

ギ酸の力で水素エネルギーを有効利用

地球温暖化対策の鍵を握ると期待されるのが、化石燃料に代わって水素を利用する水素社会の実現だ。水素は太陽光や風力などを用いて製造可能で、利用の際に二酸化炭素を排出しないことから、再生可能エネルギーの有効利用に適している。一方、普及を阻むのが貯蔵や輸送の難しさで、水素を効率良く貯蔵、輸送できる物質「水素キャリア」が盛んに研究されている。新たなキャリア候補物質として「ギ酸」を利用するため高性能触媒や反応プロセスの研究に挑むのが、産業技術総合研究所の姫田雄一郎上級主任研究員、川波肇上級主任研究員らの研究チームだ。



かわなみ はじめ
川波 肇
産業技術総合研究所
化学プロセス研究部門
上級主任研究員

1997年 東北大学大学院理学研究科博士後期課程修了。学術博士(理学)。
2001年 産業技術総合研究所研究員を経て、18年より現職。

ひめだ ゆういちろう
姫田 雄一郎
産業技術総合研究所
創エネルギー研究部門
上級主任研究員

1991年 大阪大学大学院理学研究科博士後期課程退学。学術博士(理学)。同年 通産省工業技術院(現 産業技術総合研究所)研究員。2014年より現職。12～18年 ACT-C研究代表者、13年よりCREST研究代表者。

エネルギーの無駄をなくす貯蔵や輸送を可能にする技術

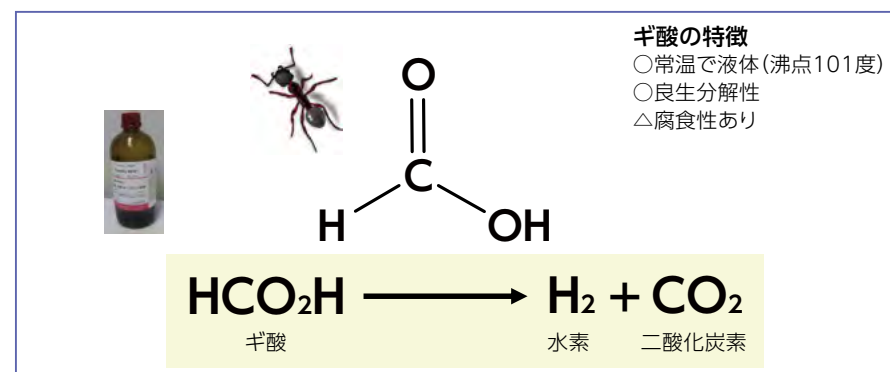
再生可能エネルギーによる発電は、気候や時間帯の影響を受けやすく発電量の調節が難しいことが問題だ。例えば、九州電力は2018年、太陽光発電による電力の受け入れを一時的に制限した。日照条件に恵まれ太陽光発電が盛んな九州では、発電量が需要を超えてしまい、電力網に送電できないためだ。せっかく発電しても無駄が生じる一方で、発電量が不足する日もある。安定的な電源として利用するためには、安価な蓄電技術の確立が不可欠だ。

一方、消費地と離れた砂漠などが太陽光発電や風力発電に適したケースが多い。その場合、蓄電ではなく、その電力を水電解によって水素に変換

し、水素として消費地へ運搬することが想定されている。しかし、水素を液化するには、非常に低い温度まで冷却する必要があり、そのコストが課題となっている。

そこで盛んに研究が進められているのが水素をアンモニアや有機ハイド

ライドなどの化学物質(キャリア)に変換する技術である。産業技術総合研究所の姫田雄一郎上級主任研究員は触媒化学の力で、タッグを組む川波肇上級主任研究員はプロセス化学の力で、新たな水素キャリアとして「ギ酸」の道を拓こうとしている(図1)。



