を持つ大学、高等専門学校または公的研究機関に所属する満40歳未満の研究者等を対象に、1件当たり年間50～100万円、事業期間最長3年で募集した。
- ◇多数の応募があり、厳正な審査を行った結果、4件を本事業で採択した。
- ◇今回本事業には採択されなかった提案の中には、当センターが実施している研究テーマに密接に関連しかつ魅力的な応募テーマも多く、採用枠とは別に他事業による委託研究あるいは共同研究として2件を採択した。
- ◇本レポートでは、本事業で採択された4件の研究概要等を紹介する。

1. はじめに

石油産業において次世代のイノベーションを担う人材を育成するとともに、新たな研究シーズを発掘するため、若手研究者を対象とした研究委託事業を当センターで新たに開始することにした。本事業の募集対象は、エネルギー・環境分野における先駆的、創造的な基礎研究とし、石油（合成樹脂を含む石油資源）および水素・合成燃料等の新エネルギーの製造・利用（再利用を含む）、炭素資源循環における低炭素・脱炭素に有効な研究テーマや、これら製造プラントにおける安全・効率化に向けたデジタル、AIなどの研究としている。対象者は、国内に研究拠点を持つ大学、高等専門学校または

1. はじめに

2. 研究概要等（応募受付順）

2-1. 1DCAE とインバリエント分析を用いた低圧水素パイプラインの漏洩検知

横浜国立大学 先端科学高等研究院
特任教員（助教） 中山 穰

2-2. 膜 - 光電極接合体を用いた SPE 光電解による CO₂ の資源化

京都大学大学院 工学研究科
特定講師 井口 翔之

2-3. RuO₂-MnO₂ 複合酸化物を用いた高耐久 OER 触媒の開発

東京都立大学大学院 都市環境科学研究科
助教 別府 孝介

2-4. Cu プラズモニック光触媒を用いた廃棄バイオマスからの水素製造

近畿大学 理工学部
講師 田中 淳皓

公的研究機関に所属する満 40 歳未満の研究者等とし、1 件当たり、年間 50～100 万円、事業期間最長 3 年で毎年継続審査を実施する。また、本事業の研究開発に当たって、委託事業を実施する研究者が、研究上必要となる試料、データおよび情報の提供などを希望する場合、石油業界等から支援等を実施する。

募集のプロセスについて、当センター及び石油学会のホームページ上に掲載するとともに、業界紙でのリリース、大学・高専等への産学連携担当への周知など、広く実施した結果、多数の応募があった。当センターおよび外部有識者による厳正な審査を行い、以下の 4 件を採択した。

表 1 採択された提案テーマ及び採択者（応募受付順, 敬称略）

No.	提案テーマ	所属	職位	氏名
1	1DCAEとインバリエント分析を用いた低圧水素パイプラインの漏洩検知	横浜国立大学 先端科学高等研究院	特任教員 (助教)	中山 穰
2	膜-光電極接合体を用いたSPE光電解によるCO ₂ の資源化	京都大学大学院 工学研究科	特定講師	井口 翔之
3	RuO ₂ -MnO ₂ 複合酸化物を用いた高耐久OER触媒の開発	東京都立大学大学院 都市環境科学研究科	助教	別府 孝介
4	Cuプラズモニック光触媒を用いた廃棄バイオマスからの水素製造	近畿大学 理工学部	講師	田中 淳皓

各研究の詳細は次章に示すが、概要は次の通りである。

No.1 の研究は、「水素輸送の安全性に関する研究」で、低圧水素パイプラインの漏洩を容易に検知する手法の開発を行う。

No. 2 の研究は、「CO₂の再資源化に関する研究」で、太陽光や電気を利用し CO₂還元で有用化合物（合成燃料用 CO）に変換する膜 - 光電極接合体の開発を行う。この還元は、CO₂だけではなく、他の物質還元にも適用可とされる。

No.3,4 の研究は、「グリーン水素製造に関わる研究」で、No3 は、高効率な水電解反応システム構築のために水素生成反応に比べ開発が困難な酸素生成反応の活性と耐久性を両立した触媒開発を行う。No4 は、可視光応答性光触媒材料の開発を行い、アンモニア分解などの適用を通じて廃棄バイオマスからの水素製造を検討する。

