

特別寄稿 2

常温・常圧で作動するギ酸の選択的分解に基づく水素生成のための金属微粒子触媒の創製



大阪市立大学 複合先端研究機構および人工光合成研究センター 教授 あまお ゆたか
天尾 豊

1. はじめに

水素は、石油・石炭等の化石燃料、天然ガスの改質の他、様々な再生可能エネルギーからも製造可能なことから、エネルギーセキュリティ向上に資するとともに、水素をエネルギーとして利用した際、燃焼生成物が水であり、利用段階で二酸化炭素を排出しない低炭素型のエネルギー媒体である。近い将来、民生・産業部門の分散型電源システムや輸送用途の有力なエネルギー源としての活用が期待されるため、中長期的観点から、水素を有効活用する社会システム構築が計画されている。例えば燃料電池車に利用する際、水素はエネルギー密度が低いため、700気圧もの高圧をかけて圧縮する必要がある。また、水素を液化して運搬する技術も確立されつつあるが、超低温にする必要があるため、エネルギー的に様々な技術的なハードルがある。

水素を効率良く生産する技術、輸送・貯蔵を容易にするエネルギー貯蔵媒体に関連する技術の研究が進められている。水素を一旦別の分子に変換した水素エネルギー貯蔵媒体分子としてはアンモニア、有機ハイドライド等¹⁾があげられるが、ギ酸も含有する水素量が大きく水素貯蔵媒体として優秀な分子の一つである²⁾。ギ酸は常温・常圧で1Lあたり53gの水素を含有し、4.3wt%の水素を貯蔵できる。引火点が69℃と高く、液体貯蔵媒体としては優れている。ギ酸は酢酸生成の際に副生成物として生成されるが、水素と二酸化炭素から触媒反応によりギ酸を生成する方法も研究されている³⁻⁶⁾。これらの研究に加えて、私たちは可視光エネルギーを用いて二酸化炭素を多電子還元し、ギ酸に変換する光酸化還元系に関する研究も進めている⁷⁻¹³⁾。例えば、ギ酸を水素エネルギー貯蔵媒体分子として用いた場合では、可視光駆動型酸化還元系により太陽光エネルギーを用いて二酸化炭素をギ酸に還元し、必要に応じて触媒反応によりギ酸を分解して水素を獲得し、同時に生成した二酸化炭素を回収し、再度可視光駆動型酸化還元系に導入する循環システム構築が考えられる(図1)。二酸化炭素を原料としたギ酸生成に関するこれらの研究に関して、将来的に実用化するためには、大気中の希薄な二酸化炭素を捕集して利用するというよりは、むしろ火力発電所や製鐵所で排出され、回収されている高濃度二酸化炭素を積極的に利用する技術への展開が必要

である。一方、ギ酸を水素と二酸化炭素に分解するための触媒開発も進められている。触媒としては錯体や金属微粒子を基盤としたものが開発されている。触媒的にギ酸を処理する場合の多くは、酸化反応が進み二酸化炭素あるいは一酸化炭素と水が生成してしまうことが多い。そのため、ギ酸を二酸化炭素と水素に分解できるように触媒活性を制御する必要がある。

本稿では、常温・常圧でギ酸を分解し水素に変換する反応系に用いるためのシンプルな触媒開発を目指し、白金微粒子を核としたギ酸-水素変換触媒について紹介する。

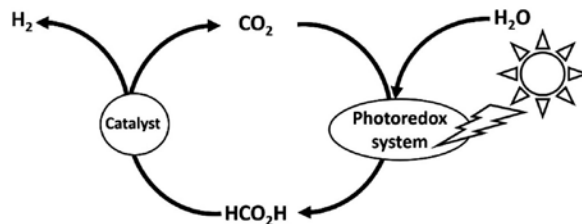


図1 二酸化炭素循環のための光酸化還元系によるギ酸生成及び触媒的ギ酸分解に基づく水素生産

2. 白金微粒子を用いたギ酸分解触媒活性

2.1 白金微粒子

本研究で用いた白金微粒子はすべて水溶性高分子または界面活性剤で分散させたものである。白金微粒子をポリアクリル酸で分散したものをPt-PAA、ポリビニルピロリドンで分散させたものをPt-PVP、塩化テトラメチルアンモニウムで分散させたものをPt-TMAと略記する。白金含有量はPt-PVP、Pt-TMA各4.0wt%、Pt-PAA 2.0wt%である。これらの白金微粒子は田中貴金属工業株式会社から購入したものを希釈して用いた。それぞれの水溶性高分子および界面活性剤の化学構造を図2に示す。