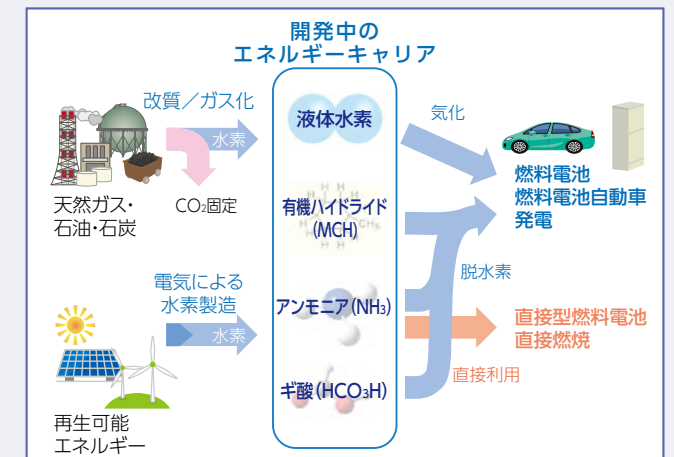
■図1 アリから発見されたことにより「蟻酸」と名付けられた。家畜飼料の防腐剤、皮なめし剤、凍結防止剤などとして利用され、年間約100万トンが製造されている。これは燃料電池自動車40万台に供給できる水素量に相当する。

研究が進む多彩なエネルギーキャリア

エネルギーキャリアとは、エネルギーを大規模に貯蔵したり、大陸間などの長距離を輸送したりするための化学物質である。

現在、再生可能エネルギーを水素に変え、これを利用する方法が提案されている。しかし、そのままの形で水素を貯蔵、輸送するためには、莫大なエネルギーを使って水素を液化する必要がある。このため、生産した水素からメチルシクロヘキサンなどの有機ハイドライドや、アンモニアなどの貯蔵や輸送に適した物質(水素キャリア)に変換して、これを利用する方法が研究されている(図a)。現在、さまざまな水素キャリアの研究が進められているが、それぞれメリットとデメリットがあり、用途に合わせた利用が重要になっている(図b)。

CREST「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」研究領域はさきがけとの複合領域で、エネルギーキャリアの新しい可能性を切り拓くことに重点を置いている。京都大学大学院工学研究科の江口浩一教授が研究総括を務める。エネルギーキャリアの製造から、エネルギーを取り出し利用する過程まで幅広い技術の開発に挑むため、電気化学、触媒化学、材料科学、プロセス工学といった分野の垣根にとらわれない異分野間の融合型研究を推進している。



■図a さまざまなエネルギー源から製造可能な水素は、燃料や発電などに使用でき、大幅なCO₂排出量の削減を可能にする。常温で気体の水素は運搬や貯蔵が困難であるため、水素を大量輸送する技術(エネルギーキャリア)の開発が重要になる。

	アンモニア	有機ハイドライド	液体水素	MeOH/H ₂ O	ギ酸
沸点(K)	240	374	20	338	374
密度g/mL	0.682*	0.769	0.071	0.79/1.0	1.22
体積水素密度 wt%	17.8	6.2	100	12.1	4.3
重量水素密度 g/L	121*	47	70	103	53
熱量 ΔH(kJ/molH ₂)	31	68	0.899	43.8	31 (ΔG 4aq.)
課題	法規制 *1 MPa	量確保 (トルエン生産量: 0.3億トン/年)	冷却 エネルギー	CO ₂ 排出 (CO ₂ 利用技術の観点からは強み) CO ₂ からの製造法の確立	赤:長所 青:短所

■図b エネルギーキャリアの特徴

研究総括から一言

研究領域が立ち上がった2013年頃には、研究が先行していた有機ハイドライドやアンモニアと比べ、ギ酸が実用的なエネルギーキャリアになるという可能性はほとんど論じられていませんでした。しかし、新たなキャリア候補物質を提案することは、本領域の重要な任務です。CRESTの姫田課題の他にも、さきがけの森浩亮研究者(大阪大学大学院工学研究科准教授)によるギ酸の合成触媒や、辻口拓也研究者(金沢大学理工研究域准教授)によるギ酸形燃料電池の開発などを推進しました。これらの研究から得られた数々の成果は、ギ酸を新たなエネルギーキャリアとして、その利用可能性を世の中に示す、重要な一歩となるでしょう。

