

**「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 領域活動・評価報告書  
－2018 年度終了研究課題－**

研究総括 江口 浩一

1. 研究領域の概要

本研究領域は、再生可能エネルギーを安定的・効率的に利用する水素エネルギー社会の実現に向け、再生可能エネルギーを化学エネルギーの貯蔵・輸送の担体となるエネルギーキャリアに効率的に変換し、さらに、エネルギーキャリアから電気エネルギー、水素、動力等を取り出して利用する基礎的・基盤的技術の創出を目指します。そのために、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れない異分野間の融合型研究を推進します。例えば、風力・太陽光などの再生可能エネルギーを利用してエネルギーキャリアを効率的に直接合成するための電解合成、触媒合成、電極・反応場材料に関する研究、太陽熱・地熱を用いた熱化学プロセスによりエネルギーキャリアを合成するための研究を対象とします。また、エネルギーキャリアを燃料として用い電気エネルギーを取り出す直接燃料電池や、エネルギーキャリアから低温で高効率に水素を取り出す脱水素技術に関する研究も含まれます。

本研究領域では、研究が先行している有機ハイドライド、アンモニアを水素含有率、変換効率、安全性において凌駕する新規エネルギーキャリアの合成・利用に資する先導的な研究を推奨します。一方で、これら既知のエネルギーキャリアを対象とする研究であっても、これまで想定されてきた合成・利用・貯蔵運搬方法とは異なる、新たな着想に基づく独創的な技術であれば、本研究領域の対象とします。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 4 件

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

1) 選考は、「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」領域に設けた選考委員 10 名の協力を得て、研究総括が行う。

2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。

3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準

(URL: <http://www.jst.go.jp/pr/info/info1128/index.html>) の他、以下の点を重視した。

(1) エネルギーキャリアの新規候補物質や製造方法、利用システムなど、さきがけにふさわしい革新的、挑戦的な課題を重視して採択する。

(2) 将来のエネルギーキャリアとしての実現性や、エネルギーシステムへの導入の優位性、将来、量的に許容される可能性も重要視する。

(3) さきがけは個人研究を対象としており、エネルギーキャリアの新領域を開拓していく意欲にあふれ、柔軟に対応しながら課題の解決、社会への対応をできる人材育成の可能性も意識する。

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザーの内 3 名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。

選考	書類選考	面接選考	採択数
対象数	42 件	12 件	4 件

5. 研究実施期間

2015 年 10 月～2019 年 3 月

## 6. 領域の活動状況

領域会議:11回(CREST との合同領域会議)

進捗検討会議:10回

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:

伊藤 良一研究者 1回、橋本 望研究者 2回、嶺岸 耕研究者 2回、森 浩亮研究者 2回

## 7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会、領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

2018年12月	評価会開催
2019年2月	研究総括による事後評価
2019年3月	被評価者への結果通知

## 8. 事後評価項目

- (1)研究課題等の研究目的の達成状況
- (2)研究実施体制及び研究費執行状況
- (3)研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)
- (4)領域会議、さきがけ研究進捗検討会議における発表及び以下の項目

1)「エネルギーキャリア」としての課題の貢献度とその達成状況

2)外部発表(論文・口頭発表等)、特許等の研究成果

3)得られた研究成果の学術及び科学技術への貢献

※該当する成果がある場合には「世界レベルの若手研究リーダーの輩出の観点から、本さきがけ研究が、研究者としての飛躍につながったか(今後の期待を含む)」を加味して評価を行った。

## 9. 評価結果

本研究領域は、再生可能エネルギーを安定的・効率的に利用する水素エネルギー社会の実現に向け、再生可能エネルギーを化学エネルギーの貯蔵・輸送の担体となるエネルギーキャリアに効率的に変換し、さらに、エネルギーキャリアから電気エネルギー、水素、動力等を取り出して利用する基礎的・基盤的技術の創出を目指しています。2015年度には新規水電解用酸素発生電極、難燃性固体燃料とアンモニアの混焼における火炎伝播、メチルシクロヘキサン光触媒合成、ギ酸分解及び生成触媒、水素製造など、エネルギーキャリア化合物の合成と利用を取り扱った4テーマが採択されました。いずれもユニークな電極及び触媒、光触媒材料や画期的な解析法など新規な着想に基づいており、エネルギーキャリアに関連する新規な利用法や、合成法を提案したものです。これら4テーマが本年度に終了し、下記にその4テーマの概要、及び評価結果を記述します。

これらのテーマの内、橋本研究者は微粉炭とアンモニアの混焼に関する火炎伝播の基礎的解析のための新規な測定手法を開発し、将来この分野の燃焼モデルの構築に大きく寄与すると期待されます。微小重力下、乱流場において、微粉炭燃焼、アンモニア燃焼、微粉炭/アンモニア混焼のいずれに対しても最適な火炎伝播の測定系が示されています。アンモニアが関連する燃焼は最近重要性が認識され、実用化に向けた開発が進められているため、本研究が発展して、他研究者との協力体制をとることにより、基礎的な燃焼モデルの観点から、これらの開発に寄与するものと期待されます。

### 1. 伊藤 良一 研究者「水素ステーション普及のための貴金属を使用しない大規模水素生産材料の開発」

本研究では非貴金属材料を用いた高効率な水電解用白金代替電極の開発、およびその代替電極を水電解セルに組み込んだ実験を通して、水電解用白金代替電極の研究を推進した。まず、炭素材料を用いて白金電極に近い活性の達成を目指した。化学ドーパントはグラフェンに欠陥を多数導入して触媒反応サイトとなることを見だし、一方で化学ドーパントの導入による電気伝導度や電極性能の低下を押さえるために、触媒反応サイトと電子を供給する電極機能を分離した部位に持たせることによって、階層構造を持つ炭素電極の開発に成功し、水素発生能力の著しい向上に成功した。アルカリ性条件下で動作する卑金属を用いた白金代

替電極の開発に関しては、水素発生能力と酸素発生能力の両方が優れているとされるニッケルモリブデンコバルト(NiMoCo)合金を多孔質化、さらに発泡ニッケルに担持することによって白金電極と同等の高活性、高強度な電極の開発に成功し、長期にわたって安定した動作が可能であることを示した。さらに上記の2種の電極の発展形として、卑金属電極の優れた触媒性能を酸性条件下でも発揮させるため、腐食抑制策としてグラフェンを卑金属の表面に取り付け、酸との直接接触を避けつつ卑金属の触媒性能が発揮される方法を開発した。この窒素ドーピンググラフェン/卑金属ナノ粒子/多孔質グラフェンをカソードとして水素発生に用いることにより、白金と同等の触媒性能を発揮し、かつ耐腐食性をもった卑金属電極の作製に世界で初めて成功した。一連の研究をとおして、グラフェンの高活性、高機能性電極としての設計概念が発展し、卑金属電極との組み合わせなど、将来有用となる可能性を持つ新規な電極が開発できた点が注目される。

## 2. 橋本 望 研究者「エネルギーキャリアとしてのアンモニア普及へ向けた難燃性固体燃料とアンモニアの混焼による着火特性改善効果の解明」

本研究は難燃性固体燃料のアンモニアとの混焼による着火特性の改善を目的として、一様乱流場において火炎伝播実験を行うための新規な装置を開発し、固体燃料性状が火炎伝播特性に与える影響、乱流場におけるアンモニアの火炎伝播特性、アンモニアの添加が固体燃料の火炎伝播特性に与える影響など次々に発展させ解析を行った。容器内に乱流場を形成、固体粒子を容器内に一様に分散し、様々な乱流強度および固体燃料濃度における微粉炭火炎伝播実験を行う本測定系は極めてユニークであり、乱流場の形成や計測光学系など開発課題を次々に解決することにより火炎伝播実験が可能となった。乱流渦による乱流熱伝達が火炎伝播を支配しているため、火炎伝播速度は乱流強度に大きく依存し、過去に報告されている静止雰囲気場もしくは層流場において固体燃料濃度に大きな影響を受ける微粉炭火炎伝播の傾向と大きく異なることが本研究の結果明らかとなった。アンモニア/空気予混合気の火炎伝播実験により、乱流場においては、当量比の火炎伝播への影響や乱流によって形成された火炎表面の皺と燃焼速度への効果などが明らかになった。様々な燃料比(燃料中揮発分と固定炭素の比率)の微粉炭を用いて火炎伝播実験を行い、燃料比が高い方が、火炎が伝播し難いという結果を得た。また、様々な燃料比の微粉炭とアンモニアの混焼実験により、アンモニアの添加が低着火性固体燃料である高燃料比炭の着火・火炎伝播特性の改善に大きく寄与することが分かった。このような解析はこれまで実施された例はなく、アンモニア/微粉炭混焼モデルだけでなく、石炭ボイラにおける乱流燃焼場を対象とした数値シミュレーションの燃焼モデルやアンモニアガスタービンにおけるアンモニアの乱流燃焼速度モデルの高精度化に資することができる。

## 3. 嶺岸 耕 研究者「メンブレン一体型光触媒シートの開発と人工光合成反応系の構築」

本研究の目的はメンブレン一体型光触媒シートを用いて、エネルギーキャリアであるシクロヘキサン(MCH)をトルエンと水から、光を照射するだけで生成する反応系を構築することにある。まず、メンブレン一体型光触媒シートのとしてコンセプトの確認として、SrTiO<sub>3</sub>の酸素生成光触媒シートとカーボン担持Ptをカーボンペーパー上に塗布した膜電極複合体(MEA)により、トルエンからのMCHの生成が可能であることを確認し、生成物の分離・精製が不要な人工光合成反応系の実現可能性を示した。長波長の光まで応用可能なp型半導体として(ZnSe)<sub>0.85</sub>(CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>)<sub>0.15</sub>を開発、光触媒シート化した上に多孔質TiO<sub>2</sub>を形成、さらにPtを担持、メンブレンと一体化させたものをMCH生成サイトとして構築した。一方、酸素生成光触媒シートとしてZnTeやCdTeといった高活性かつ適応波長範囲の広い材料を次々に見出すことに成功した。PTFEにイオン交換樹脂をフィードした膜を用いて破損や透光性の乏しさを回避し、開発した光触媒シートと組み合わせることにより、実際に反応系を構築してMCH生成を検討し、疑似太陽光照射下で水を水素源とした自律的MCH生成反応を進行させることに世界で初めて成功した。一方、MCH生成光触媒シート自体は2%以上のエネルギー変換効率が見込める特性が得られていたが、酸素生成光触媒シートが現状ではMCH生成条件で効率的に動作しないことから、タンデム構成で0.3%程度の太陽エネルギー変換効率に留まった。今後、光触媒材料や表面修飾技術の進展で効率的反応系の実現が見込まれる。MCH生成光触媒デバイスの概念から各材料の最適化を進め、実際に世界で初めて光触媒反応でMCH生成を確認したことは、光触媒材料及びデバイスの高い開発能力を示している。また、将来、エネルギーキャリアが再生可能エネルギーである太陽光から直接合成できる可能性を示したという点でも重要である。