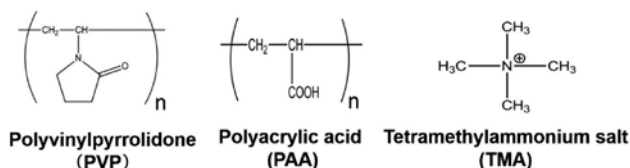


図2 白金微粒子を分散させるための高分子および界面活性剤の化学構造

2.2 白金微粒子を用いたギ酸分解反応

白金微粒子を触媒として用いたギ酸-水素変換の反応条件を以下に示す。最初にギ酸 (1.4 mmol) を含むピロリン酸ナトリウム緩衝液 (2.8 ml) に、白金微粒子 0.1 あるいは 0.2 ml (0.1 あるいは 0.2 wt% に相当) を加え、恒温浴槽内 30°C で 2 時間反応させる。発生した水素と二酸化炭素はガスクロマトグラフ (検出器: TCD, キャリアーガス: アルゴン) によって定量している。反応の気相は窒素あるいは空気としている。

最初に、気相を空気とした場合の白金微粒子を触媒として用いたギ酸-水素変換について紹介する。図 3 には Pt-PVP、Pt-TMA および Pt-PAA を触媒として用いた水素及び二酸化炭素の経時変化を示している。いずれの白金微粒子を用いたギ酸分解反応では、水素はほとんど生成せず、二酸化炭素が主生成物であることがわかる。3 つの白金微粒子を比較すると、Pt-PVP を用いた場合では最も多く二酸化炭素が生成していることがわかる。これらのことから、反応系に酸素が存在すると、ギ酸の分解反応

よりも酸化反応が有利に進むことが示唆される。Pt-PVP を触媒として用いた場合のみ、微量ながら水素が生成していることがわかる。

次に、気相を窒素とした場合の白金微粒子を触媒として用いたギ酸-水素変換について紹介する。図 4 には Pt-PVP、Pt-TMA および Pt-PAA を触媒として用いた水素及び二酸化炭素の経時変化を示している。気相を窒素にして溶存酸素を除去することにより、いずれの白金微粒子を用いたギ酸分解反応でも、水素生成が見られ、二酸化炭素も同時に生成していることがわかる。Pt-TMA 及び Pt-PAA を用いた場合では、水素生成は見られるものの、二酸化炭素が主生成物であることがわかる。これに対して、Pt-PVP を触媒として用いた場合では、ギ酸は完全に水素と二酸化炭素に分解されている (化学量論比 1:1) ことがわかる。白金微粒子を分散する高分子として電子供与性の PVP を用いることで、ギ酸分解に適した白金微粒子の電子状態に変化していることが示唆される。各種白金微粒子を用いた場合のギ酸分解反応を表 1 にまとめている。¹⁴⁾

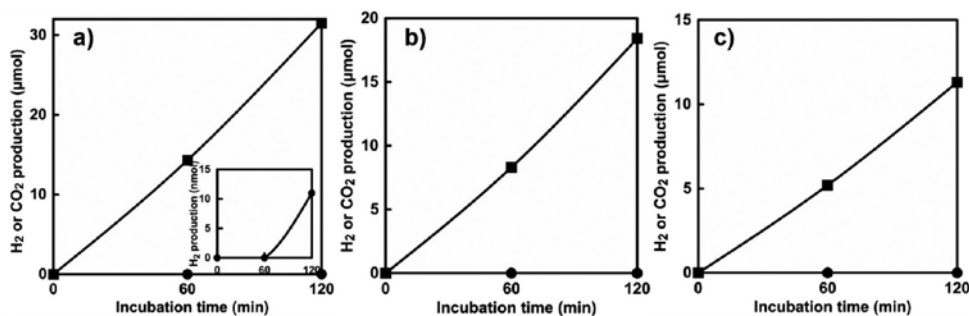


図 3 白金微粒子を触媒として用いたギ酸分解反応の経時変化 (気相: 空気, ●: 水素, ■: 二酸化炭素)
a) Pt-PVP, b) Pt-PAA, c) Pt-TMA