手持ちの触媒が流れを変えた新たな水素キャリアを目指す

姫田さんは二酸化炭素(CO₂)の有効活用を目指し、20年ほど前からCO₂と水素からギ酸を合成する触媒を研究していた。ギ酸を分解し水素を取り出すという逆の反応に着手するきっかけは欧州の研究グループによる1報の論文だった。「合成したギ酸を何に使えるか考えていたところ、ギ酸から水素を取り出したという論文を読んだのです。試しに手持ちの触媒で実験すると水素が容易に発生したので、ギ酸は水

素キャリアとして有望なのではと考えました」と、姫田さんは振り返る。

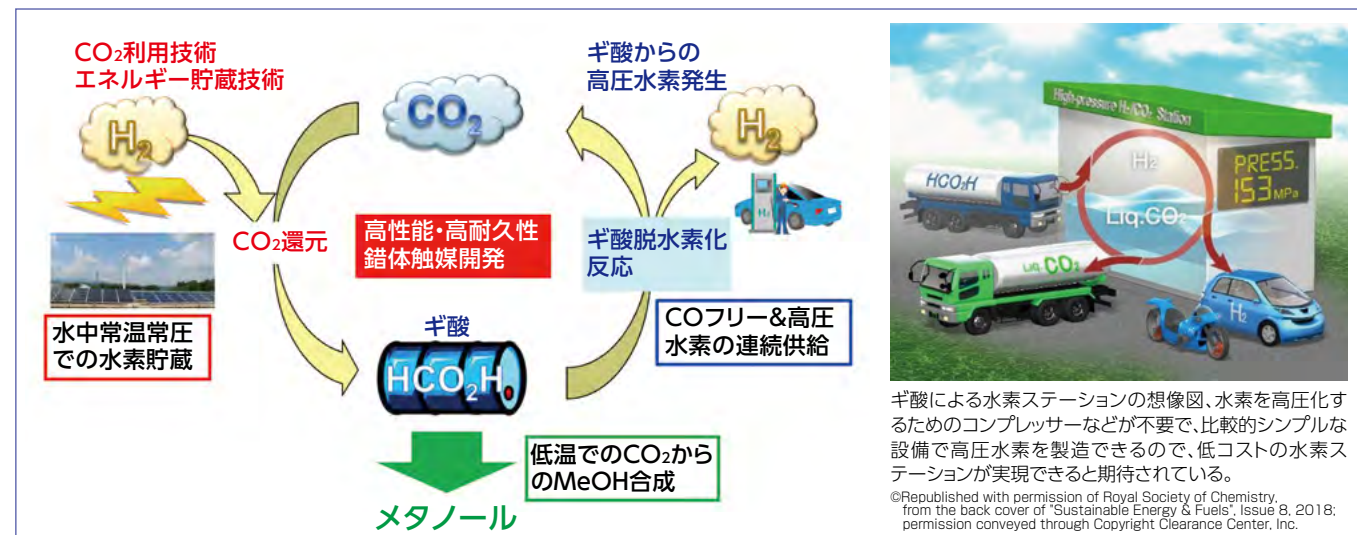
ギ酸は室温では液体で、水素の含有量で言えば水素ガスを600倍に圧縮できる計算だ。毒性や可燃性も低く、瓶などに入れて容易に貯蔵、輸送ができるという利点がある。また原料となるCO₂は無尽蔵に存在する。

このため、水素キャリアとして使うという概念が1960年代に提唱されたが、研究はほとんど進んでいなかった。従来、のギ酸脱水素化触媒は、200度以上の加熱や有機溶媒、添加物が必要で、エネルギー効率が低いためだ。また、反応の

際に燃料電池電極の劣化の原因となる一酸化炭素も副生する問題もあった。この状況を変えたのが、姫田さんが読んだ論文にあった触媒だった。100度以下という穏やかな条件で、一酸化炭素を含まない水素を取り出せることが示され、ギ酸に注目が集まり始めた。

脱水素化触媒を開発ギ酸が実現する水素サイクル

ギ酸をエネルギーキャリアとして利用する際、想定されるエネルギーシステムは次のようなものである(図2)。太陽



■図2 ギ酸サイクルの概念図

光や風力などの再生可能な電力により生産された水素は、CO₂と反応させることにより、ギ酸に変換される。製造したギ酸は各地の水素ステーションなどに運ばれる。水素ステーションではギ酸から水素が取り出され、燃料電池による発電などに利用される。反応の際に発生するCO₂は分離・回収されて、再利用される。