## 4. 森 浩亮 研究者「ギ酸からの高効率水素発生を駆動する多機能集積型金属触媒の開発」

ギ酸をエネルギーキャリアとして捉え、ギ酸からの水素生成触媒及びCO<sub>2</sub>(HCO<sup>3-</sup>)の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成触媒の開発を行った。ギ酸からの水素生成反応では、弱塩基性アミン官能基を修飾したメソポーラスシリカ、メソポーラスカーボンに固定化したPdAg合金が有効であることを見出し、合金化によるPd活性化、

弱塩基性担体による吸着・解離の促進の効果を明らかにした。さらに新たな展開として、塩基性金属有機構造体(MOF)も Pd への電子移動によりさらに反応を加速することや、Cr を添加した三元型 PdCuCr 合金ナノ粒子触媒では、反応中での凝集が抑制され高い触媒寿命を達成できることなど、さらなる活性化、長寿命化の指針も明らかにしている。

逆反応の  $\text{CO}_2(\text{HCO}_3^-)$  の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成プロセスに関しては、 $\text{CO}_2$  吸着能に優れた Mg-Al 型層状複水酸化物を担体とし、原子状に固定化した Ru 種が高い活性を示すことを見出した。一方、PdAg 合金ナノ粒子担持二酸化チタン触媒もギ酸合成反応に有効で、Pd の電子状態と触媒活性には相関関係が見られ、電子リッチ Pd の存在下で高い活性が得られるという設計指針も明らかにしている。

$\text{CO}_2$  を介して水素の貯蔵・放出が可能な可逆反応プロセスの構築を目指し、ギ酸合成およびギ酸からの水素生成反応を、pH を変化させるだけで制御できる固体触媒の開発に取り組んだ。特に PdAg 合金ナノ粒子をフェニルアミン基で修飾したメソポーラスカーボンに担持した触媒が、両反応に高活性となり、ギ酸のエネルギーキャリアとしての有効性が示された。

さきがけ研究中に触媒反応機構からの興味だけではなくエネルギーキャリアの量的生産性の指摘を受けた結果、その観点から自身の開発した触媒の性能を評価するようになったことは将来の触媒研究開発にも有意義である。

## 10. 評価者

研究総括 江口 浩一 京都大学 大学院工学研究科 教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は 2019 年 3 月末現在)

秋鹿 研一 東京工業大学 名誉教授  
 岡田 佳巳 千代田化工建設(株) 技術開発ユニット/水素チェーン事業推進ユニット 技師長  
 酒井 夏子 産業技術総合研究所 イノベーション推進本部 副本部長  
 堤 敦司 東京大学教養学部附属 教養教育高度化機構 特任教授  
 出来 成人 神戸大学 名誉教授  
 増田 隆夫 北海道大学 大学院工学研究院 教授  
 松本 信一 トヨタ自動車(株) 未来創生センター プロフェッショナルパートナー  
 水野 雅彦 住友化学(株) 石油化学品研究所 上席研究員  
 村田 謙二 (一財)エネルギー総合工学研究所 プロジェクト試験研究部 参事  
 山内 美穂※ 九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 教授  
 ※2013 年 6 月～2015 年 4 月まで参画

(参考)

件数はいずれも、2019 年 3 月末現在。

### (1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	0	33	33
口頭	40	90	130
その他	6	1	7
合計	96	74	170

### (2) 特許出願件数

国内	国際	計
3	0	3

### (3) 受賞等

- ・伊藤 良一  
 英国王立化学会・日本化学会 PCCP Prize 2016(2016.3)  
 平成 29 年度 科学技術分野 文部科学大臣表彰若手科学者賞(2017.4)
- ・森 浩亮

第 75 回日本金属学会功績賞(材料化学部門)(2017.3)

(4)招待講演

国際 20 件

国内 20 件

## 別紙

「再生可能エネルギーの輸送・貯蔵・利用に向けた革新的エネルギーキャリア利用基盤技術の創出」領域  
事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(2019年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
伊藤 良一 (兼任)	水素ステーション普及のための貴金属を使用しない大規模水素生産材料の開発 (筑波大学数理物質系)	筑波大学数理物質系 准教授 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構 助教)	44
橋本 望 (兼任)	エネルギーキャリアとしてのアンモニア普及へ向けた難燃性固体燃料とアンモニアの混焼による着火特性改善効果の解明 (北海道大学大学院工学研究院)	北海道大学大学院工学研究院 准教授 (同上)	42
嶺岸 耕 (兼任)	メンブレン一体型光触媒シートの開発と人工光合成反応系の構築 (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院工学系研究科 准教授 (同上)	42
森 浩亮 (兼任)	ギ酸からの高効率水素発生を駆動する多機能集積型金属触媒の開発 (大阪大学大学院工学研究科)	大阪大学大学院工学研究科 准教授 (同上)	42

# 研究報告書

## 「水素ステーション普及のための貴金属を使用しない大規模水素生産材料の開発」

研究タイプ： 通常型

研究期間： 2015年10月～2019年3月

研究者： 伊藤 良一

### 1. 研究のねらい

水素は再生可能な次世代エネルギー源として注目されており、水力、風力、太陽光などの自然エネルギーと組み合わせることで、排気ガスが一切出ない再生可能なエネルギーキャリアとして期待されている。水素社会到来に向けて化石燃料由来ではないエネルギーを利用し、効率よくかつクリーンな水素を製造する方法の確立が求められている。その一つの可能性として電気と水から水素を製造する水の電気分解がある。水の電気分解は再生可能エネルギー由来の電力と組み合わせれば再生可能な水素を安く製造できる有力な候補の一つである。しかし、社会的また技術的な課題を多く抱えており社会実装に向けて一つ一つ課題を解決していかなければならない。特に本さきがけで解決すべき課題として取り上げたのは、水の電気分解で用いられる電極である。次世代の水の電気分解装置は酸性条件下で効率よくかつ高純度で水素製造するために白金電極を採用しており、コストや希少性の面から非貴金属を用いた代替材料の開発が急務となっている。しかしながら、非貴金属電極は酸性条件下で劣化が避けられない。もし非貴金属系電極が酸性条件下で本来持つ電極性能を十分に発揮させることができれば極めて有用な白金代替電極候補となりえる。

貴金属代替材料開発は大きく分けて炭素系電極と卑金属系電極が研究候補として挙げられている。炭素系電極は近年化学ドーピングを行うことでその触媒能力は白金と同等になると理論予測されており、様々な手法で炭素材料を用いた白金代替電極へ開発が進められている。また、卑金属電極は元来白金と同等の触媒性能を持つと報告されていたが、酸性条件下ではすぐに溶解してしまうため酸性条件下での卑金属電極研究はほとんど行われていない状況であった。そこで本研究では、グラフェン電極にどのような化学ドーピングを施せば白金の触媒性能へ近づけさせることが出来るのかの基礎的な理解を目的とし、様々なタイプのグラフェン電極を作製してそれらの水素発生触媒能力を精査した。さらに、前述のグラフェン電極の特性を活用して卑金属表面状態を精密に制御することで卑金属が本来有する優れた触媒能力を酸性条件下でも発揮しつつ同時に腐食防止メカニズムを考案し、酸性条件下で卑金属は腐食して使えないという常識を打ち破るブレイクスルーをもたらすことを目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では非貴金属材料を用いた高効率な水電解用白金代替電極の開発およびその代替電極を水電解セルに組み込んだ実証実験を通して水電解用白金代替電極の研究を推進した。具体的には、(A)炭素材料を用いて白金電極を再現するために必要な要素理解、(B)アルカリ性条件下で卑金属を用いた白金代替電極の開発、および、(A)と(B)を複合した(C)酸性条件下で腐食しない卑金属を用いた白金代替電極の開発を研究テーマとして設定し、それ

それぞれの項目について研究を行ってきた。まず、(A)炭素材料を用いて白金電極を再現するために必要な要素理解に関しては、炭素系電極における「電気伝導度」と「触媒能力」のトレードオフの関係に着目した。化学ドーパントは化学安定性が高いグラフェンにおいて欠陥を生み出し触媒反応サイトとなる。しかし、化学ドーパントは炭素電極の本体に組み込まれているため、グラフェンの質を下げ電気伝導度を低下させ、電極性能を悪くすることが問題となっている。そこで、化学ドーパされた部分を電極本体から切り離す必要があると着想し、触媒反応をする場所と電子を供給する電極という機能を切り分けた階層構造を持つ炭素電極の開発に成功し、水素発生能力が著しく性能が上昇した。(B)アルカリ性条件下で卑金属を用いた白金代替電極の開発に関しては、水素発生能力と酸素発生能力の両方が優れているとされるニッケルモリブデンコバルト(NiMoCo)合金を多孔質化することで白金電極と同等の高効率な電極の開発に成功した。さらに、本多孔質化手法と発泡ニッケル(セルメット、住友電工製)を組み合わせることで、機械強度が高く扱いやすいアノードカソード兼用卑金属電極の開発に成功した。(C)酸性条件下で腐食しない卑金属を用いた白金代替電極の開発に関しては、(B)で開発した卑金属電極が本来持つ優れた触媒性能を酸性条件下でも腐食せずに発揮できる耐腐食性卑金属電極の開発を行った。(A)で開発したグラフェンを(B)の卑金属の表面に張り付けることで酸との直接接触を避けつつ卑金属の触媒性能が発揮される方法を開発し、白金と同等の触媒性能を発揮できる耐腐食性卑金属電極の作製に世界で初めて成功した。

## (2) 詳細

### ・研究テーマA「炭素材料を用いて白金電極を再現するために必要な要素理解」

炭素電極で白金電極を再現するためにいくつかの要素検討を行った。特に注目したのが「化学ドーパによる触媒能力」と「電気伝導度」である。通常、炭素系電極は化学ドーパントを導入することでドーパントを起点とした欠陥まわりで触媒能力を向上させているが、化学ドーパントが増えれば増えるほど電極の電気伝導度が減少してしまい、本来触媒能力を向上させるために導入している化学ドーパによって電極全体の触媒能力が減少してしまうことが問題視されていた。そこで、触媒性能を左右している化学ドーパ量と電気伝導度のトレードオフ関係に着目した。まず、化学気相蒸着(CVD)法によって電気伝導度が非常に良い多孔質グラフェン(1  $\mu\text{m}$ )を作製し、その表面に非常に高い化学ドーパ濃度を持つ多孔質グラフェン(75 nm)を担持することで図 1(a)に示した高い化学ドーパ濃度と高い電気伝導度からなる階層構造を持つ多孔質グラフェンを作製した。図 1(b)はその場元素マッピング測定結果であるがコブに窒素と硫黄元素が集中し、その他の領域には元素がドーパされていないことを示している。これらのグラフェンをカソードとして用いて0.5 M 硫酸性水溶液中での水素発生試験を行い、グラフェンの孔サイズや階層構造の違いによる触媒能力の比較を行った。図1(c)は孔サイズが小さくなるにしたがって水素発生能力が上昇していることを示し、さらに一番小さい孔を電気伝導度の良いグラフェンに担持した階層構造を持つグラフェンが一番優れた性能を明らかにした。このように電気伝導度を担う機能と触媒反応を担う機能を切り分けることで白金電極の性能には届かないが過電圧を大幅に小さくすることができた。本研究で理解できた白金電極を再現するための要素は金属を使用しない炭素系電極の触媒設計指針になると期待される。



