2.2.3 CO_2利用

（1）研究開発領域の定義

二酸化炭素（CO_2）を回収し有効利用する方法はCCU（Carbon dioxide Capture and Utilization）と呼ばれる。排ガスや大気から回収したCO_2をグリーン水素（H_2）または再生可能電力を用いてメタン、液体系燃料、化学品を製造する技術が中心である。産油国ではCCUは石油増進回収（Enhanced Oil Recovery：EOR）を意味することも多いが、日本、EUでは幅広いCO_2有効利用全般を指す。

CO_2の回収プロセスはCCU、CCS（Carbon Capture and Storage）共通のプロセスであり主に「2.1.9 CO_2回収・貯留（CCS）」領域で扱う。 CCUにおいては、CO_2の還元エネルギーとして主にH_2が用いられるが、その製造技術については「2.2.2 水素・アンモニア」領域で述べる。

（2）キーワード

CCU、CO_2還元、グリーンH_2、逆シフト反応、メタネーション、Fischer-Tropsch合成（FT合成）、メタノール合成、CO_2の電気化学的還元（CO_2RR）、CO_2の光触媒還元（人工光合成）、酵素的変換、燃料合成、化成品合成、e-gas(e-methane)、e-Fuel、SAF(Sustainable Aviation Fuel)

（3）研究開発領域の概要

[本領域の意義]

CCUは温室効果ガスであるCO_2の排出削減に貢献する技術である。炭素原子は有機物を構成する不可欠の元素であり、CO_2を炭素源として利用することで炭素の循環を図りつつ、化石資源に頼ること無く燃料や化学品として必要な炭化水素を確保することが可能となる。すなわちカーボンニュートラル実現への貢献と有用化学物質の安定的な確保の観点から重要となる技術である。 CCUは、主にCO_2回収とCO_2変換（還元）の2つの技術要素からなる。還元のエネルギーは再エネ（風力・太陽光発電）あるいはそこから作られるグリーンH_2を用いる。このため再エネ電力価格の低い地域やCO_2排出源（火力発電所、各種プラント）においてCCUのパイロットプラントの建設が進められている。 CCUにより製造されたメタンや液体系炭化水素燃料をそれぞれe-gas（e-methane）、e-fuelなどと称して、熱用途や自動車・航空燃料用途への展開が期待されている。より効率的なCO_2変換を目指して、電解還元、半導体や金属錯体を用いた光触媒（人工光合成）、それに酵素を組み合わせた系など、再エネを直接の駆動力としたメタン・メタノール・ギ酸・一酸化炭素（CO）等の燃料・化成品及びその中間体合成が検討されている。これらの前提として、CO_2回収のコスト、CO_2変換における外部H_2の有無とその際のプロセスコスト、生成物価格を全体のフィージビリティとして考慮する必要がある。

[研究開発の動向]

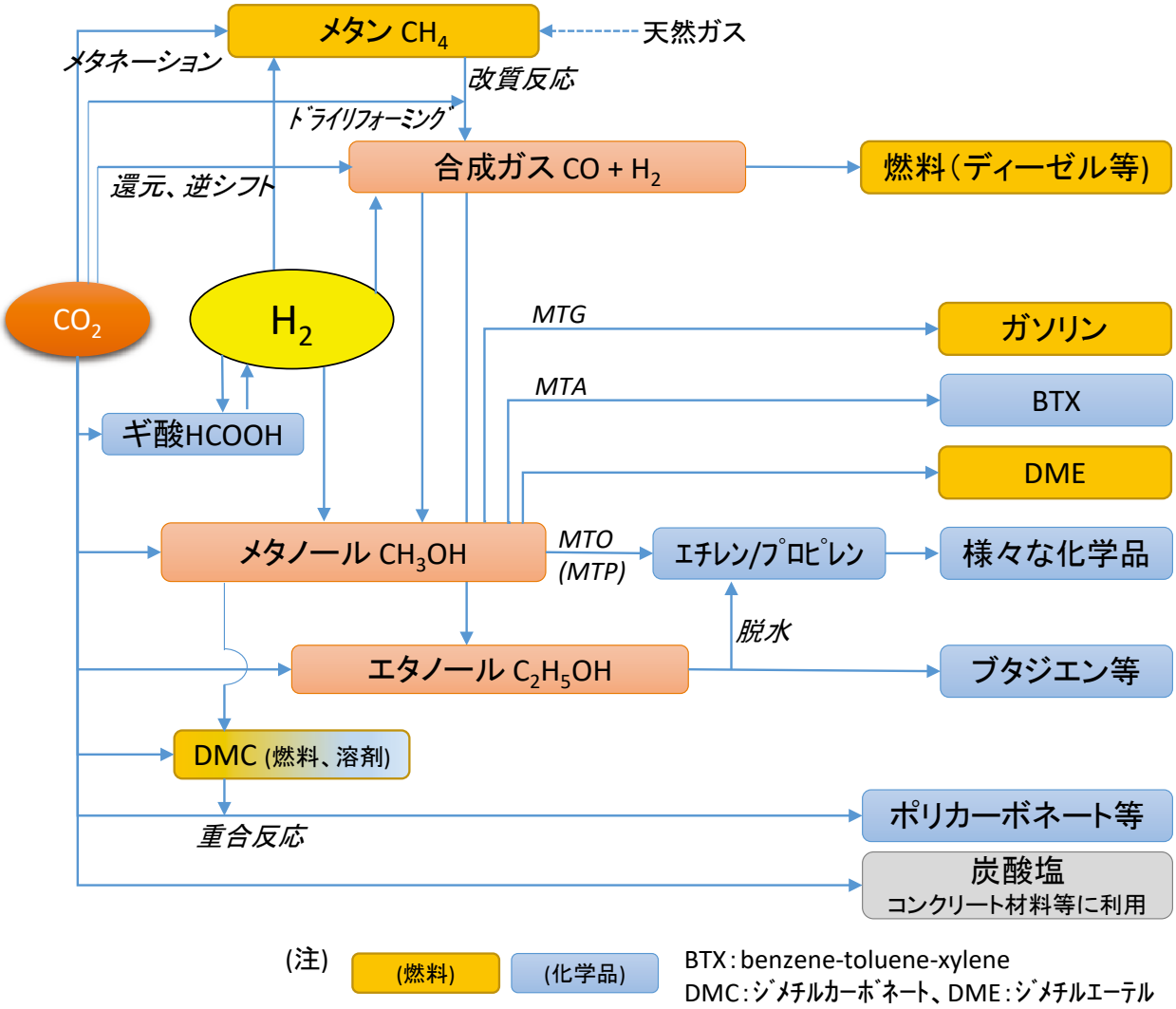
<u>CO_2回収技術</u>

- 従来から知られているCO_2回収手法としては、アルカノールアミンを用いる方法（化学法）、セレクソールなどのグリコール系を用いる方法（物理法）があり、これらはいずれも1 tのCO_2回収のコストが1500円から3000円程度と言われている。これらの他に、アミンを吸着させた固体吸収材などの開発が進められている。（※「CO_2回収・貯留」領域を参照）
- 海外を中心に空気中のCO_2を回収するDAC（Direct Air Capture）の実証が行われているが、いずれも現時点では1 tのCO_2回収のコストが3万円を上回るとされており、実用化にはまだ時間を要すると考えられる。