このサイクルでは「水素貯蔵」のためのCO₂の水素化反応と、「水素製造」のための脱水素化反応という2つの重要な反応があり、いずれも触媒が重要な役割を担っている。

姫田さんが開発したのは、ギ酸から水素を取り出す脱水素化触媒だ。「ギ酸が水素キャリアとして普及するには、

簡便なプロセスで安価に水素を取り出すことが必要です。10年ほど研究を重ね、ようやく高性能な触媒が開発できました」と姫田さんは説明する。

消費エネルギーを大幅削減 効率良く高圧水素を製造

開発した触媒の特長は、水に溶けて、80度以下の温度でも反応が起こる点だ。特に100度以下では一酸化炭素は発生しないため、除去作業も不要。ギ酸水溶液に触媒を入れて加熱するという簡便な操作できれいな水素を取り出すことができる(図3)。さらに、ギ酸水溶液の連続的な供給により、15ミリグラムの触媒を利用して1時間あたり50



■図3 50度以上に加熱したギ酸に触媒(右上)を加えると、勢いよく水素ガスが発生する。



■図4 密閉容器中のギ酸脱水素化反応。高性能の触媒を使用することで、より高圧の水素を発生させることが可能になる。実際には水素と同量のCO₂も発生する。



ギ酸による水素ステーションの想像図。水素を高圧化するためのコンプレッサーなどが不要で、比較的シンプルな設備で高圧水素を製造できるので、低コストの水素ステーションが実現できると期待されている。
©Republished with permission of Royal Society of Chemistry, from the back cover of "Sustainable Energy & Fuels", Issue 8, 2018; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

リットルの水素ガスを100時間以上にわたり発生させることに成功した。

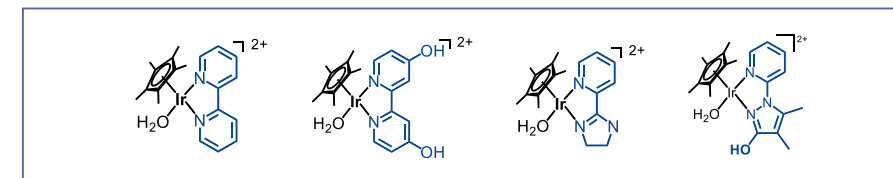
「特殊な設備無しでギ酸から水素ガスを効率良く取り出せるので、アンモニアなどと比較すると水素製造にかかるエネルギーは大幅に削減できるでしょう」と姫田さんは自信をのぞかせる。しかし、開発した触媒の利点はこれだけではない。

水素ガスを電気自動車などの燃料電池で使用する場合には、水素を82メガパスカルまで加圧する必要がある。このために大きなエネルギーが必要であるところに問題があった。しかし、川波さんの高圧プロセス技術を組み合わせることで、この点も解決可能となったのだ。

「私たちが開発した触媒を密閉した容器内で使用すると、発生したガスによって100メガパスカル以上に圧力を上げられることがわかりました。そのため、取り出した水素をわざわざ別のエネルギーを使って加圧する必要がない点は、他の水素キャリアにはない大きなアドバンテージだと考えています」と川波さんはギ酸の特色を強調する(図4)。

活性と耐久性の向上が課題 低炭素社会を目指す

ギ酸利用の拡大に期待がかかるが、実用化にはまだ課題が残る。姫田さんが指摘するのは、触媒の一層の性能向上、具体的には活性と耐久性の向上だ。耐久性については、現在は2カ月保



■図5 開発されたギ酸脱水素化触媒の化学式。プロトタイプ(左)の基本骨格を生かし、配位子と呼ばれる含窒素有機化合物を変えることで、活性や耐久性を向上させることができる。



■図6 高圧のCO₂を冷却すると液化するため、水素をガスとして、CO₂を液体として分離できる。冷却前(左)では均一のガスだが、冷却すると(右)CO₂が液化して容易に取り除くことができる。