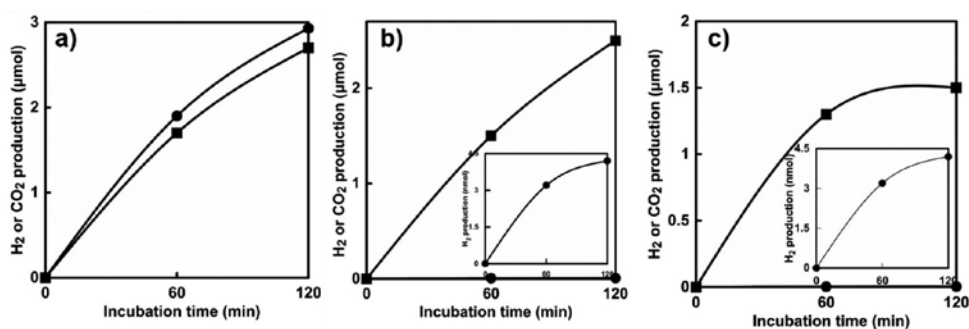


図 4 白金微粒子を触媒として用いたギ酸分解反応の経時変化 (気相: 窒素, ●: 水素, ■: 二酸化炭素)
a) Pt-PVP, b) Pt-PAA, c) Pt-TMA

表 1 白金微粒子を触媒として用いたギ酸分解に基づく水素・二酸化炭素生成量 (反応時間 2 時間)

	気相: 空気		気相: 窒素	
	水素生成 (nmol)	二酸化炭素生成 (μmol)	水素生成 (μmol)	二酸化炭素生成 (μmol)
Pt-PVP	11.0	31.5	2.9	2.7
Pt-PAA	0	18.4	7.7×10^{-3}	2.5
Pt-TMA	0	11.0	4.5×10^{-3}	1.5

以上のことから、気相が空気の場合では、溶液中に溶存酸素が存在しているために、ギ酸は選択的に水素と二酸化炭素に分解せず、酸化分解が進行し二酸化炭素と水が生成する。これに対して気相が窒素の場合では、溶液中の溶存酸素が除去されるため、ギ酸の水素と二酸化炭素への選択的分解が進行すると考えられる (図 5)。

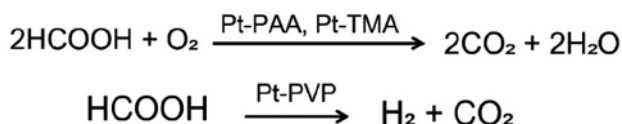


図 5 白金微粒子が触媒するギ酸酸化および分解過程

2.3 白金微粒子を用いたギ酸分解反応の最適条件探索

前述のとおり、Pt-PVP を触媒としてギ酸分解反応に用いることで、水素と二酸化炭素に化学量論比で分解できることを見出している。前述の条件では、反応時間 2 時間でギ酸の 0.2% が水素に分解されていることになる。水素生成収率向上を目指し、反応を構成する要素をそれぞれ検討すると、ギ酸 (0.9 mmol) を含むピロリン酸ナトリウム緩衝液 (2.8 ml) に、白金微粒子 0.1 ml (0.8 wt% に相当) を加え、恒温浴槽内 40℃ で 2 時間反応させると、水素生成量が向上することがわかる。水素と二酸化炭素生成の経時変化を図 6 に示す。この条件では、反応時間 2 時間で水素と二酸化炭素がそれぞれ 11 および 12 μmol である。この反応条件では、2 時間でギ酸の 1.3% が水素に分解されていることになる。

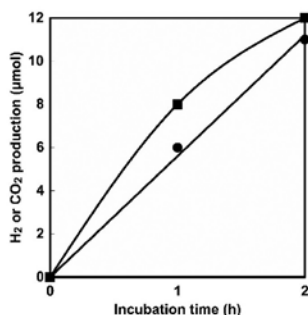


図 6 Pt-PVP を触媒として用いたギ酸分解反応の経時変化 (気相: 窒素, ●: 水素, ■: 二酸化炭素, 反応条件: ギ酸 (0.9 mmol) および白金微粒子 (0.8 wt%) を含むピロリン酸ナトリウム緩衝液, 反応温度 40℃)

2.4 白金微粒子を用いたギ酸分解反応の温度依存性

Pt-PVP を用いたギ酸分解反応の温度依存性についても調べられている。図 7 に Pt-PVP を用いたギ酸分解反応における水素と二酸化炭素生成の経時変化の温度依存性を示している。反応時間 1 時間までは、反応温度に依存して水素及び二酸化炭素生成量が増加することがわかる。しかしながら反応が進むにつれて、反応温度上昇に伴い水素及び二酸化炭素生成速度が低下することも明らかになっている。これは白金微粒子を分散している PVP