また、当事業には採択されなかった提案の中には、当センターが実施している研究テーマに密接に関連しかつ魅力的な応募テーマも多く、採択枠とは別に他事業による委託研究あるいは共同研究として 2 件を採択した。

なお、研究成果については、JPEC フォーラムなどの機会を通じて、適時、報告していく予定である。

2. 研究概要等

2-1. 1DCAE とインバリエント分析を用いた低圧水素パイプラインの漏洩検知

横浜国立大学 先端科学高等研究院 特任教員（助教） 中山 穰

(1) 目的

本研究の目的は、1DCAE とインバリエント分析を用いた低圧水素パイプラインの漏洩検知手法を開発である。

カーボンニュートラルの達成に向けて、水素の効果的・効率的な活用は不可欠であり、その活用手法の1つとして低圧水素パイプライン（図 2-1-1）が有効である。低圧水素パイプラインは、設定圧力を 1.0MPa 未満とし、未着臭の水素を燃料電池装置へ供給することにより、高圧ガス保安法の適用を受けず、また燃料電池装置に脱臭機器が不要となるため、その開発と普及が期待される。



図 2-1-1 電柱に敷設した水素パイプライン(福島県浪江町にて実証実験中;研究者撮影)

パイプラインの安全性は極めて重要な課題であり、特に水素が漏洩した際の迅速に検知することが必要となる。パイプラインは、圧力データの変動を監視することにより、継ぎ手等からの水素漏洩を検知することが望まれているが、次の 2 つの課題を有しているため現状ではその達成が困難となっている。1 つ目は、開発段階であるため水素パイプラインの稼働実績が乏しく、化学プラントのように膨大なデータが蓄積されていない点である。2 つ目は「水素供給先の複数燃料電池装置の ON/OFF による圧力変化」と「水素漏洩による圧力変化」が類似挙動となり、異常な圧力挙動が時系列データに埋もれてしまい、漏洩検知が容易ではない点である。本研究は、これら 2 つの課題を 1DCAE¹とインバリエント

¹ 1DCAE : 物理モデリングにより対象システムをモデル化し、温度や圧力等の物理現象をシミュレーションする技術

分析²を組み合わせることで解決し、低圧水素パイプラインの水素漏洩を容易に検知する技術を開発する。

(2) 内容

本研究の全体像を図 2-1-2 に示す。本研究の目的を達成するため、下記の 4 つの手順で研究を進め、1DCAE シミュレーションデータと実測データを用いたインバリエント分析により、低圧水素パイプラインの水素漏洩を容易に検知する技術を開発する。

- ① 1DCAE を用いた低圧水素パイプラインモデルの高度化: 複数の燃料電池が ON/OFF 時の圧力変動をシミュレーション可能な 1DCAE 物理モデルを構築する。
- ② 実観測データを用いたインバリエント分析による漏洩検知の試行: 水素パイプラインの実測圧力データを活用したインバリエント分析を実施し、水素漏洩検知を試行する。
- ③ 1DCAE データと実観測データを用いたインバリエント分析による漏洩検知: 水素貯蔵タンク、パイプライン、複数の燃料電池から構成される水素パイプラインモデルを作成し、初期圧力や配管径、圧力損失係数を考慮したモデルを構築することで、複数燃料電池の ON/OFF 時のパイプライン内水素圧力を予測可能とする。
- ④ 実証実験設備を活用した実データと予測データの比較による本手法の妥当性検証: インバリエント分析結果による予測データと実測データを比較し、提案手法の妥当性を検証する。