つとを最低1年まで延ばしたいと考えている。開発した触媒は、イリジウムに含窒素有機化合物が結合した錯体だ(図5)。この含窒素有機化合物の種類を変えることで、活性や耐久性の向上を目指している。

一方で、ギ酸を水素とCO₂に分解する逆の反応、すなわち水素とCO₂からギ酸を合成する反応の触媒開発も困難な課題であり、まだ研究は途上段階にあるという。さきがけの森浩亮研究者もギ酸合成触媒の開発に取り組んでおり、従来より活性の高い触媒開発に成功している。実用化まで少し時間が必要だが、今後が楽しみな技術だ。

また、水素と同時に発生するCO₂を分離する方法についても検討中である。有力視されているのが、高圧のCO₂を冷却すると液化する性質を利用した気

液分離法だ。密閉容器内で触媒を使用することで発生するCO₂も高圧となるため、より少ないエネルギーで液化し、水素ガスと分離できる(図6)。マイナス78度まで冷却することで得られる水素ガスの純度は96パーセント、水素の回収率は99パーセントを達成しており、見通しが立ってきたという。

川波さんは「高圧」を課題に挙げる。「1メガパスカルを超える気体を扱う場合、設備にさまざまな規制がかかりますので、それをクリアしなくてははいけません。また、高圧の水素やCO₂を取り扱うための容器やシール材などの検討も必要です。さらに、水素とCO₂ガスが発生する際にギ酸を含むミスト(ごく微小な水滴)が発生するので、その対策も考えていく予定です」。

エネルギーキャリアとしてのギ酸は、

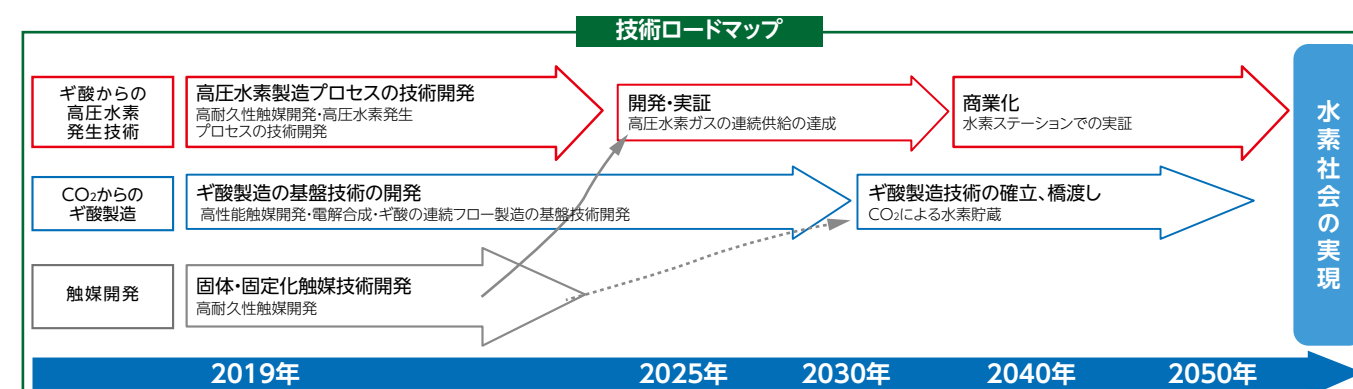


宮城県(主に仙台市内)で運行されている水素タクシーと姫田さん、川波さん

水素の発生源としての利用に加え、多彩な用途への展開も研究されている。例えば、ギ酸を直接利用する方法として、ギ酸燃料電池が提案されており、さきがけでは、金沢大学の辻口拓也研究者により研究が実施された。また、化学原料としてのギ酸活用も検討されている。ギ酸をメタノールなどに変換することで、さまざまな有機化合物の合成原料にできる。

「まずは、高圧水素ガスの連続供給の実証を目指して、ギ酸脱水素化触媒の改良や高圧プロセスの開発を行っています。ギ酸利用の道を開き、CO₂排出量の削減や低炭素社会の実現に貢献したい」と姫田さんは意気込む(図7)。

ギ酸が新たなエネルギーキャリアとして利用される未来に大きな期待がかかる。



■図7 実用化までのロードマップ