のガラス転移温度等、高分子の物性に影響されている可能性がある。本実験の結果から、Pt-PVP を用いたギ酸分解反応では反応温度 40℃ で反応が長期的に持続することも示されている。以上のことから、短時間でギ酸から水素を獲得するためには 60℃ 程度の反応温度で急速に選択的分解反応を進行させれば良いことになる。

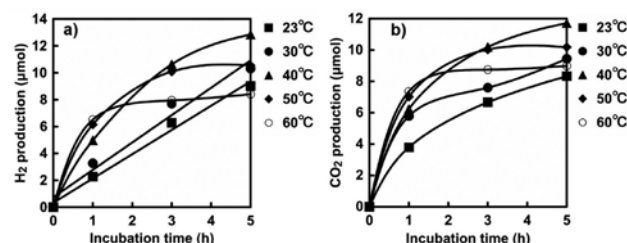


図 7 Pt-PVP を触媒として用いたギ酸分解反応の経時変化の温度依存性
a) 水素生成 b) 二酸化炭素生成

2.5 ギ酸分解反応で生成する二酸化炭素の回収

白金微粒子を触媒として用いたギ酸分解反応では、水素と同時に二酸化炭素が生成するため、将来実用化するためには、生成した二酸化炭素を回収・再利用するための技術が必要となる。物理的に生成した水素と二酸化炭素を分離するための分離膜を利用する方法が考えられている。これに対して私たちは、生成した二酸化炭素を再度光レドックス系に導入し、太陽エネルギーによりギ酸へ再還元することを考案している。光レドックス系は通常水溶液中で進行するため、ギ酸分解の際の反応溶液にそのまま二酸化炭素を固定できる技術が有用である。光酸化還元系ではギ酸脱水素酵素と呼ばれる生体触媒を用いており、反応では二酸化炭素が水溶液に溶解して生成した炭酸水素イオンが利用されている。二酸化炭素の水溶液中への溶解度は、常温の大気下では 10 ~ 15 μM である。気相の二酸化炭素を水中に取り込み炭酸水素塩に変換する反応を触媒する炭酸脱水素酵素を利用することで、ギ酸分解の際に生成する二酸化炭素だけを選択的かつ効率的に水中に固定する。炭酸脱水素酵素は二酸化炭素を水中に取り込み炭酸水素塩に変換する速度を酵素無添加時と比較して 100 万倍にまで加速することができ、非常に有用な生体触媒である。¹⁵⁻²⁰⁾ 反応スキームを図 8 に示す。

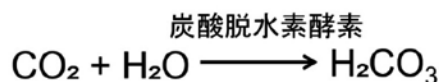


図 8 炭酸脱水素酵素が触媒する二酸化炭素の炭酸水素塩への加水分解過程

そこで、私たちは炭酸脱水素酵素を Pt-PVP を用いたギ酸分解反応系に共存させ、生成した二酸化炭素を炭酸水素イオンとして溶液中に固定することを試みている。具体的な反応条件は、ギ酸 (0.9 mmol) を含むピロリン酸ナト

リウム緩衝液に、白金微粒子 (0.1 ml)、さらに炭酸脱水酵素 (4.0 units) を加え、反応温度を 30°C にする。この反応条件下における水素と二酸化炭素の経時変化を図 9 に示す。反応時間とともにギ酸分解に基づく水素生成が定常的に生成していることがわかる。これに対して気相に放出される二酸化炭素量は反応 1 時間後以降一定値になっていることがわかる。この時の液相中の炭酸水素イオンをイオンクロマトグラフで定量すると反応時間とともに増加している。

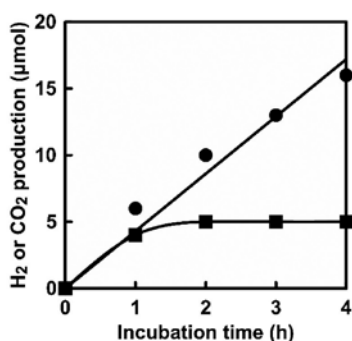


図 9 Pt-PVP を触媒として用いたギ酸分解反応の経時変化 (気相: 窒素, ●: 水素, ■: 二酸化炭素, 反応条件: ギ酸 (0.9 mmol) と白金微粒子 (0.8wt%) および炭酸脱水酵素 (4.0 units) を含むピロリン酸ナトリウム緩衝液, 反応温度 30°C)