固体触媒によるCO_2転換技術

- 一つの炭素から有機物を合成する反応はC1ケミストリーと呼ばれる。代表的なCO_2を原料とする反応のフローと生成物を図表2.2.3-1に示す[1)]。 COとH_2からなる合成ガスからのメタノール合成、Fischer-Tropsch（FT）合成はすでにカタール国などで大規模に商業化されている。 COに代わりCO_2を出発原料とする反応の難しさは、CO_2の反応活性が低いことに加え、反応の素過程で余分に水が副生し、吸熱反応の平衡制約によって低温では生成物側が不利になり、また高温では触媒の失活が起こりやすいことである。そのためCO_2直接反応のための触媒並びにプロセス開発が精力的に行われている。直接反応を避けて、CO_2をCOに変換する反応（逆水性ガスシフト（RWGS）反応）を行えば、プロセスは増えるものの従来技術が活用できる。 CO_2とH_2からメタンを合成するメタネーションは、サバティエ反応、電力由来H_2を用いる場合PTG（Power to Gas）とも呼ばれる。いずれの反応においても安定分子であるCO_2から酸素を取り除くために還元剤としてH_2を必要とし、その調達方法にも留意する必要がある。
- FT合成：合成ガス（CO/H_2）から長鎖の炭化水素を得るFT合成用触媒は主にFe系とCo系に分けられる。 Fe系触媒では得られる炭素鎖は比較的短くガソリンの留分に適している。 Co系触媒は炭素鎖の成長が進みやすく灯軽油・ジェット燃料の留分に適している。今後モビリティーの電化が進むとしても大型の航空機は引き続き高密度の液体燃料を必要とすると考えられるため、Co系の触媒によるジェット燃料合成（※持続可能な航空燃料（Sustainable Aviation Fuel：SAF）のAnnex1に相当する）に関心が持たれる。原料をCO_2/H_2とした場合、Fe系触媒ではCO/H_2と同様の生成物分布が得られるが収率が低下し、Co系触媒ではメタンが主生成物となり鎖長の長い炭化水素は得られない。 Fe系触媒は逆水性ガスシフト反応活性を持つため部分的にCO_2が反応性の高いCOに変換されるのに対し、Co触媒は逆水性ガスシフト反応活性を持たないためである。現状では、FT合成の前段に逆水性ガスシフト反応の工程を必要とする。
- メタノール合成：合成ガス（CO/H_2）からのメタノール合成ではCuZn触媒が工業的に用いられている。この触媒はCO_2の反応にも適用可能であるが発熱反応であるため高温では平衡収率が低い（500 K、1気圧において収率3%程度）。そのため平衡有利なより低温で機能する高性能な触媒の開発や、プロセス・反応工学的観点からは副生する水を除去するため、膜分離型の反応器、内部凝縮型の反応器[2)]などが検討されている。
- 変換反応：FT油はゼオライト系の触媒により水素化、異性化、分解などの反応を経て、ナフサ、灯油、軽油など製品目的に応じてアップグレードされる。メタノールはゼオライト系の触媒によりオレフィン（Methanol to Olefin：MTO）、芳香族（Methanol to Aromatic：MTA）、ガソリン留分（Methanol to Gasoline：MTG）などに変換できる。中心的な役割を担うのがゼオライト系の触媒であり、細孔構造、酸性度の制御が重要となっている。 CO_2からの合成反応と、これら変換反応を一段で行うための複合触媒の開発も行われている。中国のグループが過去の研究の経緯を総説にまとめつつ、金属酸化物とゼオライトの複合触媒の開発を精力的に行っている[3)]。
- ドライリフォーミング：メタンとCO_2から各種合成反応に有用な合成ガスが得られる（$CH_4+CO_2 \rightarrow 2CO+2H_2$）。メタンは天然ガス、シェールガス、バイオメタンなどが活用できる。メタンの水蒸気改質と比べ反応中に触媒失活につながる炭素が析出しやすい課題の対策として合金系触媒が検討されている[4)]。
- 高級アルコール：CO_2の水素化による長鎖アルコール生成の進展は総説にまとめられている[5)]。最も有効な触媒は1996年にArakawaらが開発したRhLiFe系触媒の類似系で、メカニズムの解明が進められている。 Rh系触媒における助触媒（アルカリ、Fe）はRhの*d*-bandをシフトさせCH_3、H種を安定化することで、CH_4生成を抑制し、CH_3種へのCO挿入を促進する。改良が行われているが、反応活性はまだ低いのが現状である。
- 近年、欧米を中心に、数多くの研究開発や実証プロジェクトが立ち上がっている。これらのプロジェクトの主体は、欧州の石油会社や自動車会社に加え、水電解やCO_2回収の技術を有するスタートアップやそ

れらのコンソーシアムが多い。実証フィールドとしては、製油所や、安価なH_2調達が見込まれる地域であることが特長である。欧州のプロジェクトについては、政府からの支援を受けて研究開発・実証を行っている場合がほとんどである。



図表 2.2.3-1　代表的なCO_2を原料とする反応のフローと生成物[1)]

（経済産業省資料「カーボンリサイクル技術ロードマップ」（令和３年７月改訂）をもとにCRDS作成）

CO_2RR

・CO_2の還元のエネルギーに再エネ等の電力を直接利用できればH_2製造の負荷を減らせる。CO_2RRに関しては、ギ酸合成、CO合成が中心となっている。ギ酸は化学品として有用であるとともに、分解によりH_2を取り出すことができH_2キャリアの側面も持っている。COはFT反応等の炭化水素合成の原料になる。電解によりCOを得る方法としては、固体高分子形のセルによるCO_2還元や、固体酸化物形燃料電池と同様の構造をもつ電解装置（Solid Oxide Electrolysis Cell：SOEC）でCO_2とH_2Oを共電解し、合成ガス（$CO+H_2$）を一度に得る方法が開発されている。電解装置を扱う米国Dioxide Materials社の論文では動向を以下のように紹介している[6)]。CO_2電解によるCO製造用のパイロット装置が複数の企業でテストされている。ギ酸製造装置は、2022年にはパイロット・スケールに到達する。エタノール・エチレンは研究段階であるが、複数の研究者が高い変換効率（ファラデー効率80%以上、電流密度0.2 A

以上）を再現性よく報告している。
・電気化学法と膜分離を組み合わせた反応器の研究も少数だがあり、CO_2RRとエタン脱水素（酸化反応）の2つの触媒反応をプロトン伝導電解質膜を介して互いに反対の電極で行った例がある[7]。
・尿素やメチルアミンをN_2、CO_2、H_2Oから電気化学的に直接合成する例が報告され、効率はまだ低いがCO_2から常温常圧で高付加価値な化学品を合成するトレンドが見られる[8]。