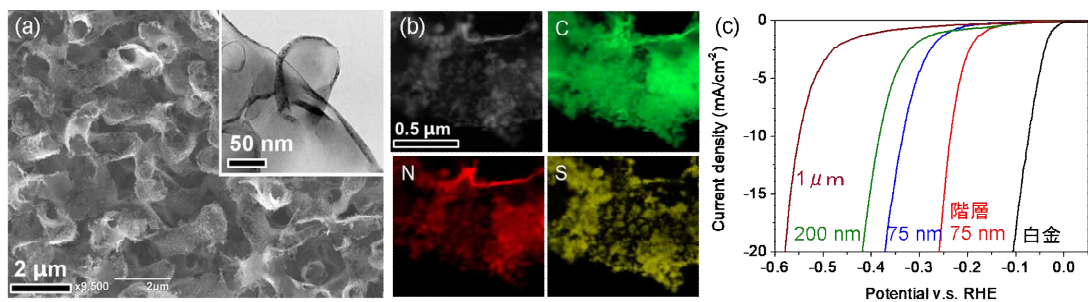


図 1. 本さがけで開発した多孔質グラフェン触媒兼電極. (a) 1 μmサイズの孔を持つ多孔質グラフェンの表面に 75 nm サイズの孔を持つ化学ドーピンググラフェンを担持した階層構造を持つグラフェンと(b)その化学元素マッピング像. (c) 酸性条件下で電気化学測定した水素発生能力の比較(3 極式測定). 各数字は孔サイズの直径を示している。

・研究テーマB「アルカリ性条件下で卑金属を用いた白金代替電極の開発」

アルカリ性条件下で使われる卑金属電極に着目し実用的な電極開発を行った。本研究は既存の卑金属電極よりも優れた触媒性能を持ちアノードでもカソードでも使用できる両極兼用電極の開発を目指した。酸素発生能力が高いアノードはニッケルコバルト合金、水素発生能力が高いカソードはニッケルモリブデン合金が良い報告されている。一般的に多孔質構造を持つ電極は平板電極よりも比表面積が広く触媒活性が高いため、本研究では図 2(a-c)に示したようにこれらを合金化した卑金属を多孔質化し発泡ニッケルの表面に担持した電極を作製した。この 3 元合金触媒担持発泡ニッケル電極をアルカリ性条件下でアノードとカソードの兼用電極としてアルカリ水電解実験を行った。図 2(d)に 1.0 M の水酸化ナトリウム水溶液中での電流電圧測定結果を示した。本 3 元金属触媒を担持した発泡ニッケルは触媒を担持していない状態の発泡ニッケルよりも電解電圧が 0.4V 減少することが明らかとなった。また、酸化ルテニウム触媒をカソード、白金炭素触媒をアノードとした電極ペアと比べてほぼ同等以上の触媒性能を示し、図 2(e)のように長期に渡って安定した動作をすることから、本 3 元合金触媒担持発泡ニッケルはアルカリ性条件下で白金代替電極になれると期待される。

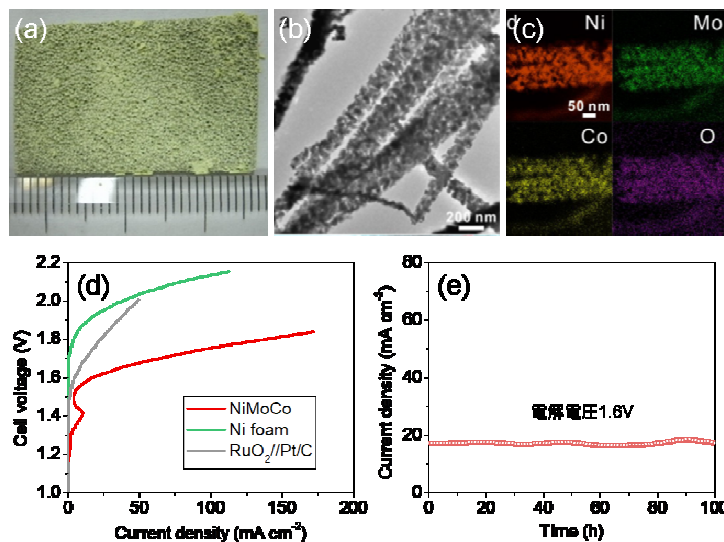


図 2. 3 元合金卑金属触媒担持発泡ニッケル電極. (a)3 元触媒担持発泡ニッケルの写真. (b-c)電極表面に担持されている 3 元合金触媒の電子顕微鏡像とその元素マッピング. (d) 3 元合金触媒担持発泡ニッケルの電流電圧特性.触媒を担持してない発泡ニッケルと酸化ルテニウム/白金炭素をそれぞれ担持した発泡ニッケル電極と比較した. (e)電解電圧 1.6V における定電圧測定.

### ・研究テーマC「酸性条件下で腐食しない卑金属を用いた白金代替電極の開発」

研究テーマBの卑金属電極はアルカリ性条件下で白金代替電極になれるほど高性能だが酸性条件下で使用することができない。その理由は当然ながら酸性条件下での卑金属の腐食である。そこで研究テーマCでは研究テーマAで得られた知見を研究テーマBで開発した卑金属電極と融合させることで酸性条件下でも腐食せずに使用できる卑金属電極の開発を目指した。耐腐食性卑金属の開発を多角的に検討した結果、図3(a-b)に示したように多孔質グラフェンの表面に卑金属ナノ粒子を担持し、そのナノ粒子表面をさらに窒素ドーピンググラフェンで保護した卑金属電極を開発した。図3(c)に0.5 M 硫酸水溶液中での本窒素ドーピンググラフェン/卑金属ナノ粒子/多孔質グラフェンをカソードとして水素発生能力の試験を行った結果を示す。水素発生過電圧が0.32Vのとき、200 mA/cm<sup>2</sup>を1週間保持し、腐食を抑えかつ卑金属が

本来持つ触媒性能を最大限発揮することができる電極の開発に世界で初めて成功した。このような特性を持つカソードを電解セルに組み込んで実験を行った。図3(d)は本グラフェン/卑金属複合電極をカソードと白金炭素をアノードおよび白金炭素をカソードとアノードとして用いた試験結果を比較した。本グラフェン/卑金属複合電極はカソードとして十分に白金代替電極として機能し、電解セル実験で白金代替の可能性を実証することができた。

以上より、本研究で得られた研究テーマA~Cの成果により、アルカリ性条件下や酸性条件下で用いられる水電解装置における白金電極の非白金化への貢献が期待される。

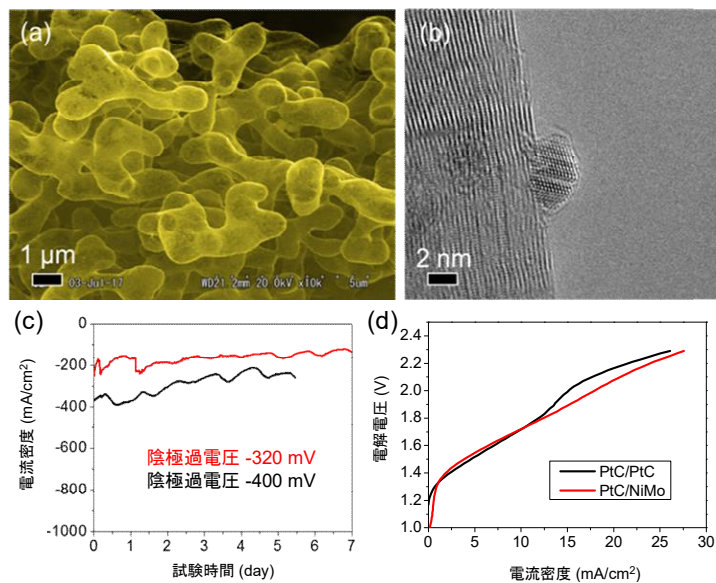


図 3. (a)卑金属ナノ粒子を担持した多孔質グラフェンの全体像を映した電子顕微鏡像. (b)ナノ粒子表面をグラフェンで覆った状態を観察した電子顕微鏡像. (c)本グラフェン/卑金属ナノ粒子/多孔質グラフェンをカソードとして用いた時の定電圧における水素発生能力と耐久能力. (d)卑金属ナノ粒子/多孔質グラフェンをカソード、白金炭素をアノードとして組み合わせた時の電流電圧特性.

### 3. 今後の展開

今後は本研究で開発した非金属系炭素電極の白金代替に向けた更なる基礎研究の展開と耐腐食性卑金属電極による白金代替電極の実証試験を続ける予定です。特に酸性条件下で完全に溶けない本卑金属電極は白金電極の100分の1のコストで作製が可能であることから、白金代替が可能な卑金属電極を目指して研究を継続していきます。また、耐腐食などの特徴からこれまで酸性条件下での使用が難しかった卑金属を活用できる機会が増えると考えられます。今回実例で示した水の電気分解用の水素発生電極のみならず、固体触媒、燃料電池用電極、スーパーキャパシタや蓄電池などといったエネルギー関連材料などの先端材料として幅広い用途・

応用展開が期待されます。今後は本さがけで得られた技術の実用化を目指し、企業と連携を進めていく予定です。

#### 4. 自己評価

本研究は酸性条件下で触媒性能を発揮する非貴金属系電極の開発と詳細なメカニズムの理解という新しい切り口で研究に臨むことができました。その結果、炭素系触媒では効率的な触媒反応を促すための構造と触媒活性点の理解などによって炭素系触媒の設計指針を示すことに成功しました。また、それらの炭素系電極を卑金属表面に張り付けることで卑金属の表面状態を制御し卑金属が酸性条件下でも触媒として使用できる可能性を示すことが出来ました。さらに、実験室レベルの水の電気分解装置で耐腐食性卑金属電極が白金と同等の性能を持つことを明らかにすることができたため、耐腐食性卑金属電極の白金代替電極としての可能性を示せたと考えています。これらはさがけ研究を通じて他のさがけ研究者の異分野の研究を知り、総括やアドバイザーの幅広い視点や異なる考え方を学ぶ機会を頂き、それらの有機的な相互作用の末に生み出された研究成果であり、自分一人では到底辿り着けない素晴らしい研究になったと感じています。また、これらの相互作用を経て申請時よりも深く掘り下げたサイエンスが展開できたと確信しています。

本さがけ研究のアウトリーチ活動を精力的に行った結果、社会実装の問題点については大手保険会社との連携、量産化に向けた開発については大手メーカーとの学術指導を開始するところまで進展し、本さがけ研究を社会に発信し多くの方々に興味をもってもらえたことは大変印象深く、今後の研究活動と一般社会との関わりを一層強化していきたいと強く思います。

最後に本研究は水素関連のエネルギーキャリア研究に対してどのような貢献が出来るのか不透明で苦労した時期もありましたが、とにかく自由に研究をさせてくれた本領域でなければ花開かなかった成果であり、さがけ研究者の意思を最大限尊重して応援して下さった江口研究総括とアドバイザーの先生方に深く感謝致します。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1)論文(原著論文)発表

1. Yoshikazu Ito, Yuhao Shen, Daisuke Hojo, Yoji Itagaki, Takeshi Fujita, Linghan Chen, Tsutomu Aida, Zheng Tang, Tadafumi Adschiri, Mingwei Chen\*, Correlation between Chemical Dopants and Topological Defects in Catalytically Active Nanoporous Graphene, Adv. Mater., 2016, 28, 10644–10651.
2. Yoshikazu Ito, Tatsuhiko Ohto, Daisuke Hojo, Mitsuru Wakisaka, Yuki Nagata, Linghan Chen, Kailong Hu, Masahiko Izumi, Jun-ichi Fujita, Tadafumi Adschiri, Cooperation between holey graphene and NiMo alloy for hydrogen evolution in acidic electrolyte, ACS Catal. 2018, 8, 3579–3586.
3. Kailong Hu, Tatsuhiko Ohto, Linghan Chen, Jiuhui Han, Mitsuru Wakisaka, Yuki Nagata, Jun-ichi Fujita, Yoshikazu Ito, Graphene Layer Encapsulation of Non-Noble Metal Nanoparticles as Acid-Stable Hydrogen Evolution Catalysts, ACS Energy Lett., 2018, 3, 1539–1544.