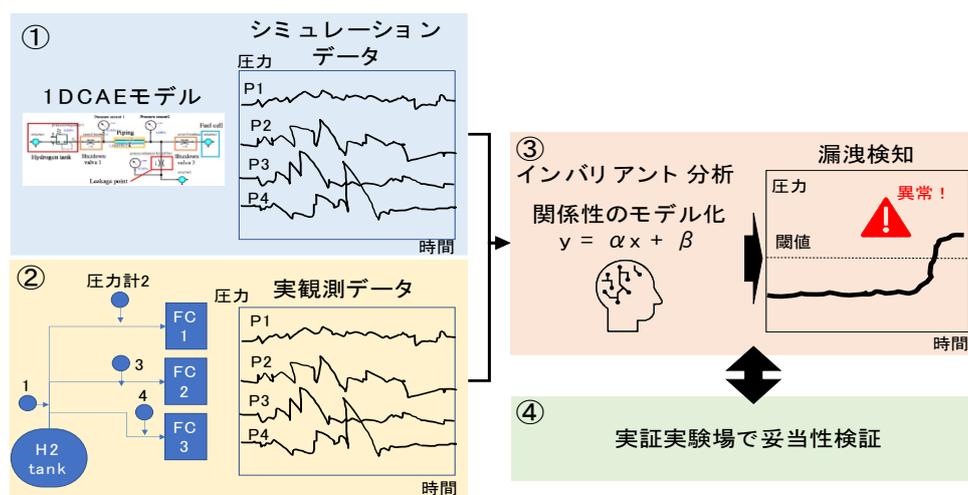


図 2-1-2 研究全体像:実データと 1DCAE シミュレーションデータを統合した漏洩検知

(3) 期待される効果

実データが膨大にある化学プラントに対するインバリエント分析の有効性は示されている一方で、先進システムに着目し、1DCAE を用いた生成データと実観測データを組み合わせたインバリエント分析手法は十分に検討されていない。本研究の達成により、実データが蓄積されていない他の先進システムの異常を早期に検知することが可能となり、システム異常や事故の削減に大きく貢献することが期待される。

² インバリエント分析: 大量のセンサデータから「いつもの状態」を自動学習/監視し、リアルタイムのセンサデータとの比較により、「いつもとは異なる状態」を検知し、異常の早期発見を可能にする技術

2-2. 膜 - 光電極接合体を用いた SPE 光電解による CO₂ の資源化

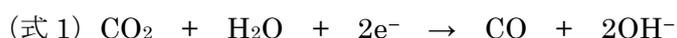
京都大学大学院 工学研究科 特定講師 井口 翔之

(1) 目的

カーボンニュートラルの実現に向けて、排出された CO₂ を再資源化する技術の革新的な発展が必要である。電解質溶液の代わりに固体高分子電解質 (SPE) 膜を用いる SPE 電解は、電解質溶液に生じるイオン移動抵抗が無いことから投入電力を効率よく反応に利用できる。そこで、SPE 電解と光カソードの融合を実現し、再生可能エネルギーに立脚した CO₂ 還元を達成することを目標としている。本研究では、アニオン移動型 SPE 膜・アノード・光カソードが一体となった「膜 - 光電極接合体 (以下、**Membrane Photoelectrode Assembly (MPeA)**)」を開発する。

(2) 内容

SPE 電解と光カソードを融合した「SPE 光電解」は、光エネルギーと電気エネルギーの両方を余すことなく利用することができる。夜間および非晴天時 (暗条件) は電気エネルギーのみを使用して CO₂ 電解を進行させ (シングルモード)、太陽光が照射されている間 (明条件) は太陽光と電気エネルギーの両方を使用して CO₂ 光電解を進行させる (デュアルモード)。デュアルモードでは、太陽光照射で誘起される光触媒反応により電気エネルギーの使用量を大幅に低減でき、電力需要のピークカットにも貢献できる。本研究では、アニオン移動型 SPE 膜を使用して、図 2-2-1 のような光電解系を構築する。光カソードに太陽光が照射されると、価電子帯から伝導帯に電子が励起し、励起電子により CO₂ が還元される (式 1)。



生じた水酸化物イオン (OH⁻) は SPE 膜を移動してアノードで O₂ に酸化され、電子は外部回路をアノードから光カソードへ移動する。太陽光非照射時 (暗条件) と太陽光照射時 (明条件) の両方で、それぞれ電気化学反応と光電気化学反応を進行させることが可能なカソード材料が必要である。

ア) 光カソードを開発と評価

化合物太陽電池で使用されるセレン化銅インジウムガリウム (CIGS) や類縁化合物等の p 型材料をベースとし、①表面修飾による CO₂ 吸着能の向上、②水酸化物イオン伝導性の付与により、アニオン移動型 SPE 光電解による CO₂ 還元に適した光カソードを開発する。既報に従って合成した p 型材料の表面に塩基性材料 (金属水酸化物やランタノイド酸化物) を修飾し、CO₂ 吸着サイトを設計する。CO₂ 還元反応を選択的に進行させるためには、CO₂ 分子が不安定化し反応しやすい状態となる吸着サイトの設計が重要である。さらに、アニオン交換ポリマーとの複合化により水酸化物イオンの伝導性を付与し、光カソードで生じた OH⁻ が速やかにアニオン移動型 SPE 膜に移動できるようにする。