人工光合成（光触媒）

・人工光合成は、吸エルゴン反応（ギブスエネルギー変化が正の不利な反応）を太陽の光エネルギーを駆動力にして行い、新たに化学物質を得る方法である。CO_2還元については、半導体光触媒、金属錯体触媒、生体触媒、それらを融合したハイブリッド光触媒の研究が活発に行われている。
・半導体光触媒によるCO_2還元は、1979年の本多、藤嶋らの報告に端を発するがメカニズムは不明であった[9]。その後、Agを助触媒とした$ALa_4Ti_4O_{15}$（A = Ca, Sr, and Ba）によるCO_2光触媒還元反応の報告があり、還元物（CO、H_2）と酸素が量論比に近い値で生成し、水によるCO_2の光触媒還元が進行することが明確に示された[10]。それ以来、多様な無機半導体（金属酸化物、硫化物）に加えカーボンナイトライドなどの有機半導体、金属有機構造体（metal-organic framework：MOF）や共有結合性有機構造体（COF）を光触媒として用いたCO_2還元反応に関する研究が活発に行われている。
・金属錯体を光触媒として、確実にCO_2が還元されることが示された反応は、*fac*-［Re（bpy）$(CO)_3$X］（X = Cl, Br）による系が初めてである[11]。この光触媒反応では、COが選択的に生成し、その反応量子収率は14%と当時では驚異的に高い効率であった。その後、反応機構の研究が進み、金属錯体を用いた光触媒系の設計指針が提示されている。即ち、高効率なCO_2還元を達成するためには、（1）光を吸収して1電子移動を駆動する光増感剤と（2）光増感剤より電子を受け取りCO_2を多電子還元して安定な生成物を与える触媒が協奏的に機能する必要がある。この設計指針に従った系が多く開発され、最高の量子収率は82%に達している[12]。ただしこの系では水を還元剤として用いることが出来ず、別途犠牲剤を必要とする。そこで、以下に述べる金属錯体－半導体ハイブリッド光触媒の開発が行われるようになった。
・これまでに報告された金属錯体－半導体ハイブリッド光触媒は大きく分けて2種に分類できる。金属錯体を触媒としてのみ使うか、光増感剤もしくは触媒の機能を持った2種の金属錯体を合わせ用いるかである。前者に関しては、Ru錯体触媒をp型半導体であるN-doped Ta_2O_5に固定した光触媒が最初に報告された[13]。この系では、光励起された半導体から錯体触媒への電子移動によりCO_2還元が進行する。後者としては、Ru-Re超分子光触媒を半導体TaONに固定した光触媒が初めての例であり、半導体と光増感錯体部が順次的に光を吸収することで半導体から超分子光触媒への電子移動が進行するZ-スキームと呼ばれる機構をへてCO_2還元が進行する[14]。これらのハイブリッド光触媒の技術だけでは、依然として水を還元剤として用いる事が難しい。そこで、この作動原理を光電気化学セルへと展開した研究が活発に行われるようになった。
・光電気化学セルではCO_2を還元する光カソードと、水の酸化を駆動するn型半導体光アノードを組み合わせる。光カソードとしてp型半導体光電極/金属錯体触媒の系、p型半導体電極/超分子光触媒の系が報告されている[15), 16]。これらの系の光エネルギーの化学エネルギーへの変換効率はまだ0.1%程度であるが、その効率は急速に向上しており今後の進展が期待される。
・通常CO_2は回収工程を経て濃縮してから用いることを前提としているが、CO_2濃縮のエネルギーやコストを低減するために、低濃度CO_2を直接還元する光触媒システムが研究されるようになっている。最初の例は、CO_2を高選択的に空孔に取り込むMOFを触媒として用いた系であり、光増感剤と犠牲還元剤を共存させて光照射することで5%濃度のCO_2でも効率よく還元できると報告されている[17]。もう一つの例は、錯体の金属ー酸素結合にCO_2を取り込む反応を活用した均一系光触媒であり、レニウム（I）錯体

が高い効率でCO_2を取り込み炭酸エステル配位子を持つ錯体に変化し、これを光触媒的もしくは電気化学的に還元するとCOが選択的に生成する[18),19)]。

生体触媒

・光増感剤と生体触媒とを融合した研究が近年多く報告されている。特にCO_2のギ酸への還元を触媒するギ酸脱水素酵素は試薬として市販されており、手に入りやすく、CO_2のギ酸への還元触媒として魅力的な生体触媒である[20)]。

・1980年代に可視光触媒的色素分子としてルテニウムトリスビピリジン（$[Ru(bpy)_3]^{2+}$）、電子メディエータ分子としてメチルビオローゲン、犠牲的還元分子としてメルカプトエタノールおよびギ酸脱水素酵素を含むCO_2を飽和した緩衝溶液に可視光を照射すると、CO_2が還元されギ酸が生成することが最初に報告されている[21)]。近年のCCU技術の再注目に伴い、ギ酸脱水素酵素を利用したCO_2のギ酸への還元に関する研究が再度増加傾向にある。

・ギ酸脱水素酵素を利用したCO_2還元系については主に2つに分類される。1つ目として、光触媒的色素、電子メディエータ分子、ギ酸脱水素酵素で構成される光駆動型CO_2のギ酸への還元系を発展させたものである[22)]。光触媒的色素として$Ru(bpy)_3$の他、水溶性の亜鉛テトラフェニルポルフィリンテトラスルフォナート（ZnTPPS）が用いられ、電子メディエータ分子としてビオローゲン誘導体が用いられている[23)]。最近では、可視光触媒的色素分子とロジウム錯体（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ロジウム-2,2′-ビピリジン［Cp*Rhbpy（H_2O）］で構成される光反応系により補酵素であるNADHを生成させ、ギ酸脱水素酵素によりCO_2をギ酸に変換する研究が数多く報告されている[24)]。これらの研究の多くは高性能な光触媒的色素分子の探索が主題となっており、水溶性金属ポルフィリン[25)]、MOF[26)]、半導体光触媒[27)]、光合成タンパク質PSII[28)] 等が用いられている。光エネルギー変換効率は0.1%程度であるが、副生成物なしにCO_2を確実にギ酸に還元できる選択性は生体触媒ならではの特徴である。

・2つ目は、ギ酸脱水素酵素存在下で電気化学的に電子メディエータ分子や補酵素を還元した後CO_2をギ酸に変換するものである。ギ酸脱水素酵素によるCO_2のギ酸への還元に関する研究動向では、酸素発生用電極（アノード）とギ酸脱水素酵素によるCO_2のギ酸への還元のためのカソードで構成される系が用いられている。1つ目の光駆動型CO_2のギ酸への還元系と同じくカソード側には電子メディエータ分子としてビオローゲン誘導体[29)] やロジウム錯体によるNADHの電気化学的再生系[30)] が組み込まれている。加えて半導体光触媒電極をアノードとして用いることによる光電気化学的CO_2のギ酸への還元系も構築されている[31)]。電子メディエータやロジウム錯体によるNADHの再生系を組み込むことで従来のCO_2電解還元よりも低い電位でギ酸へ確実に還元できる点は非常に優位である。

論文・特許動向

本研究開発領域の論文および特許動向を調査した結果、以下のポイントが明らかになった。なお、分析結果の詳細は「研究開発の俯瞰報告書　論文・特許データからみる研究開発動向（2024年）」の「3.1. E2.3 CO_2利用」にて報告している。

・各国とも論文数を増やしているが、中でも中国が顕著で2012年から2021年の間で10倍以上の伸びを示しており、Top1%論文、Top10%論文の比率も突出している。日本の伸び率は他の国より小さい。