4. Linghan Chen, Jihui Han, Yoshikazu Ito, Takeshi Fujita, Gang Huang, Kailong Hu, Akihiko Hirata, Kentaro Watanabe, Mingwei Chen, Heavily Doped and Highly Conductive Hierarchical Nanoporous Graphene for Electrochemical Hydrogen Production, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 13302–13307.

5. Kailong Hu, Mingxing Wu, Satoshi Hinokuma, Tatsuhiko Ohto\*, Mitsuru Wakisaka, Jun-ichi Fujita, Yoshikazu Ito, Boosting Electrochemical Water Splitting via Ternary NiMoCo Hybrid Nanowire Arrays, *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 2156–2164.

## (2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件 (公開前の出願件名については件数のみ記載)

## (3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### 【主要な学会発表】

#### 国際学会招待講演

1) Yoshikazu Ito, 3D graphene expands graphene applications for sustainable societies, Interdisciplinary Symposium for Up-and-coming Material Scientists 2017 (ISUMS2017), June 9th, June 8th–9th, 2017, Osaka, Japan.

2) Yoshikazu Ito, Three-dimensional nanoporous graphene for metal-free energy harvesting devices, 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, July 3rd–8th, 2016, Nara, Japan.

#### 国内学会招待講演

1) 伊藤良一, “3次元グラフェンの合成と物性評価およびデバイス応用”, 物理学会, 金沢, 2016年9月13日～16日.

2) 伊藤良一, 化学結合を制御した多孔質グラフェンの物性とその応用研究, 第11回酸化グラフェンシンポジウム, 東北大片平キャンパス, 12月21日.

### 【受賞】

英国王立化学会・日本化学会 PCPP Prize 2016

平成 29 年度 科学技術分野 文部科学大臣表彰若手科学者賞

### 【プレスリリース等】

酸性条件下でも腐食しない卑金属電極

<http://www.tsukuba.ac.jp/attention-research/p201806181400.html>

# 研究報告書

## 「エネルギーキャリアとしてのアンモニア普及へ向けた難燃性固体燃料とアンモニアの混焼による着火特性改善効果の解明」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年10月～2019年3月

研究者: 橋本 望

### 1. 研究のねらい

将来の有望なエネルギーキャリアの一つとして、常温で加圧することにより容易に液化することができ、輸送コストや貯蔵コストが低いと考えられるアンモニアが注目されている。アンモニアを直接燃料として用いる燃料電池に関する研究や、ガスタービンでの直接燃焼による発電システムに関する研究も行われているが、その実用化・大型化には長い時間が掛かることが予想され、普及期に必要な大きな需要の確保が難しいことが想定される。一方、既存の発電用大型ボイラ等にアンモニアを燃料として導入することは、技術的ハードルが比較的安くエネルギーキャリアとしての普及段階に必要な大容量の需要を短期間に確保することができると考えられる。また、燃料の一部としてアンモニアを導入し、固体燃料と混焼することにより、固体燃料の燃焼が促進され、難燃性固体燃料の導入も可能となることが期待される。さらに、CO<sub>2</sub> 排出原単位の大い固体燃料の一部を、アンモニアによって代替することにより、CO<sub>2</sub> 排出量を削減することができる。

しかし、発電用大型ボイラ等において、燃料としてアンモニアが大量に導入された例はこれまで無く、アンモニアの導入による着火・火炎伝播特性改善効果についても解明されていない。そのため、本研究では、アンモニアと固体燃料の混焼による着火・火炎伝播特性改善効果を明らかにすることを目的とする。

既存の発電用大型ボイラや工業炉に、アンモニアが導入されれば、新しいエネルギーキャリアの普及期に必要な大量の需要を確保できると共に、これまで利用が難しかった低着火性固体燃料の利用が促進されることによる固体燃料コストの削減も期待される。また、必要な固体燃料の一部を、エネルギーキャリアによって代替することにより、CO<sub>2</sub> 排出量を削減することができる。

本研究では、一様乱流場において固体燃料の火炎伝播実験を行える実験装置を開発し、乱流強度、燃料濃度および燃料性状が火炎伝播特性に与える影響を明らかにする。また、開発した実験装置を活用し、乱流場におけるアンモニアの火炎伝播特性についても明らかにする。さらに、固体燃料とアンモニアの混焼実験を行い、アンモニアの添加が固体燃料の着火・火炎伝播特性に与える影響を明らかにする。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では、定容容器内の上下に設置されたファンにより任意の乱流強度の一様な乱流場を形成することができ、分散用のガスにより固体粒子を容器内に一様に分散し、容器中央

に設置されたスパークイグナイタにより固体燃料に着火して火炎が伝播する様子を詳細に観察できる実験装置を開発した。開発した実験装置を使用し、様々な乱流強度および固体燃料濃度における微粉炭火炎伝播実験を行った。その結果、火炎伝播速度は乱流強度に大きく依存し、固体燃料濃度の影響は非常に小さいことが分かった。この傾向は、過去に行われた静止雰囲気もしくは層流場における微粉炭火炎伝播実験で得られた、火炎伝播速度が固体燃料濃度に大きく依存する傾向とは大きく異なる。これは、乱流場においては、乱流渦による乱流熱伝達が火炎伝播速度を支配しているためであると考えられる。これにより得られた知見は、実用燃焼機器内の乱流燃焼場を対象とした固体燃料数値シミュレーションの燃焼モデル高精度化に活用することができる。

次に、開発した上述の実験装置にシュリーレン光学系を適用し、様々な乱流強度、当量比条件において、アンモニア/空気予混合気の火炎伝播実験を行った。その結果、乱流場においては、当量比約 0.9 程度の燃料希薄混合気において、最も高い乱流強度まで火炎が伝播できることが分かった。この傾向は、層流場において当量比約 1.1 程度の燃料過濃条件で燃焼速度が最大となる傾向とは大きく異なる。これは、燃料希薄条件において、温度拡散率と物質拡散率の比を示す Le 数が負となり、乱流によって形成された火炎表面の皺が増長される効果があるため、火炎面積が増大して燃焼速度が増加し、より高い乱流強度でも火炎伝播を維持できるためであると考えられる。この知見は、燃焼数値シミュレーションにおけるアンモニアの乱流燃焼速度モデルの高精度化に活用し、アンモニア燃焼ガスタービンの開発に資することができる。

さらに、開発した上述の実験装置を用いて様々な燃料比（燃料中揮発分と固定炭素の比率）の微粉炭を用いて火炎伝播実験を行い、燃料比が高い方が、火炎が伝播し難いという結果を得た。上述の微粉炭と同じ様々な燃料比の微粉炭とアンモニアの混焼実験を行った。その結果、アンモニアの添加により、低着火性固体燃料である高燃料比炭の着火・火炎伝播特性が大きく改善されることが分かった。

## (2) 詳細

研究テーマ A「乱流強度および固体燃料性状が着火・火炎伝播特性に与える影響の解明」

本研究テーマでは図 1 に示す実験装置を開発した。本実験装置では、約 6 L の定容容器内の上下に設置されたファンにより、一様な乱流場を形成することができるようになっている。また、定容容器の四方から、分散用のガスと共に固体燃料粒子を一様に分散できるシステムを備えている。容器中央には点火用のスパーク電極が設置されており、着火後、火炎はほぼ球状に伝播する。伝播する火炎の様子は、容器側面に設置された石英ガラス

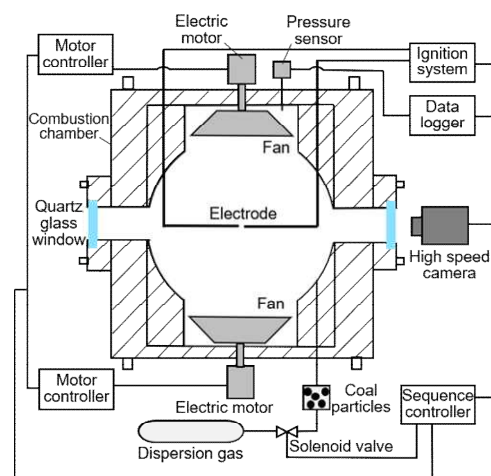


図1 実験装置要

窓を通し、高速度カメラによって記録される。ファンによって形成された乱流場の特性は、Particle Image Velocimetry (PIV)によって計測した。ファンの回転数と乱流強度はほぼ線形な関係を有していることが確認され、ファンの回転数を制御することで、任意の乱流強度の一様乱流場を形成することができる。

開発した実験装置を使用し、様々な乱流強度および固体燃料濃度における微粉炭火炎伝播実験を行った。その結果、図2に示すように、火炎伝播速度は乱流強度に大きく依存し、固体燃料濃度の影響は非常に小さいことが分かった[5.(1)論文 1 参照]。この傾向は、過去に行われた静止雰囲気もしくは層流場における微粉炭火炎伝播実験で得られた、火炎伝播速度が固体燃料濃度に大きく依存する傾向とは大きく異なる。これは、乱流場においては、乱流渦による乱流熱伝達が火炎伝播速度を支配しているためであると考えられる。

この知見は、実用燃焼機器を対象とした固体燃料数値シミュレーションの燃焼モデル高精度化に活用することができる。

### 研究テーマ B「乱流場中におけるアンモニアの火炎伝播特性の解明」

本研究テーマでは、乱流場におけるアンモニアの火炎伝播特性を明らかにし、アンモニア燃焼ガスタービン用バーナ開発の設計指針を得ることを目的としている。図1の実験装置に、シュリーレン光学系を適用し、様々な乱流強度、当量比条件において、アンモニア/空気予混合気の火炎伝播実験を行った。その結果、図3に示すように、乱流場においては、当量比約0.9程度の燃料希薄混合気において、最も高い乱流強度まで火炎が伝播できることが分かった[5.(3)学会発表 5 参照]。この傾向は、層流場において当量比約1.1程度の燃料過濃条件で燃焼速度が最大となる傾向とは大きく異なる。これは、燃料希薄条件において、温度拡散率と物質拡散率の比を示すLe数が負となり、乱流によって形成された火炎表面の皺が増長される効果があるため、火炎面積が増大して燃焼速度が増加し、より高い乱流強度でも火炎伝播を維持できるためであると考えられる。