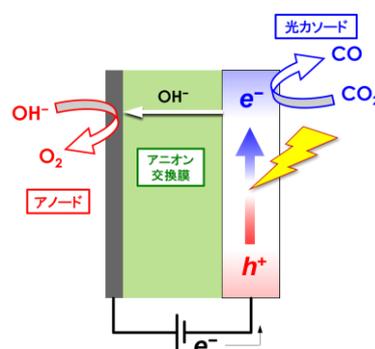


図 2-2-1 本研究で開発する「膜-光電極接合体 (MPeA)」のイメージ図

光カソードの性能は、①CO₂吸着量、②光応答性の二点により評価する。CO₂吸着量の評価は、室温におけるCO₂吸着等温線の作成と、Temperature Programmed Desorption (TPD)による吸着量測定により行う。光応答性は、典型的な3極式電気化学セルを組み、カソード電位を掃引しながら太陽光を照射し、光電流の大きさを評価する。

次に、同じく典型的な3極式電気化学セルを組み、光カソードのCO₂還元活性を評価する。透明導電性基板の上に固定した光カソード材料にCO₂ガスを供給し、ポテンショスタットによりカソード電位を制御する。暗条件（電気のみ）と明条件（光+電気）の両方で活性評価を実施し、水酸化物イオンの伝導性付与やCO₂吸着サイトの設計、光応答性の評価結果と、CO₂還元活性との相関を見出す。

イ) SPE 光電解系の構築と CO₂ 還元

アニオン移動型 SPE 光電解を行うためのセルを設計する。通常の SPE 電解とは異なり、光照射が可能となるように、光カソード材料を固定する基板や集電体の配置など特有な設計が必要である。また、基質であるCO₂ガスの供給方法や、還元反応で生成する生成物（主に気相生成物）をガスクロマトグラフィーで定量分析する仕組みを確立する。CO₂還元活性は、「電流密度の大きさ」「カソード過電圧の小ささ」「CO₂還元ファラデー効率の高さ」を評価する。つまり、大きな電流密度が得られていてもCO₂還元が選択的に進行しなくては意味がなく、逆にCO₂還元が選択的に進行していても、電流密度が小さい、もしくは、大きい過電圧が必要となる場合は低評価となる。

(3) 期待される効果

SPE 光電解は、夜間は電気エネルギーのみを使用してCO₂電解を進行させ、昼間は太陽光と電気エネルギーの両方を使用してCO₂光電解を進行させる。再生可能エネルギーの有効利用とCO₂排出量低減を同時に達成できる技術である（図2-2-2）。また、太陽光照射時には、光触媒反応が電解反応をアシストして電気エネルギーの使用量を大幅に低減することが可能である。「SPE 光電解」は、CO₂還元だけでなく、他の様々な物質変換反応に適用可能であり、従前の熱消費に依存した工業プロセスから脱却するための「革新的なものづくり技術」になり得ると考えている。本研究が、多くの「ものづくり」にSPE光電解が活用されるきっかけとなることを期待している。