・論文の企業共著率は、日本がもっとも高い。

・各国間の共著率は、中国、米国との共著率が高い。

・論文数上位機関の多くは中国となっている。フランス、ドイツの機関も見られる。

・特許ファミリー件数シェアは、日本は中国、米国に次いで3位となっている。日本のシェアは低下傾向にある。

・Patent Asset Indexシェアでは、2022年時点では中国と米国が拮抗し、日本は4位となっている。

Patent Asset Index上位オーナーには、中国科学院、サウジアラビア政府などの公的機関の他、欧米の企業が多く挙がっている。

（4）注目動向

［新展開・技術トピックス］

［固体触媒］

- 米国Rensselaer Polytechnic Instituteは、NaAゼオライト膜（H_2O/CO_2選択性550）でメタノール合成時に生じる水を分離・除去することにより、CO_2水素化における平衡転化率を上回るCO_2転化率（61.4%, 250℃）を達成した。メタノール時空間収率（STY）0.809 g $gcat^{-1}h^{-1}$（GHSV 10500 mL $gcat^{-1}h^{-1}$）は、同様の条件下で報告された中で最も高い値である[32)]。East China Normal UniversityのHuangらも同様にCuZn触媒をゼオライト膜（LTA）上に塗布した膜分離反応器を用いて平衡転化率を上回るCO_2転化率、水によるCuZn触媒劣化の抑制が可能であることを報告している[33)]。
- 産業技術総合研究所（以下、産総研）は、複核錯体触媒を開発し、低温低圧の温和な条件でCO_2の水素化により高い選択性でメタノールの合成を可能とした。今回開発した複核錯体触媒はイリジウム2個を含むイリジウム触媒であり、30℃でもCO_2の水素化反応が進行する[34)]。
- Siemens Energy社とPorsche社は、風力発電を用いたe-fuel生産プラント「Haru Oni」をチリに建設、操業を開始した。Johnson Matthey社のメタノールプロセスを用いて、DACと風力発電からの電解水素からのメタノール合成が行われ、メタノールはExxonMobil社のMTGプロセスでe-fuelに変換される。e-fuelの生産量は約130kL/y、2026年までに55万kL/yを計画している[35)]。
- 住友化学工業は、島根大学の内部凝縮型反応器の技術を用いたCO_2からメタノールを高効率に製造するパイロット設備を設置、運転を開始した。内部凝縮型反応器によりメタノールや水の凝縮分離が可能であり、収率の向上、設備の小型化、省エネルギー化、触媒劣化の抑制が期待される[36)]。
- 東洋エンジニアリング株式会社は米国Velocys Inc.と再生可能燃料の製造技術の分野で商業化プロジェクト推進に向けて、包括的業務協力を締結した。自社のエンジニアリングとVelocys社の保有技術（マイクロチャンネル技術によるFT合成）を組み合わせ、木質バイオマスや都市ゴミ、産業施設から排出されるCO_2などからSAFを製造するプロジェクトを推進する[37)]。
- 三菱重工業株式会社は、CO_2および再生可能エネルギーからクリーン燃料「エレクトロフューエル（Electrofuels™）」を生成する革新的技術を持つ米国インフィニウム社に出資した。米国アマゾン社、英国の投資ファンドAPベンチャーズ等と共同出資して商用化を目指す[38)]。
- IHI株式会社は、プラント排ガスからCO_2をアミン法で回収した後に水素化してメタンを製造する技術の開発を行っている。シンガポールA*STARのICES（Institute of Chemical and Engineering Sciences）との共同研究で長寿命なNi系触媒を開発している。また、CO_2直接FT反応によるオレフィン製造の研究開発を行っている[39)]。
- 大阪ガス株式会社は、都市ガスの脱炭素化の有望技術と期待される高効率な革新的メタネーション技術の基礎研究で、この技術の実現のキーとなる新型のSOECの実用サイズセルの試作に国内で初めて成功した。SOECによりCO_2と水の共電解により合成ガスを製造し、次いでメタン合成を行うプロセスである[40)]。
- デルフト工科大学と産総研は、CO_2を吸収する機能と、吸収したCO_2をH_2と反応させてメタンに転換する機能をもつ二元機能触媒を開発し、大気中の希薄なCO_2から発電所起源の高濃度のCO_2までの広い濃度範囲で、CO_2分離回収過程と高濃度のメタンを合成する過程をガスの切り替えだけで行う技術を開発した[41)]。
- 静岡大学は、メタンのドライ改質（CO_2とCH_4を原料）と固体炭素生成・捕集を組み合わせたプロセスを開発した。固体炭素捕集率は最大20.3%に達し、触媒劣化のない合成ガス（COとH_2）製造が可能

である。

・早稲田大学は、従来より低い500°C以下の温度で、CO_2をCOへ資源化する新しい触媒システムを見いだした[42]。新たに発見したCu-In_2O_3触媒は、低温でも酸化物イオンの移動が速く、H_2により容易に還元され、次いで触媒を別の反応器に移動させCO_2をCOに還元することが出来る。触媒を循環させて複数の反応を分けて行う方法はケミカルルーピングと呼ばれ、反応ごとの生成物を分けて取り出せる利点がある。

・東ソー株式会社は産総研と共同で、火力発電所排ガス相当の低濃度CO_2から、樹脂や溶媒、医薬品の原料として有用な化学品である尿素誘導体を合成する触媒反応を開発した[43]。

・大阪市立大学と東北大学は、脱水剤を用いずに、常圧CO_2とジオールから脂肪族ポリカーボネートジオールの直接合成を行う触媒プロセスの開発に成功した[44]。

［電気化学反応］

・株式会社東芝はCO_2を気体のまま直接利用可能な固体高分子形CO_2電解を継続して開発している。拡散律速の回避が容易で、溶液抵抗の最小化が可能な反応器設計に加えて、カソード触媒の改良による電解特性の向上により、CO_2のCOへの変換速度（電流密度）は世界最高レベルの1.2 A/cm^2、ファラデー効率は90%を記録している。さらに電解セルを独自の技術で積層することで単位設置面積あたりの処理量を高め、郵便封筒（長3）サイズの設置面積で年間最大1.0 t-CO_2の処理量を達成した。これは、常温環境下で稼働するCO_2電解スタックにおいて世界最高の処理速度となる[45]。株式会社東芝はこのCO製造技術をもとに排ガスなどからのCO_2をSAFにリサイクルするビジネスモデル検討を出光興産株式会社、全日本空輸株式会社、ENEOS株式会社などの企業と開始している[46),47)]。

・カーネギーメロン大とトロント大はDFTデータの機械学習を用い高性能なCO_2電極触媒を開発した。開発したCuAl合金触媒はファラデー効率80%、電流密度0.4 A/cm^2（-1.5 V）でCO_2をエチレンに変換した[48]。

・米国Idaho National Laboratoryは、プロトン伝導性固体電解質膜を介してCO_2RRとエタン脱水素の2つの触媒反応を行う2室型反応器を開発し、400℃でCO生成とエチレン生成が可能であることを示した。電流密度は低いが、アルカンから発生するH_2を固体電解質を介してCO_2還元側に供給するタイプのCO_2RRは興味深い[7]。

［人工光合成］

・株式会社豊田中央研究所は、太陽電池を組み込んだ世界最大級の1メートル角人工光合成セルを用いる事で世界最高の太陽光変換効率10.5%で太陽光と水を用いたCO_2還元によるギ酸合成を達成した[49]。機能分担し、光エネルギーの変換はシリコン系の太陽電池で行い、タンデムに接続した金属錯体触媒を固定化した電極により酸化還元反応を行う。

・東京工業大学は、従来利用の難しかった長波長の光に対し寿命の長い三重項励起状態に直接変換できるレドックス光増感剤を開発した。光増感剤は、近赤外光を含みほぼ可視光全域をカバーし電子移動反応を起こさせるための時間を稼ぐとともに、他の錯体触媒と組み合わせてCO_2をギ酸に還元する触媒能を併せ持つ。まだ生成物の収量は低いものの光の高効率利用に向けた指針になり得るとしている[50]。

［その他］

・中国科学院（CAS）天津工業生物技術研究所（TIB）の開発した「人工でんぷん同化経路（artificial starch anabolic pathway：ASAP）」は、CO_2を通常の無機触媒を使ってH_2によりメタノールに還元し、次に酵素によって三炭糖から六炭糖に変換、最終的に高分子でんぷんに変換するハイブリッドシステム。ASAPは、とうもろこしの約8.5倍の速度ででんぷんを合成することができるとしている[51]。

・産総研、大阪大学、豊田中研は、ホルムアルデヒドから糖を効率よく合成する反応条件を見いだした。中性条件下で金属オキソ酸塩を触媒として用いることで、分解反応（カニッツァロ反応）を抑え、合成反応（ホルモース反応）を進めることができた。得られた糖は食用に適さない構造を含む混合物として得られるが、微生物による発酵生産において原料として利用可能である。CO_2からホルムアルデヒドを合成するルートができれば、光合成の暗反応（カルビン・ベンソン回路）を模したシステムが構築できるものと期待される[52]。