この知見は、燃焼数値シミュレーションにおけるアンモニアの乱流燃焼速度モデルの高精度化に活用し、アンモニア燃焼ガスタービンの開発に資することができる。

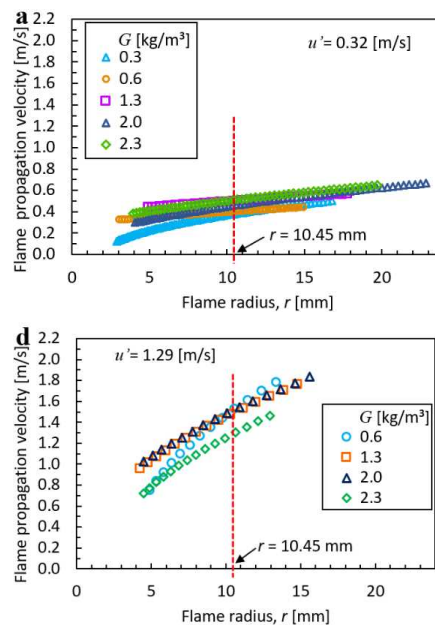


図2 乱流強度が低い条件(上段)および高い条件(下段)における火炎半径と火炎伝播速度の関係

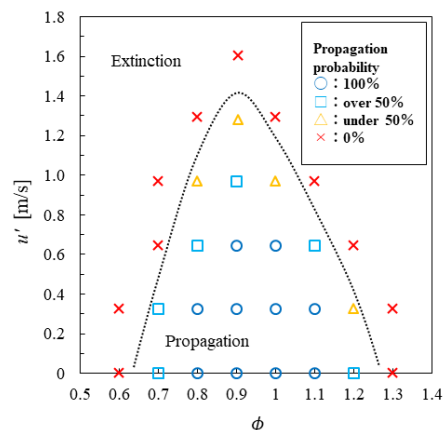


図3 当量比-乱流強度平面におけるアンモニア/空気予混合気の火炎伝播確率マップ

### 研究テーマ C「アンモニアの添加が固体燃料の火炎伝播特性に与える影響の解明」

本研究テーマでは、アンモニアの添加により、固体燃料の火炎伝播特性がどのように変化するかを解明し、石炭火力へのアンモニア混焼指針を得ることを目的としている。

まず、固体燃料の燃料性状によって火炎の伝播特性がどのように変化するかを調べるため、異なる燃料比（燃料中の揮発分に対する固定炭素の比率で、値が高いほど揮発分が少ない）の微粉炭を用いた火炎伝播実験を行った。その結果、燃料比が高いほど、火炎が伝播できる条件は狭くなり、最も燃料比の高い微粉炭では実験を行った全ての条件において、火炎が伝播しなかった。

一方、様々な燃料比の微粉炭、乱流強度で微粉炭とアンモニアの混焼実験を行い、全ての条件において、火炎が伝播し、アンモニアの添加が高燃料比炭の火炎伝播特性を改善する効果があることが確認された。

さらに、混焼実験においては、微粉炭とアンモニアを混焼させた場合の火炎伝播速度の方が、微粉炭とアンモニアをそれぞれ単独で燃焼させた場合の火炎伝播速度よりも速くなる条件があることが明らかとなった。これは、固体燃料粒子である微粉炭とガス燃料であるアンモニアの相互作用によるものと考えられる。どのような相互作用が働き、混焼条件の火炎伝播速度が増加しているかについて詳細に明らかにするためには、さらに実験条件を追加し、様々なアンモニアと酸化剤の当量比条件における実験データを取得していくことが必要であると考えられる。

以上、3つの研究テーマについて、研究テーマ A「乱流強度および固体燃料性状が着火・火炎伝播特性に与える影響の解明」および研究テーマ B「乱流場中におけるアンモニアの火炎伝播特性の解明」については、ほぼ達成できたと考えられる。最後の研究テーマ C「アンモニアの添加が固体燃料の火炎伝播特性に与える影響の解明」については、一部達成できているが、残りの研究期間で実験データを追加し、考察を深める必要がある。

### 3. 今後の展開

今後は、本研究で得られた実験データを基に、数値シミュレーション用の微粉炭/アンモニア混焼モデルの構築を行い、石炭火力へのアンモニア導入前に必要な事前評価を高精度に行える数値シミュレーション技術の構築を図る。

### 4. 自己評価

これまで前例の全く無い、乱流場中の固体燃料の火炎伝播を詳細に観察できる実験装置の開発には当初の想定以上の時間が掛かったが、初期の目的のうちの大部分は達成できたと考えられる。今後は、開発した実験装置を最大限活用することにより、当初の研究目標である実機微粉炭ボイラへのアンモニア導入に関する研究成果だけでなく、固体燃料を取り扱う様々な高温乱流プロセスに活用できる実験データを取得できることから、科学技術及び社会・経済への大きな波及効果が見込めると考えられる。

### 5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表



1. K. Hadi, R. Ichimura, N. Hashimoto, O. Fujita. Spherical turbulent flame propagation of pulverized coal particle clouds in an O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere. Proc. Combust. Inst. 2019, 37, 2935–2942.
2. R. Ichimura, K. Hadi, N. Hashimoto, A. Hayakawa, H. Kobayashi, O. Fujita, Extinction limits of ammonia/air flame propagating in a turbulent field, Fuel, in press.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. 橋本望, Hadi Bin Khalid, 市村涼, 藤田修, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 雰囲気中における球状微粉炭火炎伝播速度に及ぼす乱流強度の影響に関する研究, 第54回石炭科学会議, 2017/10/19.
2. Khalid Hadi, Ryo Ichimura, Nozomu Hashimoto, Osamu Fujita, Experimental Study of Spherical Turbulent Flame Propagation of Pulverized Coal Particle Cloud in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Atmosphere, 11th Asia-Pacific Conference on Combustion, 2017/12/12.
3. 橋本望, アンモニアおよび微粉炭の球状乱流火炎伝播に関する研究, スマートエンジニアリング TOKYO2018, アカデミックプレゼンテーション(招待講演), 2018/7/19.
4. Nozomu Hashimoto, Hadi B. Khalid, Ryo Ichimura, Osamu Fujita, Experimental study on turbulent flame propagation of coal particle cloud in a fan-stirred closed vessel, 14th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry, 2018/9/14.
5. Ryo Ichimura, Khalid Hadi, Nozomu Hashimoto, Akihiro Hayakawa, Hideaki Kobayashi, Osamu Fujita, Experimental study of turbulent flame propagation of ammonia/air mixture in a fan-stirred closed vessel, 14th International Conference on Combustion and Energy Utilization, 2018/11/8.

# 研究報告書

## 「メンブレン一体型光触媒シートの開発と人工光合成反応系の構築」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年10月～2019年3月

研究者: 嶺岸 耕

### 1. 研究のねらい

本研究においては水溶液の入った酸素生成室と、トルエンの入った有機ヒドライド生成室を隔膜で仕切り、その隔膜に光を照射するだけでメチルシクロヘキサン(MCH)が得られるメンブレン一体型光触媒シートを開発し、実際に反応系を構築、その有用性を確認することを狙った。MCHは水素を室温において液化水素にも比肩する高密度に貯蔵できるエネルギーキャリアとして注目されているが、これまでに水を水素源とした光触媒等によるトルエンからのMCHの直接生成は数例に限られ、また、大きな外部バイアスが必要であるか、あるいは紫外光しか用いることが出来ず、太陽光照射下で反応を進行し、かつエネルギー変換効率を示した例はなかった。以上のような状況から、本研究においてはメンブレン一体型光触媒シートを開発、それを用いた人工光合成反応系を構築し、さらに有意な太陽エネルギー変換効率を得られることを実証、エネルギー変換技術としての有用性を示すことを試みた。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究は大まかに (1)「メンブレン一体型光触媒シートの動作確認」、(2)「n型およびp型半導体光触媒からなるメンブレン一体型光触媒シートを開発」、(3)「反応系構築の検討」の3テーマに分けられ、それぞれコンセプト確認、高性能光触媒材料および光触媒シートを開発、反応系構築による実証、という目的で実施した。(1)においては SrTiO<sub>3</sub> の光触媒微粒子からなる酸素生成光触媒シートを作製し、一方でカーボン担持 Pt をカーボンペーパー上に塗布したものをを用いて膜電極複合体(MEA)化して MCH 生成サイトを構築、紫外光照射下での自律的 MCH 生成を検討した。本反応系に適した透光性も有する新規メンブレンを開発することに成功し、また、体積濃度 99%以上の高濃度 MCH を直接生成可能であることを見出した。MCH は水と混ざりにくく、さらに酸化生成物の酸素は気体であることから、生成物の分離・生成がほとんど必要ない人工光合成反応系の実現可能性を示したことになる。(2)においては近赤外域に吸収端を持ちつつも反応の駆動力の大きい(ZnSe)<sub>0.85</sub>(CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>)<sub>0.15</sub> 光触媒シートを開発した。さらに MCH 生成条件下においても光触媒材料の安定性を確保できる表面修飾法、および効率的反応サイト構築法を開発することが出来た。また、パラレル構成およびタンデム構成での反応系構築に適した酸素生成光触媒シートも開発し、ZnTe や CdTe といった有望な材料を見出すことが出来た。(3)においては開発した光触媒シートを用いて実際に反応系を構築、水を水素源とした MCH 生成を検討した。結果、疑似太陽光照射下での水を水素源とした自律的 MCH 生成反応を進行することに世界で初めて成功した。一方、MCH 生成光触媒シート自体は 2%以上のエネルギー変換効率が見込める特性が得られていたが、酸素生成光触媒シートが現状では MCH 生成条件で効率的に動作しないことからパラレル構成で 0.16%、タンデ

