東北大学
TOHOKU UNIVERSITY

Press Release

2025 年 5 月 16 日

報道機関　各位

国立大学法人東北大学

二酸化炭素から高効率で
還元剤のシュウ酸を合成する技術を開発

― Net-Zero-Emission 型製鉄法が実現に期待 ―

【発表のポイント】

- 二酸化炭素（CO_2）の水素化体であるギ酸塩の二量化反応（注１）で植物にも含まれる有機酸のシュウ酸（注２）を合成する際、水酸化セシウム（CsOH）を添加すると、炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）添加時と比較して収率（注３）が 1.3 倍に向上することを見出しました。
- 理論科学と実験科学の融合を経て、従来、反応性を決定づけると見られていた添加剤のアニオン（注４）部分だけではなく、カチオン（注４）部分の選択が収率に大きく影響することを立証しました。
- シュウ酸は還元性が高く、特に鉄鉱石から還元鉄を得る製鉄法において、コークスを還元剤とする現行法と比較して大幅な CO_2 排出量の低下が可能な次世代還元剤としての利用が期待されます。

【概要】

環境負荷の観点から、CO_2 排出量の削減および資源利用が産学問わず求められています。CO_2 から誘導されるギ酸塩は高温条件で二量化し、植物などにも含まれる有機酸であるシュウ酸となることが知られています。しかし二量化反応の過程で生成したシュウ酸の熱分解を伴うため、効率的な二量化を達成するための反応条件の探索が求められていました。

東北大学学際科学フロンティア研究所の田原淳士助教は、九州大学先導物質化学研究所の工藤真二准教授、林潤一郎教授らと共同で、CsOH を添加した際に高収率でシュウ酸が生成することを見出しました。得られたシュウ酸は還元剤として利用可能であり、特に鉄鉱石から還元鉄を得る製鉄法において、コークスを還元剤とする現行法と比較して大幅な CO_2 排出量の低下が可能な次世代還元剤としての利用が期待されます。

本成果は 2025 年 4 月 23 日付で、科学誌 Frontiers in Chemistry の「Renewable Chemistry」特集号に掲載されました。

研究

【詳細な説明】

研究の背景

環境負荷の観点から、CO_2 排出量の削減および資源利用が産学問わず求められています。特に鉄鉱石から還元鉄を得る製鉄法では、還元剤にコークスを用いて超高温で加熱するため、還元剤および熱源由来の CO_2 が大量に排出されます。これらの製鉄における CO_2 排出量を削減すべく、コークスに替わる還元剤の開発が研究されています。

本研究チームは 2020 年に、還元剤としてシュウ酸を用いた製鉄法を提唱しました。シュウ酸を還元剤とすることで、コークスを用いた製鉄法と比較して、より低温で、より純度の高い還元鉄を得ることに成功していました。この際にシュウ酸は CO_2 へと変換されますが、もし CO_2 をシュウ酸へと再生することができれば、実質的に CO_2 を排出しない「Net-Zero-Emission 型」の製鉄法が実現します。

CO_2 からシュウ酸を合成する研究は電気化学の分野等で知られていますが、CO_2 から誘導されるギ酸塩（$HCOO^-M^+$）を加熱すると、2 つのギ酸塩が結合（二量化）してシュウ酸が得られることが知られています。この時に炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）を添加すると収率が 6 割近くまで向上するのですが、その効果については不明な部分がある上、反応過程で生成物のシュウ酸が分解してしまうため、効率的な二量化を達成するための添加剤および反応条件の探索が求められていました。

今回の取り組み

このような背景の中、本研究チームは、カチオンの異なる 6 種類のギ酸塩に対し、約 20 種類の炭酸塩および金属水酸化物を添加した条件でのシュウ酸合成の収率について調査しました。30 通りにもおよぶ組み合わせの中から、ギ酸塩としてギ酸ナトリウム（$HCOO^-Na^+$）を、添加剤として CsOH を用いた際に最も高い収率でシュウ酸が生成することを見出し、Na_2CO_3 を添加したときと比較しておよそ 1.3 倍にまで向上しました。（図 1）。

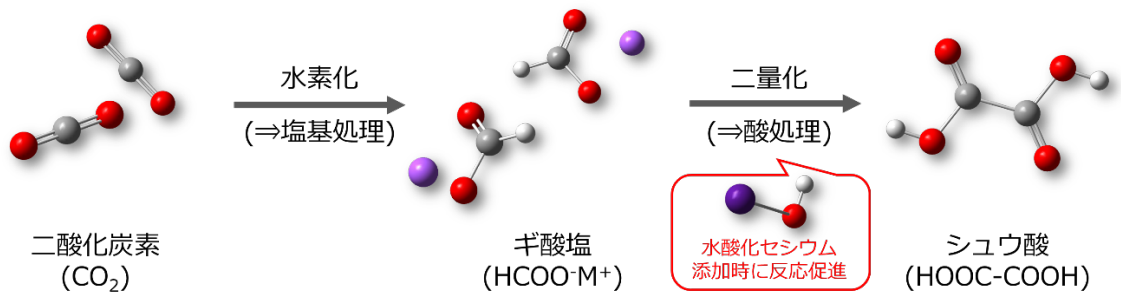

図 1. 二酸化炭素からの誘導体であるギ酸塩を用いたシュウ酸合成において、水酸化セシウムを添加すると収率が向上することを見出した。

計算科学を用いて反応機構について考察した結果、本反応では CsOH の添加によって 2 つの効果が生まれていることが示唆されました。第一に、CsOH が持つ高い塩基性によって、ギ酸ナトリウムから水素原子を引き抜きやすくなる（＝遷移状態[注5]の安定化）ことが分かりました（図 2 ①）。第二に、ギ酸ナトリウムと CsOH の会合体が、ナトリウム原子とセシウム原子の原子半径の違いから生まれるミスマッチによって、予め活性化された状態になっている（＝原系[注5]の不安定化）ことが分かりました（図 2 ②）。これら 2 つの効果によって、反応が進行するために必要なエネルギー（活性化エネルギー）が他の添加剤に比べて低減することで、反応を促進していることが明らかとなりました。