［注目すべき国内外のプロジェクト］

- **NEDO（グリーンイノベーション基金）「CO_2等を用いた燃料製造技術開発プロジェクト」[53]（2022～2030年度、1145億円）**

  9つの企業、機関が参画し、輸送用液体燃料、SAF、合成メタン、グリーンLPガスの製造技術開発、実証を行う。

- **NEDO 「メタネーション実証事業」[54]（2021～2025年度）**

  株式会社INPEXと大阪ガス株式会社は共同でCO_2-メタネーションシステムの実用化を目指した技術開発、実証事業を開始する。実証はINPEX長岡鉱場越路原プラントに接続して構築する予定で、合成メタン製造能力は約 400 Nm^3 /h を予定しており、世界最大級の規模になる。

- **NEDO 「CO_2排出削減・有効利用実用化技術開発」[55]（2021～2025年度）**

  「CO_2を原料とした直接合成反応による低級オレフィン製造技術の研究開発」（株式会社IHI）、「CO_2を用いたメタノール合成における最適システム開発」（JFEスチール株式会社、地球環境産業技術研究機構（RITE））、「大規模なCO_2-メタネーションシステムを用いた導管注入の実用化技術開発」（株式会社INPEX）、「製鋼スラグを活用したCO_2固定化プロセスの開発」（株式会社神戸製鋼所、株式会社神鋼環境ソリューション）、「製鋼スラグの高速多量炭酸化による革新的CO_2固定技術の研究開発」（JFEスチール株式会社）、「二酸化炭素の化学的分解による炭素材料製造技術開発」（三菱マテリアル株式会社）などが実施されている。

- **NEDO「CO_2からの液体燃料製造技術の研究開発」[56]（2020～2024年度、45億円）**

  JPEC（一般財団法人石油エネルギー技術センター）と石油会社（ENEOS株式会社、出光興産株式会社）等が連携し、CO_2直接反応によるFT合成、ならびにCO_2からの液体合成燃料一貫製造プロセス技術の研究開発に着手している。

- **NEDO「CO_2分離・回収型ポリジェネレーションシステム技術開発」[57]（2020～2024年度、30億円）**

  「多様な燃料を利用するCO_2回収型ポリジェネレーションシステム基盤技術開発」（一般財団法人電力中央研究所）、「CO_2分離・回収型ポリジェネレーションシステム技術開発」（大阪ガス株式会社、一般財団法人石炭フロンティア機構）が実施されている。

- **NEDO 先導研究プログラム/未踏チャレンジ 2050 [58]（2018年～）**

  CO_2有効活用の領域でCO_2変換に関する11件の研究開発が採択されている。

- **環境省「革新的多元素ナノ合金触媒・反応場活用による省エネ地域資源循環を実現する技術開発」[59]（2022**

～2029年度、約19億円/年）
京都大学、早稲田大学を中心に18の企業、機関が参画し、インフォマティクス、最先端計測・計算技術を活用し、省希少資源、省エネルギーに貢献する多元素ナノ合金系の触媒・プロセス開発を行う計画である。

- **JST戦略的創造研究推進事業（ALCA-Next）「資源循環領域」[60]（2023年度～）**
  ALCA-NEXTはカーボンニュートラル技術に資する5つの領域からなり、ゲームチェンジとなりうる技術開発を目指す個人型の研究を支援。資源循環領域からは2023年度はCO_2資源化に関する開発課題が複数採択されている。

- 中国生態環境部環境計画院が発表した「中国二酸化炭素回収・有効利用・貯留（CCUS）年次報告書（2021年）―中国CCUS経路研究」では、CCUSを化石エネルギー利用の低炭素化を実現する現時点で唯一の選択肢としており、カーボンニュートラル目標のもと電力システムの柔軟性を維持するための主要技術、鉄鋼やセメントなど排出量削減が困難な産業の低炭素化を進める実行可能な技術的選択肢としている[61]。

（5）科学技術的課題

- **コスト・価値評価：**CO_2回収・転換を考える上では、回収コスト、外部水素の要否、プロセスコスト、生成物価値がどうバランスするかを考慮に入れる必要がある。これに加えて今後はカーボンプライシングによる付加価値がどう与えられるかが鍵となる。
- **プロセス設計・反応器：**CO_2変換技術は多様な触媒材料の報告が続いているが、ガス拡散や生成する水の除去等を目的とする反応器の改良が性能向上に果たす役割は大きい。 CO_2水素化触媒においては、ゼオライト膜（水分離・除去）とCu触媒を組み合わせて平衡転化率を上回るCO_2転化率を達成した例に代表されるプロセス設計が今後の進展の鍵と考えられる。 CO_2電解においても、拡散律速の回避が容易で溶液抵抗の最小化が可能な反応器設計が性能向上の鍵である。
- **反応機構解明：**オペランド分光などの基礎的研究の進展は着実であり、今後もこのトレンドは続く。 Cu系メタノール合成触媒の活性点構造に関する知見が蓄積されつつあるように、従来よりも確度の高い触媒設計指針が構築されるとみられる。CO_2からC2以上の生成物を直接合成する反応におけるC1含酸素中間体の生成・反応を経るC-C結合生成ステップが解明されつつある。アルカリ等の助触媒成分の役割も解明されつつある。 DFT計算に基づく候補材料の電子状態データを蓄積し、インフォマティクスにより予測または指針示せれば、理論先導型の触媒設計が可能となるかもしれない。
- **CO_2直接電解合成：**H_2を介さず直接再エネ電力が利用できるため今後適用範囲の拡大が期待される。米国National Academiesは主要な課題として図表2.2.3-2を挙げている[62]。

図表2.2.3-2　　CO_2直接電解合成反応の主な課題[62]

生成物	主な課題
メタノール	（水溶液中の反応）高過電圧、低選択性
ギ酸	触媒の低安定性、反応媒体（水）からのギ酸の分離
メタン	非常に高い過電圧、低選択性
一酸化炭素（CO）	カソード側への高いCO_2流量の要求、低転換率
炭化水素（C2以上）	低選択性、炭素-炭素結合形成ステップの理解不足

・**人工光合成によるCO_2還元資源化：**可視光をエネルギー、水を還元剤とする反応が可能になり、光エネルギーの変換効率は向上している。しかし、課題が数多く残されており、例えば、粒子系の光触媒では、水を還元剤、可視光を駆動エネルギーとしたCO_2還元を効率よく起こす手法が確立していない。分子系の光触媒を用いる場合、植物のように光捕集機能を付与しなければならない。これまで報告されたCO_2還元生成物は、COもしくはギ酸がほとんどであり、メタノール等の多電子還元生成物を選択的に得る方法が確立していない。また、実用的なシステムにしていくためには、光捕集機能、強い酸化力と強い還元力の両立、低濃度CO_2の直接利用、生成物の簡易な分離法などの機能を全て満たす事が必要になる。
・**生体触媒：**生成物選択性が高い利点がある。特にギ酸脱水素酵素は試薬として市販されており、手に入りやすくCO_2還元触媒として使いやすい。一方で、大規模でのCO_2利用技術として使うためには、生体からの分離精製工程が課題となる。