ム構成で 0.3%程度の太陽エネルギー変換効率に留まった。今後、光触媒材料や表面修飾技術の進展で効率的反応系の実現が見込まれる。

## (2) 詳細

### 研究テーマ(1)「メンブレン一体型光触媒シートの動作確認」

メンブレン一体型光触媒シートのコンセプト確認を目的として本研究を実施した。粒子転写法によって SrTiO<sub>3</sub> の光触媒微粒子からなる酸素生成光触媒シートを作製し、一方でカーボン担持 Pt をカーボンペーパー上に担持したものをを用いて膜電極複合体 (MEA) 化してメチルシクロヘキサン (MCH) 生成サイトを構築した。MEA を隔膜としてトルエンで満たした MCH 生成室と、水溶液で満たした酸素生成室を仕切り、更に SrTiO<sub>3</sub> 光触媒シートを酸素生成室に配置し MEA と接続、コールドミラーを装着した 300 W Xe ランプを用いて紫外光照射を行った。結果、水を還元剤としたトルエンからの MCH 生成が自律に起こることを確認した。酸素生成室を満たしている水溶液を強塩基性とすることで体積濃度 99%を超えるの高濃度 MCH を生成可能であることが確認された。トルエン・MCH は水とは混ざりにくく、かつ酸素は通常気体であることから、これはすなわち水素キャリアである MCH がほとんど分離・精製せずとも直接得られる有望な人工光合成反応系となり得ることを見出した事になる。この他、酸素生成光触媒シートを前述の MEA と一体化したもので気相中においても水分解反応の進行が確認された。これはすなわち CO<sub>2</sub> 等の気体をリアクタンととすることが出来ることを意味し、CO<sub>2</sub> 還元や N<sub>2</sub> 固定による NH<sub>3</sub> 生成への適用可能性が示唆される。一方、メンブレンがトルエンおよび MCH を含んでしまうことから、現状では MCH 生成において酸素生成光触媒シートをメンブレンと単純に一体化することは出来ないという課題が明らかとなった。

### 研究テーマ(2)「n 型および p 型半導体光触媒からなるメンブレン一体型光触媒シートの開発」

上述の SrTiO<sub>3</sub> からなる光触媒シートは紫外光しか利用することができず、太陽光利用には適さない。n 型半導体光触媒からなる光触媒シートは光照射下、表面で酸化反応を進行するので水からの酸素生成系に、p 型半導体光触媒からなる光触媒シートは逆に還元反応を進行するのでトルエンと水からの MCH 生成系にそれぞれ用いることが出来るが、それらを組み合わせることで反応の駆動力を足し合わせ、長波長の光まで利用可能なバンドギャップの小さい半導体光触媒材料が利用可能になる。本研究においては長波長応答を示しつつも優れた特性を示す光触媒材料の開発を行った。特に p 型半導体光触媒材料の開発に進展が見られた。具体的には 900 nm と近赤外域に吸収端を持つ (ZnSe)<sub>0.85</sub>(CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>)<sub>0.15</sub> を開発、バンドギャップにして 1.4 eV 程度であるにもかかわらず、MCH 生成反応の駆動力と相関のある水からの水素生成反応における反応の駆動力が、電圧換算で約 0.9 V と大きいものが得られた。さらに、新規に開発したナノメートルオーダーの厚さで緻密膜が得られる RuO<sub>2</sub> 保護層で表面をコートすることで強塩基条件や高電位条件等の過酷な反応条件でも安定的に動作させることに成功した。この (ZnSe)<sub>0.85</sub>(CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>)<sub>0.15</sub> 光触媒シート上に多孔質 TiO<sub>2</sub> を形成し、さらに Pt 微粒子を担持することで有効な MCH 生成サイトを構築、メンブレンと一体化した MEA とすることで MCH 生成選択率を幅広い反応条件下でほぼ 100%まで高めることに成功している。上述のような検討の結果、太陽エネルギー変換効率 2%が見込める特性の MCH 生成光触媒シートも得ることが出来た。酸素生成系の検討としては、SrTiO<sub>3</sub> や BiVO<sub>4</sub> といった酸化物材料

その他、カルコゲナイド材料も酸素生成系として検討した。結果として吸収端が約 830 nm と近赤外域の CdTe および、吸収端が約 550 nm の ZnTe が後述の平行型およびタンデム型反応系構築に有用な酸素生成系であることを見出した。一方、BiVO<sub>4</sub> は MCH 生成条件においては性能の低下が顕著であることが明らかになり、本反応系に適用するためには新規表面修飾法の開発が必要であることが明らかになった。以上のように、光触媒材料開発および MCH 生成サイト構築技術が大いに進展、MCH 生成条件においても効率的・安定的に動作する光触媒シートを実現することができた。また、将来的により効率的な反応系構築につながる材料・構成も見出すことができた。

### 研究テーマ(3)「反応系構築の検討」

上述の2テーマで開発された光触媒シートを用いて反応系を構築、実際にソーラーMCH生成に取り組んだ。通常のイオン交換性を有する膜はトルエンで膨潤してしまい、MEAが破損する問題が判明し、また、透光性に乏しいものがほとんどであった。これらの問題は、多孔質PTFEにイオン交換樹脂をフィードした膜を新規に開発することで一挙に解決した。この新規に開発したメンブレンを用いたMEAを(ZnSe)<sub>0.85</sub>(CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>)<sub>0.15</sub>光触媒シートを用いて作製、MCH生成系とし、さらに酸素生成系としてSrTiO<sub>3</sub>光触媒シートを組み合わせて水を水素源としたトルエンの水素化反応を行った。(ZnSe)<sub>0.85</sub>(CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>)<sub>0.15</sub>光触媒シートとSrTiO<sub>3</sub>光触媒シートにそれぞれAM1.5G光相当の疑似太陽光を照射した所、太陽エネルギー変換効率約0.16%で水を水素源としたMCH生成反応が進行した。一方、水溶液の含む電解質が反応の選択性に大きな影響をあたえる事も明らかとなった。さらに半透明SrTiO<sub>3</sub>光触媒シートを開発し、半透明SrTiO<sub>3</sub>光触媒シートと(ZnSe)<sub>0.85</sub>(CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>)<sub>0.15</sub>光触媒シートから作製したMEAを用いてタンデム配置の反応系を構築、上段の半透明SrTiO<sub>3</sub>光触媒シートがまず太陽光を吸収・利用し酸素を生成、透過してきた光を(ZnSe)<sub>0.85</sub>(CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>)<sub>0.15</sub>光触媒シートが利用しMCHを生成した。太陽エネルギー変換効率は0.3%程度と、平行構成の2倍程度まで向上し、本構成の有用性を確認できた。なお、水を水素源としたMCH生成反応をより高い太陽エネルギー変換効率で駆動するには、MCH生成に適した組成の水溶液中において効率的に動作する酸素生成光触媒シートの開発が課題である。以上、太陽光照射下で自律的に水とトルエンのみから水素キャリアであるMCHを生成する人工光合成を構築することに世界で初めて成功した。

### 3. 今後の展開

メンブレン一体型光触媒シートのコンセプトの有用性はこれまでに確認され、今後、i)高効率化、ii)クロスオーバー、iii)反応系構築と光触媒シートの相性、iv)より大面積化に適した構造の簡便化といった課題が克服されることにより、太陽光照射下でほとんど分離・生成の必要なく水素キャリアであるメチルシクロヘキサン(MCH)が直接得られる実用的な人工光合成反応系が実現されると考えられる。i)高効率化には光触媒材料の開発の他に、表面修飾を含んだ反応サイト構築技術の開発が、ii)クロスオーバーの問題にはトルエンおよびメチルシクロヘキサンの拡散を阻止する層を含むメンブレンの開発、あるいはそれらを酸化することのない反応選択性のある酸素生成光触媒シートの開発が、iii)反応系構築と光触媒シートの相性では、反応条件

に広く対応可能で MCH 生成に適した条件で効率的に動作する光触媒シートの開発が、iv)より大面積化に適した構造の簡便化においては安価なメンブレンの開発とフレキシブルなメンブレン一体型光触媒シートの実現によって解決されと期待され、それらの課題に今後も取り組んでいく。また、太陽光を利用した水分解水素製造、CO<sub>2</sub>還元や窒素固定等といった他の人工光合成反応にも本研究で得られた知見を利用して展開していく。

#### 4. 自己評価

本研究においては水溶液の入った酸素生成室と、トルエンの入った有機ハイドライド生成室を隔膜で仕切り、その隔膜に光を照射するだけでメチルシクロヘキサン(MCH)が得られるメンブレン一体型光触媒シートを開発し、実際に反応系を構築、その有用性を確認することを狙った。事前に準備された研究計画に沿って全研究実施期間にわたって適切な研究実施体制で望むことができ、また、研究加速と成果につながるよう最大限努力した研究費執行を行うことができた。MCH 生成光触媒シート、酸素生成光触媒シートを開発し、それらを組み合わせることで世界で初めて疑似太陽光照射下で自律的にソーラーMCH 生成を進行する反応系を構築することに成功した。さらに、体積濃度 99%以上の高濃度 MCH が分離・精製の必要なく簡便に得られる非常に有望な人工光合成反応系であることを示す事ができた。また、MCH 生成光触媒シート単体では 2%超の太陽エネルギー変換効率が見込める特性が得られるなど、概ね目標を達成したが、酸素生成光触媒シートの MCH 生成反応条件への適応性の問題から反応系全体としての太陽エネルギー変換効率は残念ながら 0.3%程度に留まった。今後、特に酸素生成系の研究進展に伴い性能が向上していく見込みである。

以上の研究成果は将来的に現状の課題が解決された場合の社会・経済的波及効果は社会エネルギーシステムに関係することから非常に大きいものと考えられる。今後、本研究で得られた成果・知見をもとに、ゲームチェンジングテクノロジーとなるよう研究を展開していきたい。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1)論文(原著論文)発表

1. Y. Ham, T. Minegishi, K. Domen. SrTiO<sub>3</sub> Photoanode Prepared by Particle Transfer Method for Oxygen Evolution from Water with High Quantum Efficiencies. Chem. Commun., 2016,52, 5011–5014.
2. Hiroyuki Kaneko, Tsutomu Minegishi, Mamiko Nakabayashi, Naoya Shibata, and Kazunari Domen. Enhanced Hydrogen Evolution under Simulated Sunlight from Neutral Electrolytes on (ZnSe)<sub>0.85</sub>(CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub>)<sub>0.15</sub> Photocathodes Prepared by a Bilayer Method. Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 15329–15333.
3. Yosuke Kageshima, Tsutomu Minegishi, Takashi Hisatomi, Tsuyoshi Takata, Jun Kubota, and Kazunari Domen. Synthesis of Concentrated Methylcyclohexane as Hydrogen Carrier through Photoelectrochemical Conversion of Toluene and Water. ChemSusChem, 2017, 10, 659–663.

4. Yosuke Kageshima, Tsutomu Minegishi, Yosuke Goto, Hiroyuki Kaneko, and Kazunari Domen. Sustainable Energy & Fuels. 2018. 2. 1957–1965.