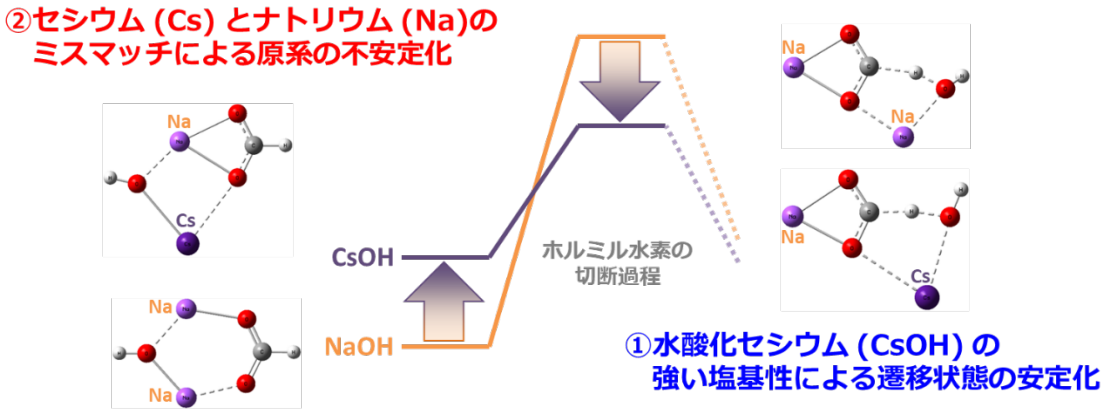

図 2. 計算科学を用いた、CsOH を添加剤に用いる優位性に関する考察結果のイメージ図。反応が進行するためにはエネルギーの「山」を越える必要がありますが、CsOH は、その越えなければならない「山」の高さを下げ（＝①遷移状態の安定化）、更に越える前の「谷」の高さを上げ（＝②原系の不安定化）、その結果、谷から山までの高さ（活性化エネルギー）が、他の添加剤を用いた時よりも低くなり（＝越えやすくなり）、反応を促進していると計算科学から示唆されました。

今後の展開

これまで塩基としての添加剤の効果は、水素原子の引き抜きやすさに影響するアニオンの構造が重要とばかり考えられていましたが、今回、添加剤のカチオン部分が反応性に大きな影響を及ぼすことを新たに示しました。本研究をリードした田原助教は、「得られたシュウ酸は還元剤として利用可能であり、特に鉄鉱石から還元鉄を得る製鉄法において、コークスを還元剤とする現行法と比較して大幅な CO_2 排出量の低下が可能な次世代還元剤としての利用が期待されます」と今後の展望を語っています。

【謝辞】
本研究は、NEDO 委託事業「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発／カーボンリサイクル・次世代火力推進事業／カーボンリサイクル技術の共通基盤技術開発」（JPNP16002）、JSPS 科研費（JP22H02089, JP22H05554, JP24H01304）、JSPS 卓越研究員事業（JPMXS0320200558）の支援を受けて行われました。また本論文は『東北大学 2024 年度オープンアクセス推進のための APC 支援事業』により Open Access となっています。

【用語説明】
注1.　二量化反応：2 つの同種の分子やサブユニットが物理的・化学的な力によってまとまった分子を二量体と呼び、二量体を形成することを二量化反応という。
注2.　シュウ酸：HOOC-COOH の分子式を持つ有機酸。植物などに含まれる。還元剤として利用される。
注3.　収率：化学反応で得られた生成物の量が、理論上得られる最大量に対してどの程度かを示す割合。
注4.　アニオン / カチオン：アニオンは負の電荷を帯びたイオンで、ギ酸イオン、炭酸イオン、水酸化物イオンなどが該当する。カチオンは正の電荷を帯びたイオンで、ナトリウムイオン、セシウムイオンなどが該当する。
注5.　遷移状態 / 原系：分子 A から分子 B ができるという化学反応の過程において、A を原系、B を生成系と呼ぶ。原系から生成系に変換するときに通る最もエネルギーの高い状態のことを遷移状態と呼ぶ。

【論文情報】
タイトル：Effect of alkali metal cations on dehydrogenative coupling of formate anions to oxalate
著者：Atsushi Tahara*, Aska Mori, Jun-ichiro Hayashi, Shinji Kudo
*責任著者：東北大学学際科学フロンティア研究所　助教　田原淳士
掲載誌：Frontiers in Chemistry
DOI：10.3389/fchem.2025.1588773
URL：https://doi.org/10.3389/fchem.2025.1588773

【問い合わせ先】
（研究に関すること）
東北大学 学際科学フロンティア研究所
助教　田原淳士（たはら あつし）
TEL: 022-795-6868
Email: tahara.a.aa@tohoku.ac.jp

（報道に関すること）
東北大学 学際科学フロンティア研究所 企画部
特任准教授　藤原 英明（ふじわら ひであき）
TEL: 022-795-5259
Email: hideaki@fris.tohoku.ac.jp