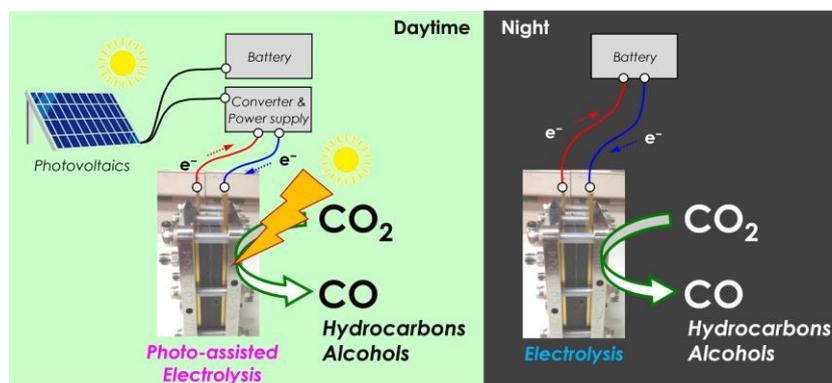


図 2-2-2 太陽光照射時（図中：Daytime）と非照射時（図中：Night）

2-3. RuO₂-MnO₂ 複合酸化物を用いた高耐久 OER 触媒の開発

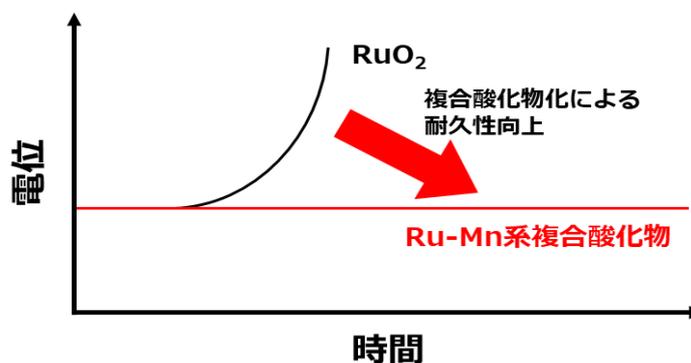
東京都立大学大学院 都市環境科学研究科 助教 別府 孝介

(1) 背景・目的

カーボンニュートラル社会実現に向けて、再生可能エネルギーを有効利用するための資源化技術の一つとして水電解が着目されている。水電解反応はカソード側の水素生成反応 (HER) とアノード側の酸素生成反応 (OER) に分けられるが、OER は HER に比べ反応が進みにくく、OER 活性の向上が高効率な水電解反応システム構築の鍵となっている。また、水電解にはアルカリ水電解 (AWE) やプロトン交換膜型水電解 (PEMWE) 等の複数のタイプがあることが知られている。その中でも、PEMWE は高効率な水素製造が可能であることから注目が集められている水電解システムである³。PEMWE では反応は酸性条件下で進行するため、電極触媒には酸性条件への耐久性を保持していることが必須の条件となる。現在、PEMWE の OER において IrO₂ や RuO₂ 系の酸化物が高い活性を示すことが報告されている。しかし、Ir は耐久性があるもののコストが高く、一方で RuO₂ は高い OER 活性を有するものの OER 条件下で容易に溶出してしまうという問題があるのが現状である。そのため、代替材料の開発や活性金属種の溶出防止の取り組みが盛んに行われている。

一般的に 3d 遷移金属酸化物をアノードとして用いると PEMWE の反応条件下では容易に溶出してしまう。しかし、近年 Mn 酸化物の一つである γ -MnO₂ が PEMWE の反応条件下でも安定な OER 活性を示すことが報告された⁴。さらに、OER 活性は高いが耐久性が低い Co 系酸化物と Mn 系酸化物の複合酸化物である Co₂MnO₄ 触媒が OER に高い活性と耐久性を示すことも見出された⁵。この報告ではスピネル型構造を有する Co₃O₄ の結晶構造中に Mn 種を固溶させることで高い OER 活性と安定性を発現させている。

上記の研究背景のもと、Mn 酸化物を用いて Co 系よりも高い活性を示す RuO₂ 系との複合酸化物化を達成し、電極化することができれば、高い活性を示しつつ、耐久性も保有する触媒系の開発が可能となることが考えられる (図 2-3-1)。そこで本委託事業では様々な RuO₂-MnO₂ 複合酸化物を用いた高耐久 OER 触媒の創生を目指す。



(2) 内容

本委託事業では、目的を達成するために、まず、様々な化合物合成技術を駆使して RuO₂-MnO₂ 系複合酸化物の合成を行う。Ru-Mn 系複合酸化物合成の報告は少ないものの、水熱条件下でルチル型構造を有する β -MnO₂ と RuO₂ の固溶体である (Ru, Mn)O₂ の合成

図 2-3-1 定電流電解における耐久性評価の模式図
低電位を長時間維持できるほど耐久性が高い触媒であることを示す

が達成されたとの報告もあるので少なくとも固溶体化は可能であると考えている⁶。作製した触媒材料について詳細なキャラクタリゼーションを行うことにより材料の物理的、化学的特性を明らかとする。その後、触媒材料を電極上に取り付け、**RuO₂-MnO₂** 系酸化物電極を作製する。図 2-3-2 に示すような三電極式セルを構築し、酸性条件下にて OER 活性評価を行う。高活性な触媒については定電流電解による耐久性評価も行う予定としている。OER 活性評価前後の触媒の状態の比較、ならびに