（6）その他の課題

・研究開発の推進や成果の社会実装を進めるにあたって障壁となっている事項としては、いまだにCO_2をどのような物質にすれば良いのか目標が定まっていないことが挙げられる。人工光合成技術、生体触媒利用技術も含めて、CO_2を活用した先の物質は多様である。この多様性を各産業界の要求にどのようにマッチさせていくかが今後の研究開発の推進や成果の社会実装を進めるにあたって重要な要因となる。
・CO_2利用におけるCO_2の出自について、未だ議論が進行中である。合成メタンを例に取ると、化石資源由来のCO_2の原排出者側（回収側）とCO_2変換側（最終的な利用により再びCO_2が生成する）が存在する場合、CO_2排出のインベントリーは原排出側（回収側）で計上するのが現状基本となるが、CO_2削減のインセンティブをどう配分するべきか議論されている[63]。また電化や水素直接利用が難しい運輸の一部の領域では合成燃料に対する期待があり、欧州再生可能エネルギー指令（RED）では再エネ水素の燃料利用や再エネ水素を用いた合成燃料をRFNBO（Renewable Fuels of Non-Biological Origin）と定義しているが、合成燃料として化石燃焼由来のCO_2原料を将来的には認めず、DAC由来のCO_2に限定する方向で議論が進んでいる[64]。廃棄物由来のCO_2やバイオマス燃料とは分けて議論される。真にCO_2削減につなげるための国際的なルール作りが求められている。
・CO_2の有効利用技術に関する研究はこれまで栄枯盛衰を繰り返しており、現状では研究者が十分に多い分野とは言えない。論文動向調査からわが国の国際的な位置づけが相対的に低下しつつあることがうかがえる。若手研究者の育成のプログラム等の対策が必要となると考えられる。

（7）国際比較

国・地域	フェーズ	現状	トレンド	各国の状況、評価の際に参考にした根拠など
日本	基礎研究	◎	↗	●人工光合成の分野で世界トップクラスである。JSTが革新的反応/反応制御などの基礎研究を支援している。
	応用研究・開発	◎	↗	●グリーンイノベーション戦略（2兆円基金）により、カーボンリサイクル・CCUなどの研究開発が大規模に進められている。 ●環境省においても複数の大型プロジェクトが動いている。 ●旭化成株式会社がCO_2を原料とするカーボネート製造、尿素を用いるイソシアネート製造および高効率水電解システム（再生エネルギー由来電力の使用を想定）を開発しており、いずれも世界トップレベルの技術である。
米国	基礎研究	◎	→	●エネルギーセキュリティの観点より、DOEが中心となる研究開発を推進している。化学的変換・生物化学的変換ともに基礎研究の層が厚く、世界を先導している。 ●人工光合成についてはDOEイノベーションハブとして人工光合成センターが光触媒、電気化学を含めてCO_2還元反応を中心に検討している。

	応用研究・開発	◎	→	●化学的変換・生物化学的変換ともに多くのベンチャーが活発に開発を進めている。 ●H2@scaleプロジェクトで、余剰電力でH_2を製造し、エネルギー用途や化学産業等の多様な産業への利用を検討している。 ●技術実証の初期段階にある。カリフォルニア州は2030年までに温室効果ガス排出量を1990年比40%削減する目標を掲げ、電力販売の50%を再生可能エネルギーにする目標を設定している。
欧州	基礎研究	○	↗	【EU】 ●均一系光錯体触媒でフランスとスウェーデンが強い。均一系光錯体触媒と半導体光電極の組み合わせも検討されている。 ●H_2・燃料電池研究開発は、HORIZON 2020の燃料電池・H_2の技術開発を行う官民パートナーシップ、FCH2JU（Clean Hydrogen Partnership）が実施されている。 【ドイツ】 ●ドイツ連邦教育研究省（BMBF）がエネルギー転換に関するコペルニクスプロジェクトを2016年から実施している。
	応用研究・開発	◎	↗	【EU】 ●ドイツを中心として多くのP2Gプロジェクトが進行中である（パイプライン網利用による熱需要向け）。 【ドイツ】 ●2020年6月水素国家戦略（2023年7月改定）を策定し、開発を進めている。 ●Sunfire社は2018年11月ドイツのドレスデン工場で高温共電解システムを開発し、500時間を超える試験運転を実施している。固体酸化物セル（SOC）を用いて水蒸気とCO_2から合成ガス（CO/H_2）を80%程度の効率で製造する目的である。 【アイスランド】 ●地熱発電の電力を用いる水の電気分解によりH_2を製造する目標を掲げている。このH_2とCO_2からメタノールを約4千t/年製造（CO_2の絶対量を削減）し、ガソリンの添加剤として使用［アイスランドのガソリン市場の 2.5% 相当］。規模は小さいが実用化レベル。
中国	基礎研究	◎	↗	●CO_2電解還元反応に関する論文数はトップとなっている。 ●大連化学物理研究所内にクリーンエネルギー研究所（DNL）を2008年に設置。
	応用研究・開発	○	↗	●MTO（メタノールからのオレフィン製造技術）の研究開発が進展し、実用化されている。
韓国	基礎研究	◎	→	●韓国人工光合成センター（KCAP）が2010年より10か年計画として実施されている。
	応用研究・開発	○	↗	●2019年1月　水素経済活性化ロードマップ策定

（註1）「フェーズ」

「基礎研究」：大学・国研などでの基礎研究レベル。

「応用研究・開発」：技術開発（プロトタイプの開発含む）・量産技術のレベル。

（註2）「現状」 ※我が国の現状を基準にした評価ではなく、CRDSの調査・見解による評価。

◎：他国に比べて特に顕著な活動・成果が見えている　　○：ある程度の顕著な活動・成果が見えている

△：顕著な活動・成果が見えていない　　×：特筆すべき活動・成果が見えていない

（註3）「トレンド」

↗：上昇傾向、→：現状維持、↘：下降傾向

参考・引用文献

1）経済産業省「カーボンリサイクル技術ロードマップ（令和元年6月（令和3年7月改訂））」https://www.meti.go.jp/press/2021/07/20210726007/20210726007.pdf,（2024年2月23日アクセス）.

