

■図2 ギ酸サイクルの概念図



■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CO<sub>2</sub>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.

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、CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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

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も成功した。

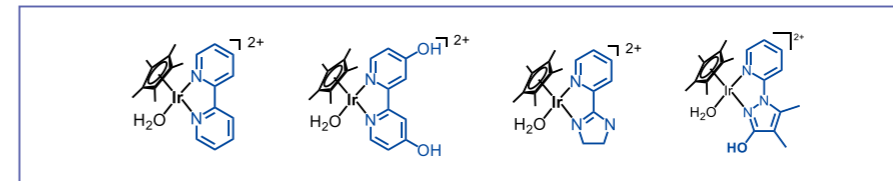
「特殊な設備無しでギ酸から水素ガスを効率良く取り出せるので、アンモニアなどと比較すると水素製造にかかるエネルギーは大幅に削減できるでしょう」と姫田さんは自信をのぞかせる。しかし、開発した触媒の利点はこれだけではない。

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CO<sub>2</sub>を冷却すると液化するため、水素をガスとして、CO<sub>2</sub>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)CO<sub>2</sub>が液化して容易に取り除くことができる。

つところを最低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CO<sub>2</sub>に分解する逆の反応、すなわち水素とCO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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、

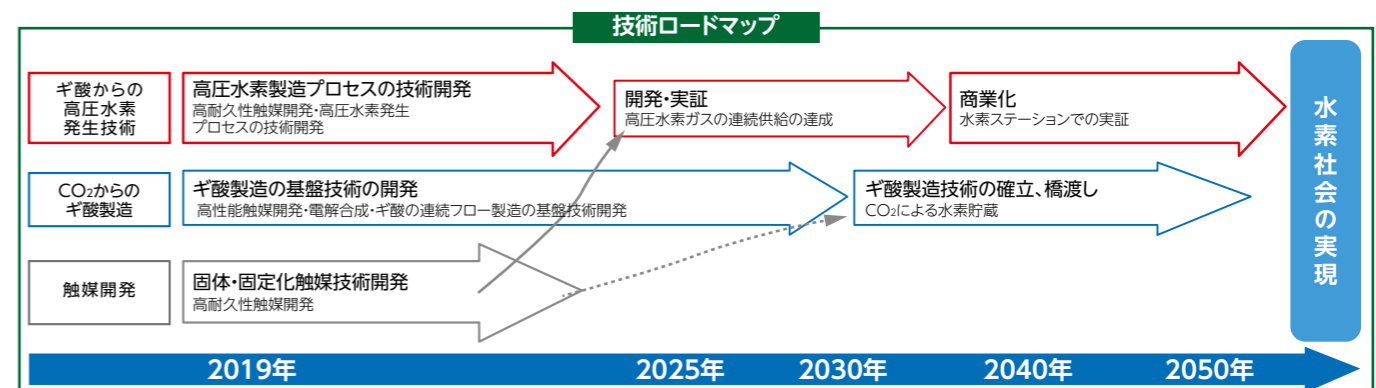


宮城県(主に仙台市内)で運行されている水素タクシーと姫田さん、川波さん

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きます。ギ酸利用の道を開き、CO<sub>2</sub>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