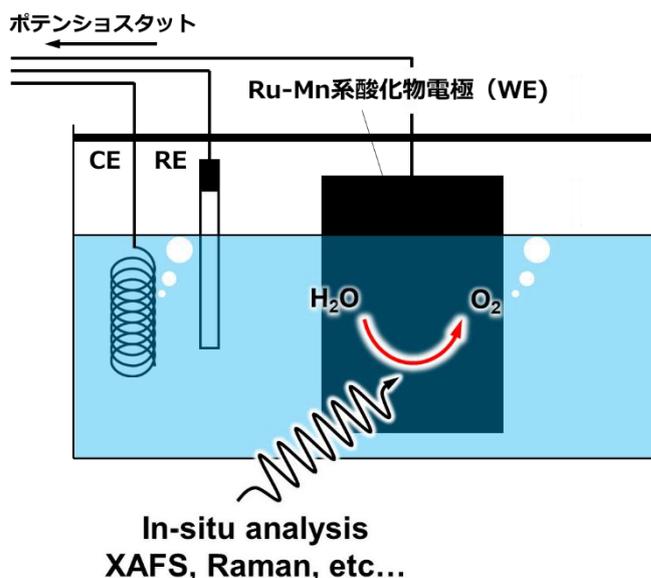


図 2-3-2 in-situ OER 測定の模式図

CE, RE, WE はそれぞれ対極, 参照極, 作用極を示す

反応時の触媒の溶出量を調べることで耐久性の高い触媒に必要な因子の解明を行う。さらに、in-situ XAFS や Raman 測定といった「その場観察」測定を行うことで OER 反応中の触媒の状態や OER の活性種の動的挙動を明らかとする (図 2-3-2)。耐久性の高い触媒と低い触媒の反応中の状態を比較検討することで、耐久性および活性に直接作用する因子について解明を行う予定である。以上の検討を進めることで、**RuO₂-MnO₂** 複合酸化物を用いた高耐久 OER 触媒の開発を目指す。

(3) 期待される成果

本委託事業の遂行により RuO₂ の Mn 系酸化物との固溶体化が OER 活性ならびに OER 中の耐久性に与える影響に関する知見を得ることができる。どのような結晶構造、局所構造を有する触媒が高活性・耐久性を示すのかの具体的な情報を与えることができ、新規高性能触媒の設計指針を得ることができると期待している。また、「その場観察」測定により本触媒群を用いた OER の反応メカニズムを解明できると考えている。反応のメカニズムを明らかにすることは、反応の最適化や狙った物質設計に直結し、無機化学者のみならず広く大きなインパクトを与えることができると考えている。上記の学術的意義に加えて、現在の大きな課題の一つである再生可能エネルギーの有効利用に関して一つの選択肢を与えるものでもあることから、環境負荷低減の視点から考えても非常に意義深い研究であると考えている。

参考文献

- ³ S. S. Kumar, et al., *Mater. Sci. Energy Technol.*, 2, 442, (2019).
- ⁴ A. Li, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 5054, (2019).
- ⁵ A. Li, et al., *Nat. Catal.*, 5, 109, (2022).
- ⁶ L. K. Mcleod, et al., *Dalton Trans.*, 49, 2661, (2020).

2-4. Cu プラズモニック光触媒を用いた廃棄バイオマスからの水素製造

近畿大学 理工学部 講師 田中 淳皓

(1) 目的

光触媒の研究分野では、新規可視光応答性光触媒材料の開発は太陽光の有効利用の観点から、積極的に研究されている。可視光吸収部位に求められる物性として、1) 幅広く、長波長領域に吸収を示すこと、2) 周辺環境に対し、安定であることの2点が考えられる。様々な可視光応答化の方法が開発される中で酸化チタン (TiO_2) に可視光吸収部位を付与する方法がある (図 2-4-1)。最近、新たな可視光吸収部位として、金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴 (SPR : Surface Plasmon Resonance) を用いた光触媒 (プラズモニック光触媒) が報告されている。SPR 吸収を利用する光触媒の利点として、長波長光の可視光を利用できることである。本研究で着目する光触媒反応として、水の分解反応 ($\Delta G = 237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) に比べ、熱力学的に格段に有利な、(ア) アンモニアの分解 ($2/3\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + 1/3\text{N}_2$, $\Delta G = 11.1 \text{ kJ mol}^{-1}$)、(イ) グリセリンの分解 ($1/7\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3/7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 3/7\text{CO}_2$, $\Delta G = 21.3 \text{ kJ mol}^{-1}$)、(ウ) 1-プロパノールの脱水素 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, $\Delta G = -114 \text{ kJ mol}^{-1}$) などを順に検討する。