以上のことから、炭酸脱水酵素を Pt-PVP を用いたギ酸分解反応系に共存させることによって、気相への二酸化炭素の放出を抑制し、炭酸水素イオンとして反応溶液中に固定できていることが示唆される。今後、炭酸脱水酵素を添加した際の反応温度依存性を調べる等、二酸化炭素の効率的な水中固定系を検討する必要がある。

3. まとめ

本稿では、可視光駆動型酸化還元系により太陽光エネルギーを用いて二酸化炭素をギ酸に還元し、必要に応じて触媒反応によりギ酸を分解して水素を獲得し、同時に生成した二酸化炭素を回収し、再度可視光駆動型酸化還元系に導入する循環システム構築を目指し、さらに、常温常圧でギ酸を分解し水素に変換する反応系に用いるためのシンプルな触媒開発を目指し、白金微粒子を核としたギ酸分解に基づく水素生成触媒について紹介した。白金微粒子を核とした触媒のギ酸分解活性は微粒子を分散する電子供与性高分子によって向上させることができている。さらに白金微粒子を利用したギ酸分解反応系に生体触媒である炭酸脱水酵素を共存させると、水素のみが気相に放出され、二酸化炭素は水中に炭酸水素イオンとして固定され、気相への放出が抑制されることも見出している。今後、別途私たちが進めている、色素分子とギ酸脱水酵素で構成される可視光駆動型二酸化炭素 - ギ酸変換系で

生成するギ酸の利用や、水中固定された炭酸水素イオンの再利用など、2 つの反応系の連結による二酸化炭素 - ギ酸間での炭素循環系と水素生成系への展開を進めたいと考えている。

謝辞

本稿で紹介した研究は公益信託 ENEOS 水素基金の援助を受けて進めたものである。深く感謝の意を表したい。

— 参考文献 —

- 1) 国立研究開発法人 科学技術振興機構 戦略的イノベーション創造プログラム エネルギーキャリア <http://www.jst.go.jp/sip/k04.html>
- 2) W. Wang, Y. Himeda, J.T. Muckerman, G.F. Manbeck, E. Fujita; *Chem. Rev.*, 115, 12936 (2015).
- 3) Y. Himeda; *Green Chem.*, 11, 2018 (2009).
- 4) S. Enthaler, J. von Langermann, T. Schmidt; *Energy Environ. Sci.*, 3, 1207 (2010)
- 5) B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 3962 (2008).
- 6) K. Mori, S. Masuda, H. Tanaka, K. Yoshizawa, M. Chee, H. Yamashita; *Chem. Commun.*, 53, 4677 (2017).
- 7) Y. Amao; *ChemCatChem*, 3, 458 (2011).
- 8) Y. Amao; *Current Nanoscience*, 4, 45 (2008).
- 9) 天尾 豊; *光化学*, 42, 107 (2011).
- 10) 天尾 豊; *ケミカルエンジニアリング*, 57, 18 (2012).
- 11) 天尾 豊; *月刊マテリアルステージ*, 15, 22 (2015)
- 12) 天尾 豊; 「第 7 章 自然の光合成を用いた人工光合成による有機物の合成・利用技術 第 1 説ソーラー燃料・物質生産のためのハイブリッド型人工光合成技術」情報機構, 261 (2013).
- 13) 天尾 豊; *機能材料*, 37, 60 (2017)
- 14) Y. Amao, A. Kai; *Proceedings of Europa Hydrogen Energy Conference 2018* ISBN: 978-84-09-01620-4.
- 15) M.R. Badger, G.D. Price; *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 45, 369 (1994).
- 16) G.D. Price, M.R. Badger; *Plant Physiol.*, 91, 514 (1989).
- 17) H. Harada, D. Nakatsuma, M. Ishida, Y. Matsuda; *Plant Physiol.*, 139, 1041 (2005).
- 18) J.V. Moroney, R.A. Ynalvez; *Euk. Cell.* 6, 1251 (2007).
- 19) G.S. Espie, M.S. Kimber; *Photosynth. Res.*, 109, 7 (2011).
- 20) O. Alvizoa, L.J. Nguyenb, C.K. Savilea, J.A. Bressona, S.L. Lakhapatric, E. O. P. Solisb, R. J. Foxd, J.M. Broeringe, M. R. Benoit, S.A. Zimmermanf, S. J. Novicka, J. Lianga, J. J. Lalonde; *PNAS*, 111, 16436 (2014).