2）小俣光司, 朝見賢二, 藤元薫「内部凝縮型反応器によるメタノール合成」『ペトロテック』42 巻 2 号

（2019）：108-112.
3）Xiulian Pan, et al., “Oxide-Zeolite-Based Composite Catalyst Concept That Enables Syngas Chemistry beyond Fischer-Tropsch Synthesis,” *Chemical Reviews* 121, no. 11（2021）：6588-6609., https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01012.
4）Maki Torimoto and Yasushi Sekine, “Effects of alloying for steam or dry reforming of methane: a review of recent studies,” *Catalysis Science & Technology* 12, no. 11（2022）：3387-3411., https://doi.org/10.1039/D2CY00066K.
5）Di Xu, et al., “Advances in higher alcohol synthesis from CO_2 hydrogenation,” *Chem* 7, no. 4（2021）：849-881., https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.10.019.
6）Richard I. Masel, et al., “An industrial perspective on catalysts for low-temperature CO_2 electrolysis,” *Nature Nanotechnology* 16, no. 2（2021）：118-128., https://doi.org/10.1038/s41565-020-00823-x.
7）Meng Li, et al., “Switching of metal-oxygen hybridization for selective CO_2 electrohydrogenation under mild temperature and pressure,” *Nature Catalysis* 4, no. 4（2021）：274-283., https://doi.org/10.1038/s41929-021-00590-5.
8）Chen Chen, et al., “Coupling N_2 and CO_2 in H_2O to synthesize urea under ambient conditions,” *Nature Chemistry* 12, no. 8（2020）：717-724., https://doi.org/10.1038/s41557-020-0481-9.
9）Tooru Inoue, et al., “Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders,” *Nature* 277, no. 5698（1979）：637-638., https://doi.org/10.1038/277637a0.
10）Kosuke Iizuka, et al., “Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide over Ag Cocatalyst-Loaded $ALa_4Ti_4O_{15}$（A = Ca, Sr, and Ba）Using Water as a Reducing Reagent,” *Journal of the American Chemical Society* 133, no. 51（2011）：20863-20868., https://doi.org/10.1021/ja207586e.
11）Jeannot Hawecker, Jean-Marie Lehn and Raymond Ziessel, “Efficient photochemical reduction of CO_2 to CO by visible light irradiation of systems containing Re（bipy）$(CO)_3X$ or $Ru(bipy)_3^{2+}$-CO_2^+ combinations as homogeneous catalysts,” *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications,* no. 9（1983）：536-538., https://doi.org/10.1039/C39830000536.
12）Tatsuki Morimoto, et al., “Ring-Shaped Re（I）Multinuclear Complexes with Unique Photofunctional Properties,” *Journal of the American Chemical Society* 135, no. 36（2013）：13266-13269., https://doi.org/10.1021/ja406144h.
13）Shunsuke Sato, et al., “Visible-Light-Induced Selective CO_2 Reduction Utilizing a Ruthenium Complex Electrocatalyst Linked to a p-Type Nitrogen-Doped Ta_2O_5 Semiconductor,” *Angewandte Chemie International Edition* 49, no. 30（2010）：5101-5105., https://doi.org/10.1002/anie.201000613.
14）Keita Sekizawa, et al., “Artificial Z-Scheme Constructed with a Supramolecular Metal Complex and Semiconductor for the Photocatalytic Reduction of CO_2,” *Journal of the American Chemical Society* 135, no. 12（2013）：4596-4599., https://doi.org/10.1021/ja311541a.
15）Keita Sekizawa, et al., “Solar-Driven Photocatalytic CO_2 Reduction in Water Utilizing a Ruthenium Complex Catalyst on p-Type Fe_2O_3 with a Multiheterojunction,” *ACS Catalysis* 8,

no. 2（2018）：1405-1416., https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03244.
16）Fazalurahman Kuttassery, et al., “Supramolecular photocatalysts fixed on the inside of the polypyrrole layer in dye sensitized molecular photocathodes: application to photocatalytic CO_2 reduction coupled with water oxidation,” *Chemical Science* 12, no. 39（2021）：13216-13232., https://doi.org/10.1039/D1SC03756K.
17）Takashi Kajiwara, et al., “Photochemical Reduction of Low Concentrations of CO_2 in a Porous Coordination Polymer with a Ruthenium（II）-CO Complex,” *Angewandte Chemie International Edition* 55, no. 8（2016）：2697-2700., https://doi.org/10.1002/anie.201508941.
18）Takuya Nakajima, et al., “Photocatalytic Reduction of Low Concentration of CO_2,” *Journal of the American Chemical Society* 138, no. 42（2016）：13818-13821., https://doi.org/10.1021/jacs.6b08824.
19）Hiromu Kumagai, et al., “Electrocatalytic reduction of low concentration CO_2,” *Chemical Science* 10, no. 6（2019）：1597-1606., https://doi.org/10.1039/C8SC04124E.
20）Yutaka Amao, “Formate dehydrogenase for CO_2 utilization and its application,” *Journal of CO_2 Utilization* 26（2018）：623-641., https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.06.022.
21）Daniel Mandler and Itamar Willner, “Photochemical fixation of carbon dioxide: enzymic photosynthesis of malic, aspartic, isocitric, and formic acids in artificial media,” *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, no. 6（1988）：997-1003., https://doi.org/10.1039/P29880000997.
22）Yutaka Amao, “Photoredox system with biocatalyst for CO_2 utilization,” *Sustainable Energy & Fuels* 2, no. 9（2018）：1928-1950., https://doi.org/10.1039/C8SE00209F.
23）Yutaka Amao, “Viologens for Coenzyme of Biocatalysts with the Function of CO_2 Reduction and Utilization,” *Chemistry Letters* 46, no. 6（2017）：780-788., https://doi.org/10.1246/cl.161189.
24）Myounghoon Moon, et al., “Recent progress in formate dehydrogenase（FDH）as a non-photosynthetic CO_2 utilizing enzyme: A short review,” *Journal of CO_2 Utilization* 42（2020）：101353., https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101353.
25）Zhibo Zhang, et al., “Development of an Ionic Porphyrin-Based Platform as a Biomimetic Light-Harvesting Agent for High-Performance Photoenzymatic Synthesis of Methanol from CO_2,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 9, no. 34（2021）：11503-11511., https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03737.
26）Yijing Chen, et al., “Integration of Enzymes and Photosensitizers in a Hierarchical Mesoporous Metal-Organic Framework for Light-Driven CO_2 Reduction,” *Journal of the American Chemical Society* 142, no. 4（2020）：1768-1773., https://doi.org/10.1021/jacs.9b12828.
27）Jialin Meng, et al., “A thiophene-modified doubleshell hollow g-C_3N_4 nanosphere boosts NADH regeneration via synergistic enhancement of charge excitation and separation,” *Catalysis Science & Technology* 9, no. 8（2019）：1911-1921., https://doi.org/10.1039/C9CY00180H.
28）Katarzyna P. Sokol, et al., “Photoreduction of CO_2 with a Formate Dehydrogenase Driven by Photosystem II Using a Semi-artificial Z-Scheme Architecture,” *Journal of the American Chemical Society* 140, no. 48（2018）：16418-16422., https://doi.org/10.1021/jacs.8b10247.
29）Buddhinie S. Jayathilake, et al., “Efficient and Selective Electrochemically Driven Enzyme-

Catalyzed Reduction of Carbon Dioxide to Formate using Formate Dehydrogenase and an Artificial Cofactor," *Accounts of Chemical Research* 52, no. 3（2019）: 676-685., https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00551.

30）Yijing Chen, et al., "Stabilization of Formate Dehydrogenase in a Metal-Organic Framework for Bioelectrocatalytic Reduction of CO_2," *Angewandte Chemie International Edition* 58, no. 23（2019）7682-7686., https://doi.org/10.1002/anie.201901981.

31）Vivek M. Badiani, et al., "Engineering Electro- and Photocatalytic Carbon Materials for CO_2 Reduction by Formate Dehydrogenase," *Journal of the American Chemical Society* 144, no. 31（2022）14207-14216., https://doi.org/10.1021/jacs.2c04529.

32）Huazheng Li, et al., "Na^+-gated water-conducting nanochannels for boosting CO_2 conversion to liquid fuels," *Science* 367, no. 6478（2020）: 667-671., https://doi.org/10.1126/science.aaz6053.

33）Wenzhe Yue, et al., "Highly Selective CO_2 Conversion to Methanol in a Bifunctional Zeolite Catalytic Membrane Reactor," *Angewandet Chemie International Edition* 60, no. 33（2021）: 18289-18294., https://doi.org/10.1002/anie.202106277.

34）国立研究開発法人産業技術総合研究所「低温で二酸化炭素からメタノールを合成できる触媒を開発」, https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2021/pr20210114/pr20210114.html,（2023年3月2日アクセス）.

35）宮本弘美「チリで世界初の統合型e-Fuelsプラントの構築を目指す「Haru Oni」プロジェクト：Siemens Energyなど国際企業提携でPtXビジネスを推進」London Research Institute, https://londonresearchinternational.com/wp-content/uploads/2021/08/LRIEC150621.pdf,（2023年3月2日アクセス）.

36）住友化学工業株式会社「CO_2から高効率にメタノールを製造する革新的技術の確立へ～GI基金事業の実証に向けたCCUパイロット設備が完成～」, https://www.sumitomo-chem.co.jp/news/detail/20231212.html,（2024年2月23日アクセス）.