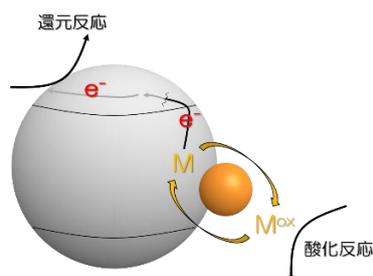


図 2-4-1 表面修飾型可視光応答光触媒

(2) 内容

① Cu プラズモニック光触媒

可視光領域に SPR を示す金属ナノ粒子には、金 (Au)、銀 (Ag)、銅 (Cu) が知られている (図 2-4-2)。これらの金属ナノ粒子が示す色は一般的に知られている色とは異なり、可視域に吸収を示す。また、これらの元素は 0 価 (金属状態) をとりやすく、周辺環境に安定であることが期待できる。SPR を利用する光触媒反応はまだ機構解明が進んでおらず、未開拓の分野である。しかし、Au プラズモニック光触媒の高活性化および機能化の指針 (粒径の増大による SPR 強度の上昇、異種金属の導入による様々な化学反応への適応) を立て、実証しているのは、おおむね当該研究者のグループに限られる。SPR を利用する光触媒反応の報告例は近年増えつつあるが、その大部分は安定駆動が保証されている Au 粒子を用いたものである。本研究では、SPR により誘起される光触媒材料の多様化 (銅 (Cu) プラズモニック光触媒の安定駆動) による新たな機能、活性の創出をめざしている。また、当該研究者らはこれまでに Au プラズモニック光触媒の機能化を行う際に、様々な種類の調製法を駆使し、異種元素導入を開発しており、異種元素による安定性の付与が研究構想として芽生えた。



図 2-4-2 可視光域に吸収を示す表面プラズモン共鳴

Cu 粒子の光学特性は Au 粒子よりも長波長領域に SPR 吸収を示すことから、太陽光の可視光域を効率よく利用するためには、非常に魅力的である。Cu 粒子の SPR による吸収は金属特有であり、酸化物では示さない。しかし、金属 Cu は大気下に暴露すると速やかに酸化物となり、鮮やかな SPR 吸収がなくなる。そこで本研究では、金属 Cu 上に酸化物シェルを導入し、酸素と金属 Cu が接触することのないように設計することで Cu プラズモニック光触媒の安定駆動をめざす。さらに、目的に示した水素生成反応（ア〜ウ）を順に実施する。水素生成反応が順調に実施できる場合は水素フリー条件における水素化反応を実施する。

② Cu プラズモニック光触媒による水素生成反応

SPR を利用する光触媒反応の報告例は近年増えつつあるが、その大部分が Au 粒子を用いた光触媒材料である。その一因として、Au 粒子が Ag や Cu 粒子に比べ、利用環境（水、酸素など）に安定であることが挙げられる。申請者は Au コア-Ag および Cu シェル粒子を作製することで Ag や Cu の安定に駆動できるようになった。しかし、Ag 粒子および Cu 粒子単独の材料は安定に駆動できなかった。本研究では、プラズモニック光触媒における可視光吸収部位としての Cu 粒子の安定駆動のための方法論の探索を目的とする。これが達成されれば、Cu が Au よりも安価であるという元素戦略的な課題の解決および可視光吸収効率の高さや光応答波長の長波長化の効果が期待できる。

(3) 期待される成果

本研究で目指す光触媒反応系は、太陽光エネルギー変換による水素生成だけでなく、バイオマス廃棄物の処理・無害化や有用生成物の産生なども組み込んでおり、現代が抱える多くの課題を一度に解決できる可能性と発展性を秘めている。また、本研究で光吸収部位として着目する Cu はマイルドな水素化能を有しており、難易度の高い部分水素化にも利用できる。したがって水素生成だけでなく、光触媒的に生成した水素種を用いた物質変換反応にも展開でき、様々な反応への応用が期待できる。

(問い合わせ先)

一般財団法人石油エネルギー技術センター 技術企画部 jrepo-2@pecj.or.jp