5. Jin Su, Tsutomu Minegishi, Yosuke Kageshima, Hiroyuki Kobayashi, Takashi Hisatomi, Tomohiro Higashi, Masao Katayama, Kazunari Domen. CdTe-Based Photoanode for Oxygen Evolution from Water under Simulated Sunlight. J. Phys. Chem. Lett. 2017, 8, 23, 5712–5717

(2)特許出願

研究期間累積件数:1件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】

- 1) 嶺岸耕, 非酸化物光電極によるエネルギーキャリア生成, 日本化学会第98春季年会, 日本大学(船橋市), 2018/3/20–23
- 2) 嶺岸耕, 非酸化物半導体電極の開発と人工光合成反応系の構築, 第二回プレ戦略研究会「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」, 筑波大学, 2018/1/15
- 3) Tsutomu Minegishi, Kazunari Domen, Hydrogen and Methylcyclohexane Production by Solar Water Splitting using Photoelectrochemical Cells, 232nd Electrochemical society (ECS) meeting, National Harbor (MD, U. S. A.), 2017/10/1–5
- 4) Tsutomu Minegishi, Kazunari Domen, Photoelectrochemical Hydrogen and Methylcyclohexane Production using Novel Photocathodes, 9th The International Conference on Materials for Advanced Technologies(ICMAT), Singapore, 2017/6/18–23
- 5) Tsutomu Minegishi, Kazunari Domen. Photoelectrodes for Sunlight Driven Fuel Production. The 6th China–Japan Young Chemists Forum、中国 大連、2016/6/30

# 研究報告書

## 「ギ酸からの高効率水素発生を駆動する多機能集積型金属触媒の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年10月～2019年3月

研究者: 森 浩亮

### 1. 研究のねらい

水素エネルギー社会を構築するためには、水素を貯蔵・輸送可能な形態に変換して、時間や空間を超えて需要先へ届ける技術を構築する必要がある。安全(非可燃性、非爆発性)かつエネルギー密度が高い水素キャリアとして、ギ酸( $\text{HCOOH}$ ,  $52 \text{ gH}_2/\text{L}$ )が注目されている。水中でのギ酸の脱水素化( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ )に必要なエネルギーは、同じ液体のアンモニアや、有機ハイドライドよりも低く、低温での水素生成を可能とする。また、逆反応の二酸化炭素の水素化( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$ )用触媒の発展も相まって、再生可能な水素キャリアとしても高いポテンシャルをもつ。ギ酸を利用した水素発生システムは、非作動時における反応物の安定性および、作動時における高い反応効率を併せ持つ必要がある。そのためには、ギ酸が自己分解しない室温で優れた触媒機能を発揮する高活性かつ長寿命な触媒の開発が鍵となる。また、副反応( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ )により生じた一酸化炭素( $\text{CO}$ )は、燃料電池の白金電極を被毒する作用をもつため、濃度を  $10 \text{ ppm}$  以下に抑制する高い選択性も求められる。

これまで、ギ酸からの水素生成反応において、塩基性高分子担持 PdCu 合金ナノ粒子触媒を世界に先駆け開発してきた。本触媒系は、i) 水中で高い活性を示す、ii) 低温で高性能、iii) 副反応による  $\text{CO}$  生成なし( $3 \text{ ppm}$  以下)、iv) 有機添加剤不要、v) 触媒の分離回収が容易で再利用可能、などの実用化に不可欠な特徴を満たしている。

本課題では、更なる高活性化を目指し、これまで独自に発展させてきた触媒設計指針、技術を融合し、低温で高活性かつ長寿命な触媒機能を発揮する次世代金属触媒の開発を目的とする。具体的には、i) 活性点の精密制御、ii) 触媒反応場の設計、および iii) 太陽光応答性付与の各面からアプローチし、ギ酸分解触媒において既存触媒の一桁向上、ならびに副生  $\text{CO}$  濃度を  $1 \text{ ppm}$  以下に低減することを目指す。理論計算、放射光 *in situ* XAFS を駆使した活性点の局所構造解析、触媒活性の根源の解明も同時に行い、材料の探索・新規触媒設計に有機的なアプローチをする。さらに、逆反応である  $\text{CO}_2$  の水素化による簡便なギ酸合成反応を駆動する金属触媒の開発にも取り組み、ギ酸を基軸とする循環型水素エネルギーサイクルの構築に挑む。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究課題では、ギ酸をエネルギーキャリアとした高効率水素貯蔵発生システムの構築をターゲットとし、『ギ酸からの水素生成触媒』、ならびに『 $\text{CO}_2$  ( $\text{HCO}_3^-$ ) の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成触媒』の開発を行った。ギ酸からの水素生成反応では、弱塩基性アミン官能基を修飾したメソポーラスシリカ、メソポーラスカーボンに固定化した PdAg 合金が有効であることを報告した<sup>3, 5)</sup>。Ag のみでは反応しないが、Pd と合金化することで電子的にリッチな Pd 種が生成し、Pd 単独よりも飛躍的に活性が向上する。また、弱塩基性担体は、金属表面へのギ酸の吸着濃

縮効果、ならびにギ酸 O-H 結合の解離促進という役割を果たしていることを実験、理論計算から明らかにし、重要な触媒設計指針を得るに至った。この概念を拡張し、アミノテレフタル酸リンカーからなる塩基性金属有機構造体(MOF)も担体として有効であることを見出した<sup>1)</sup>。本触媒は可視光を照射すると塩基性 MOF から Pd への電子移動によりさらに電子的に有効な活性種が生成し、反応速度を加速する。さらに Cr を添加した三元型 PdCuCr 合金ナノ粒子触媒では、反応中での凝集が抑制され高い触媒寿命を達成できることを報告した<sup>4)</sup>。

逆反応の  $\text{CO}_2(\text{HCO}_3^-)$  の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成プロセスに関しては、 $\text{CO}_2$  吸着能に優れた層状複水酸化物を担体とし、その表面に原子状に固定化した single-atom の Ru 種が、表面水酸基の電位供与効果により高い活性を示すことを見出した<sup>2)</sup>。一方で、PdAg 合金ナノ粒子担持二酸化チタン触媒も開発した<sup>6)</sup>。Pd の電子状態と触媒活性には相関関係が見られ、電子リッチ Pd の存在下で高い活性が得られた。DFT 計算の結果、Ag との合金化による高い活性は  $\text{H}_2$  解裂能を維持しつつ、 $\text{HCO}_3^-$  種への水素移行ステップの促進に起因していると考えられる。

さらに、一つの反応器内で  $\text{CO}_2$  を介して水素の貯蔵・放出が可能な反応プロセスの構築を目指し、ギ酸合成およびギ酸からの水素生成反応を、pH を変化させるだけで制御できる固体触媒の開発に取り組んだ。特に PdAg 合金ナノ粒子をフェニルアミン基で修飾したメソポーラスカーボンに担持した触媒が、両反応に高い活性を維持しつつリバーシブルに機能することを見出した。

## (2) 詳細

### (2-1) 『ギ酸からの水素生成触媒の開発』

さきがけ研究以前に開発した塩基性高分子担持 PdCu 合金ナノ粒子触媒の高活性化を目指し、i)活性点の精密制御、ii)触媒反応場の設計、および iii)太陽光応答性付与の各面からアプローチした。最終的に触媒活性の一桁向上、ならびに副生 CO 濃度を 1ppm 以下に低減することに成功し当初の目標を達成した(Table 1 参照)。以下開発した各触媒の詳細を示す。

#### (2-1-1)

既存触媒に Cr を添加した三元型 PdCuCr ナノ粒子触媒が、飛躍的に活性を向上させることを見出した。金属量も重要なファクターであり、Pd に対して Cu は 0.5、Cr は 0.1 のモル比で最大となった。XAFS より PdCuCr 触媒では Pd、Cu は 0 価のメタルの状態であるのに対して、Cr は 3 価であり小さな酸化物クラスターとして粒子表面に存在し、ナノ粒子の不可逆的凝集を抑制する効果があることを見出した。また、Pd 触媒の被毒の要因となる CO 生成も 1ppm に抑制し高い触媒寿命を達成させた。さらに Cr の添加は、Pd-formate 種からの C-H 結合の解離ステップを促進していることを同位体実験により明らかにした。以上の効果が相乗的に機能し高い活性が達成された。

#### (2-1-2)

弱塩基性アミン官能基、特にフェニルアミン基を修飾したメソポーラスシリカ、メソポーラスカーボンに固定化した PdAg 合金が有効であることを報告した。Ag のみでは反応しないが、Pd と合金化することで電子的にリッチな Pd 種が生成し、Pd 単独よりも飛躍的に活性が向上する。例えば PdAg/弱塩基性メソポーラスカーボンでは Pd 当たりの turnover frequency (TOF)は



5,638 h<sup>-1</sup>、水素生成速度は 1,070,000 mL h<sup>-1</sup> g<sub>Pd</sub><sup>-1</sup> に達し、既存触媒から一桁以上の向上に成功した。また、弱塩基性担体は、金属表面へのギ酸の吸着濃縮効果、ならびにギ酸 O-H 結合の解離促進という役割を果たしていることを実験、理論計算から明らかにし、重要な触媒設計指針を得るに至った。

(2-1-3)

上記で見出した設計指針に基づき、Au@Pd コアシェル型の金属ナノ粒子を光応答性塩基性 MOF に固定化した触媒を開発した。各種速度論的解析により、光照射下で Au のプラズモン作用により電子リッチな Pd 種が生成し、C-H 結合解裂が促進されることを突き止めた。一方、Zr および Ti 酸化物クラスターとアミノテレフタル酸リンカーからなる光応答性塩基性 MOF は、アミノテレフタル酸由来の塩基性助触媒効果による O-H 結合解裂の促進、ならびに MOF 骨格からの電子注入効果により電子リッチな Pd を創製し、触媒活性をさらに向上させることが証明され、触媒設計指針の妥当性が示された。

Table 1. ギ酸からの水素生成触媒の結果まとめ

触媒金属 ナノ粒子	担体	金属 担持量(wt %)	Pd基準TOF (h <sup>-1</sup> )	水素生成速度 (mL h <sup>-1</sup> g <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> )	文献
PdCu	弱塩基性 イオン交換樹脂	Pd:3wt%, Pd:Cu=1:0.5	340	93,900	従来 触媒
PdCuCr	弱塩基性 イオン交換樹脂	Pd:3wt% Pd:Cu:Cr=1:0.5:0.1	850	146,000	4
PdAg	塩基性 メソポーラスシリカ	Pd: 3 wt%, Pd:Ag=1:1	950	173,000	3
PdAg	塩基性 メソポーラスカーボン	Pd: 1wt%, Pd:Ag=1:0.2	5872	1,070,000	5

HCOOH/HCOONa = 9/1 (1M, 10 mL)、反応温度 75°C

(2-2)『CO<sub>2</sub>(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成触媒の開発』

さきがけ研究当初に開発した塩基性高分子担持 PdCuCr 合金ナノ粒子触媒の活性を、i)活性点の精密制御、ii)触媒反応場の設計から向上させることを目指した。最終的に触媒活性の一桁向上に成功し当初の目標を達成した(Table 2 参照)。以下開発した各触媒の詳細を示す。

(2-2-1)

電子リッチな状態の錯体類似構造を固体表面上に創製することを目的とし、規則的な塩基性水酸基を表面に豊富に有し、かつ塩基性由来の CO<sub>2</sub> 吸着能に優れた Mg-Al 型層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide: LDH)を担体とし、その表面に原子状に分散した single-atom の Ru 種を固定化した。XPS より決定した Ru 3P の結合エネルギーと Ru 基準の TON には相関関係があり、より電子リッチな状態の Ru 種を有する触媒が高活性であった。一方、CO<sub>2</sub> の吸着量すなわち塩基性と触媒活性に相関関係が見られ、CO<sub>2</sub> 吸着量の増大に伴い活性が向上することが分かった。したがって表面水酸基は活性 Ru 種の配位子としてだけでなく CO<sub>2</sub> の吸着濃縮サイトとしても機能している。