37）東洋エンジニアリング株式会社「再生可能燃料分野でVelocysと包括協定書を締結」, https://www.toyo-eng.com/jp/ja/company/news/?n=3593,（2024年2月23日アクセス）.

38）三菱重工業株式会社「CO_2と再生可能エネルギーからクリーン燃料を生成へ：エレクトロフューエル技術でリードするインフィニウム社に出資」, https://www.mhi.com/jp/news/21012701.html,（2024年2月23日アクセス）.

39）遠藤巧「株式会社IHIカーボンリサイクル技術による脱CO_2・炭素循環型社会の実現への加速：CO_2改修技術とCO_2有価転化技術の融合」『IHI技報』61巻1号（2021）:18-21.

40）大阪ガス株式会社「都市ガスの脱炭素化に貢献「革新的メタネーション」実現のキーとなる新型SOECの試作に成功：水素・液体燃料などの高効率製造にも活用可能な技術の開発」, https://www.osakagas.co.jp/company/press/pr2021/1291456_46443.html,（2024年2月23日アクセス）.

41）国立研究開発法人産業技術総合研究所「大気中のCO_2から高濃度の都市ガス原料合成法を開発」, https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2021/pr20210225_2/pr20210225_2.html,（2024年2月23日アクセス）.

42）Jun-Ichiro Makiura, et al., "Fast oxygen ion migration in Cu-In-oxide bulk and its utilization for effective CO_2 conversion at lower temperature," Chemical Science 12, no. 6（2021）:2108-2113., https://doi.org/10.1039/D0SC05340F.

43）国立研究開発法人産業技術総合研究所,東ソー株式会社「低濃度CO_2からの尿素誘導体合成法を開発：火力発電所の排出ガス中のCO_2から有用化学品を製造可能に」東ソー株式会社, https://www.tosoh.

co.jp/news/assets/newsrelease20210514-2.pdf,（2024年2月24日アクセス）.
44）大阪市立大学「常圧二酸化炭素からプラスチックの直接合成に世界で初めて成功」, https://www.osaka-cu.ac.jp/ja/news/2021/210727,（2024年2月24日アクセス）.
45）株式会社東芝「常温環境下において世界最高スピードでCO_2を価値ある資源に変換可能なCO_2資源化技術を開発：封筒サイズの設置面積で年間最大1.0tのCO_2を変換可能なCO_2電解スタックの開発により、省スペースで脱炭素化に貢献する処理能力を達成」, https://www.global.toshiba/jp/technology/corporate/rdc/rd/topics/21/2103-02.html,（2024年2月24日アクセス）.
46）東芝エネルギーシステムズ株式会社,他「カーボンリサイクルのビジネスモデル検討を開始」東芝エネルギーシステムズ株式会社, https://www.global.toshiba/jp/news/energy/2020/12/news-20201202-01.html,（2024年2月24日アクセス）.
47）東芝エネルギーシステムズ株式会社，ENEOS株式会社「ＥＮＥＯＳと東芝エネルギーシステムズ、ＣＯ２電解技術を用いた合成燃料製造の事業性評価の実施で合意」東芝エネルギーシステムズ株式会社, https://www.global.toshiba/jp/news/energy/2023/10/news-20231025-01.html,（2024年2月24日アクセス）.
48）Miao Zhong, et al., “Accelerated discovery of CO_2 electrocatalysts using active machine learning,” Nature 581, no. 7807（2020）:178-183., https://doi.org/10.1038/s41586-020-2242-8.
49）Naohiko Kato, et al., “Solar Fuel Production from CO_2 Using a 1 m-Square-Sized Reactor with a Solar-to-Formate Conversion Efficiency of 10.5%,” ACS Sustainable Chemistry & Engineering 9, no. 48（2021）:16031-16037., https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06390.
50）Mari Irikura, Yusuke Tamaki and Osamu Ishitani, “Development of a panchromatic photosensitizer and its application to photocatalytic CO_2 reduction,” Chemical Science 12, no. 41（2021）:13888-13896., https://doi.org/10.1039/D1SC04045F.
51）Tao Cai, et al., “Cell-free chemoenzymatic starch synthesis from carbon dioxide,” Science373, no. 6562（2021）:1523-1527., https://doi.org/10.1126/science.abh4049.
52）国立研究開発法人産業技術総合研究所「”生物が食べられる糖”の高速化学合成」, https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2023/pr20231108/pr20231108.html,（2024年2月24日アクセス）.
53）国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「グリーンイノベーション基金事業で、CO_2などの燃料化と利用を推進：社会実装を目指した合成燃料や持続可能な航空燃料などの技術開発に着手」, https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101536.html,（2024年2月24日アクセス）.
54）株式会社INPEX,大阪ガス株式会社「世界最大級のメタネーションによるCO_2排出削減・有効利用実用化技術開発事業の開始について：都市ガスのカーボンニュートラル化を実現する技術の実用化へ」株式会社INPEX, https://www.inpex.co.jp/news/assets/pdf/20211015.pdf,（2024年2月24日アクセス）.
55）国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発/CO_2排出削減・有効利用実用化技術開発」に係る実施体制の決定について」, https://www.nedo.go.jp/koubo/EV3_100235.html,（2024年2月24日アクセス）.
56）国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「CO_2からの液体合成燃料一貫製造プロセス技術の研究開発に着手：ガソリン・軽油・ジェット燃料を代替し、温室効果ガスの大幅削減を目指す」, https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101410.html,（2024年2月24日アクセス）.
57）国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「カーボンリサイクルに適したCO_2

分離回収・発電技術の研究開発に着手：バイオマスや廃棄物を活用し、水素や化学品の併産も目指す」, https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101381.html,（2024年2月24日アクセス）.
58）国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「未踏チャレンジ2050：プログラムディレクター、プログラムオフィサー紹介」, https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP2_100084.html,（2024年2月24日アクセス）.
59）京都大学、他「資源循環を実現する革新的触媒の開発・実証事業の開始について：環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」に採択」京都大学, https://www.kyoto-u.ac.jp/sites/default/files/inline-files/220316-news-pless-9aa1f0162393f0ca45cfdefa1f998f45.pdf,（2024年2月24日アクセス）.
60）国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業（ALCA-Next）「資源循環領域」, https://www.jst.go.jp/alca/field/field3.html,（2024年2月24アクセス）.
61）Yuying Qian「中国におけるCCUS：二酸化炭素の有効利用・貯留の潜在的可能性」INTEGRAL, https://www.integral-japan.net/?p=34205,（2024年2月24日アクセス）.
62）National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine, Gaseous Carbon Waste Streams Utilization: Status and Research Needs（Washington, DC: The National Academies Press, 2019）., https://doi.org/10.17226/25232.
63）メタネーション推進官民協議会「合成メタン利用の燃焼時のＣＯ２カウントに関する中間整理（2022年3月）」, https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/methanation_suishin/pdf/006_03_00.pdf,（2024年2月24日アクセス）.
64）BAUM Consult Japan「欧州でグリーン水素の定義が決定。原産地と設備転換のグリーン水素認証サービスが開始」, https://baumconsult.co.jp/2023/07/10/%E6%AC%A7%E5%B7%9E%E3%81%A7%E3%82%B0%E3%83%AA%E3%83%BC%E3%83%B3%E6%B0%B4%E7%B4%A0%E3%81%AE%E5%AE%9A%E7%BE%A9%E3%81%8C%E6%B1%BA%E5%AE%9A%E3%80%82%E5%8E%9F%E7%94%A3%E5%9C%B0%E3%81%A8%E8%A8%AD%E5%82%99/,（2024年2月24日アクセス）.