(2-2-2)

PdAg 合金ナノ粒子担持二酸化チタン触媒上では、液相での二酸化炭素の水素化によるギ

酸合成反応が高効率に進行することを見出した。Pd/Ag 比は本反応に大きく影響し、Ag70mol% で最も高い活性を示した。さらに、固溶体合金に加え逐次的な還元によりコアシェル型 Ag@Pd ならびに Pd@Ag ナノ粒子担持触媒を合成した。Pd@Ag が最も高い活性を示し、CO 吸着により見積もったナノ粒子表面 Pd あたりの TON は 14,800 に達した(全 Pd 基準の TON は 2496)。各触媒の Pd の電子状態と活性には相関関係が見られ、電子リッチ Pd の存在下で高い活性が得られた。さらに H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> を用いた同位体実験、ならびに NaHCO<sub>3</sub> の濃度依存性の結果から合金効果について詳細に検討した。速度論的考察と DFT 計算の結果、Ag との合金化による高い活性は H<sub>2</sub> 解裂能を維持しつつ、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 種への水素移行ステップの促進に起因していると考えられる。以上の結果は、本反応における高活性触媒の開発の重要な触媒設計指針となる。

Table 2. CO<sub>2</sub>(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成触媒の結果まとめ

触媒金属 ナノ粒子	担体	金属 担持量(wt%)	Pd(Ru)基準 TON@24h	ギ酸生成速度 (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>Pd(Ru)</sub> <sup>-1</sup> )	文献
PdCuCr	弱塩基性 イオン交換樹脂	Pd:3wt% Pd:Cu:Cr=1:0.5: 0.1	278	109	従来 触媒
単核Ru	塩基性 Mg-Al層状水酸化物	Ru: 0.38wt%	698	285	2
PdAg	塩基性 メソポーラスシリカ	Pd: 1wt%, Pd:Ag=1:1	874	342	3
PdAg	塩基性 メソポーラスカーボン	Pd: 1wt%, Pd:Ag=1:1	838	328	5
Pd <sub>core</sub> Ag <sub>shell</sub>	TiO <sub>2</sub>	Pd: 1wt%, Pd:Ag=4:6	2496	976	6

NaHCO<sub>3</sub> aq.(1M, 10 ml), 反応温度 100°C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 1/1(Total 2.0 MPa)

### (2-3)『両機能性固体触媒の開発』

一つの反応器内で pH を変化させるだけで、CO<sub>2</sub> を介してリバーシブルに水素の貯蔵・放出が可能な新たな水素の貯蔵・輸送システムの構築を目指し、酸性条件下でギ酸からの水素生成反応と、塩基性条件下でのギ酸合成反応を駆動可能な触媒の開発を試みた。メソポーラスシリカ表面を、種々のシランカップリング剤を用いて塩基修飾を行った担体に PdAg 合金ナノ粒子を固定化した触媒を用いて反応を行った結果、弱塩基性フェニルアミン官能基を修飾した触媒が両反応に対して最も高い活性を示した。FT-IR により見積もった塩基性強度と触媒活性の相関を調べたところ、非常によい相関関係が見られ塩基性の減少に伴い触媒活性が向上した。

### 3. 今後の展開

『ギ酸からの水素生成』、ならびに『CO<sub>2</sub>(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成』の両反応において、当初の 10 倍以上の活性向上に成功した。また、詳細な構造解析ならびに理論計算からの支援による反応機構の検討により、次世代触媒開発の重要な設計指針も構築できた。しかしながら更なる高活性化、耐久性の向上が課題として残る。例えば実用プラントを意識した場

合、10 t の触媒でギ酸 20 万 t/年を生産できることがひとつの目安になるが、現状では、初期活性で 10t の触媒でギ酸 2 万 t/年に留まる。本さきがけ研究で開発した PdAg/TiO<sub>2</sub> はこれまでの報告例と比較して低圧にて高い活性を示すという特徴があるが、さらに活性の一桁向上を目指す必要がある。その一環として現在、第一列遷移金属を加えた、三元系合金合金ナノ粒子の合成、ならびに TiO<sub>2</sub> 表面修飾などの更なる改良を検討している。

#### 4. 自己評価

研究当初は、『ギ酸からの水素生成触媒の開発』のみをターゲットにしていたが、ギ酸を基軸とする循環型水素エネルギーサイクル構築を狙い、『CO<sub>2</sub>(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)の水素化によるギ酸(ギ酸塩)合成触媒の開発』も研究対象に加えた。両反応において、既存触媒の活性を一桁向上させることに成功し研究目標を達成した。さらに理論計算、放射光 in situ XAFS を駆使した活性点の局所構造解析、触媒活性の根源の解明も同時に行い、次世代金属触媒開発の方法論を世界に先駆け提供できた。本さきがけ研究では、触媒分析装置、分子シミュレーション解析システムなどいくつかの備品を購入した。これの分析機器は、更なる高活性触媒の開発にも不可欠であり、継続して使用する。

本研究で得られた成果は、新規ナノ構造触媒の開発を通じた新たな機能発現と、自然共生型水素生成貯蔵・発生プロセスの構築であり、廃棄物の処理や希少金属触媒に要する経費を低減でき、産業界へ幅広い波及効果をもたらすだけでなく、持続可能な社会を構築するためのキーテクノロジーとなる。さらに、優れた触媒機能と分子・原子レベルでの構造との相関を明らかにしており、ナノテクノロジーを指向する先進的なマテリアルサイエンス分野への波及効果も期待できる。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 論文(原著論文)発表

1. M. Wen, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, "Synergistic Effect of Plasmonic PdAu Nanoparticles Supported on Metal-organic Framework for Boosting Room-temperature H<sub>2</sub> Production from Formic Acid", *ACS Energy Lett.*, 2017, 2, 1-7 (2017).
2. K. Mori, T. Taga, and H. Yamashita, "Single-Atom Ru Catalyst Bound on a Layered Double Hydroxide for Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid", *ACS Catal.*, 2017, 7, 3147-3151
3. K. Mori, S. Masuda, H. Tanaka, K. Yoshizawa, M. Che, H. Yamashita, "Phenylamine-Functionalized Mesoporous Silica Supported PdAg Nanoparticles: A Reversible Heterogeneous Catalyst for the Formic Acid/CO<sub>2</sub>-mediated Chemical Hydrogen Delivery/Storage", *Chem. Commun.*, 2017, 53, 4677-4680.
4. K. Mori, K. Naka, S. Masuda, K. Miyawaki, H. Yamashita, "In Situ Constructed PdCuCr Ternary Nanoparticles within a Basic Resin: Enhanced Activity in the Dehydrogenation from Formic Acid", *ChemCatChem*, 2017, 9, 3456-3462.
5. S. Masuda, K. Mori, Y. Futamura, H. Yamashita, "PdAg Nanoparticles Supported on Functionalized Mesoporous Carbon: Promotional Effect of Surface Amine Groups in Reversible Hydrogen Delivery/Storage Mediated by Formic Acid/CO<sub>2</sub>", *ACS Catal.*, 2018, 8,

2277-2285.

6. K. Mori, T. Sano, H. Kobayashi, H. Yamashita, "Surface Engineering of a Supported PdAg Catalyst for Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Formic Acid: Elucidating the Active Pd Atoms in Alloy Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 8902-8909.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.

発明者: 森浩亮, 山下弘巳

発明の名称: 水素化触媒、水素化触媒の製造方法、及び水素キャリア物質の製造方法

出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構

出願日: 2016/12/28

出願番号: 特願 2016-255193

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

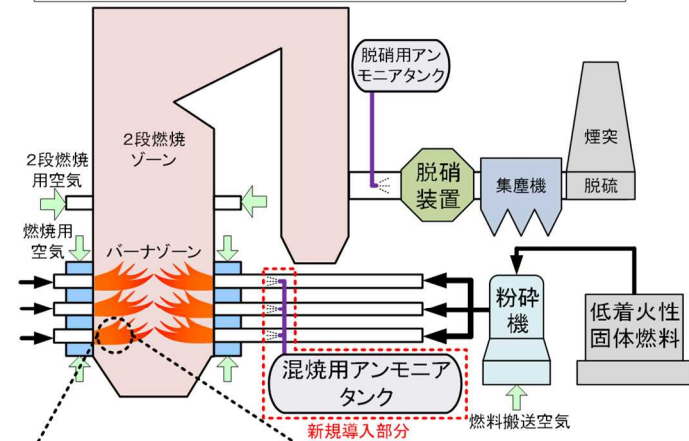
1. 【受賞】第 75 回日本金属学会功績賞(材料化学部門) 2017/3/15  
『ナノ構造制御した金属触媒の創成と新規機能発現に関する研究』
2. 【Invited Lecture】 Kohsuke Mori, Design of Nano-Catalysts for the use of Formic acid as a Hydrogen Energy Storage Material, GREEN2016(台湾、台北), 2016/12/24.
3. 【Keynote Lecture】 Kohsuke Mori, Design of Nano-Catalysts for the Use of Formic Acid as a Renewable Hydrogen Storage Material, Osaka-Kansai International Symposium on Catalysis (OKCAT2017)(関西大学)2017/10/28.
4. 【Plenary Lecture】 Kohsuke Mori, Catalytic Hydrogen Storage/Delivery mediating Formic Acid and CO<sub>2</sub>, 2018 International Symposium on Resource Chemistry (ISRC 2018)(上海、中国), 2018/5/11.
5. 【Invited Lecture】 Kohsuke Mori, Design of Heterogeneous Nanocatalysts for the Synthesis/decomposition of Formic Acid: A Renewable Hydrogen Storage/delivery Mediating Carbon Dioxide, TOCAT2018(横浜、日本), 2018/8/6.

# 乱流場中のアンモニア/固体燃料粒子の混焼機構を解明

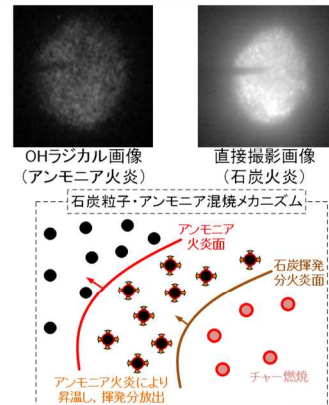
橋本 望（北海道大学 大学院工学研究院・准教授）

研究課題名：「エネルギーキャリアとしてのアンモニア普及へ向けた難燃性固体燃料とアンモニアの混焼による着火特性改善効果の解明」 研究期間：2015.10~2019.03

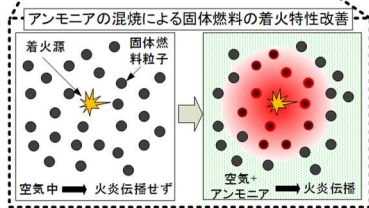
本研究は、火力発電所へカーボン・ニュートラルなアンモニアガスを燃料として導入する際の火炎伝播特性を解明する研究



混焼時はアンモニアの火炎が石炭粒子の火炎を牽引していることを解明



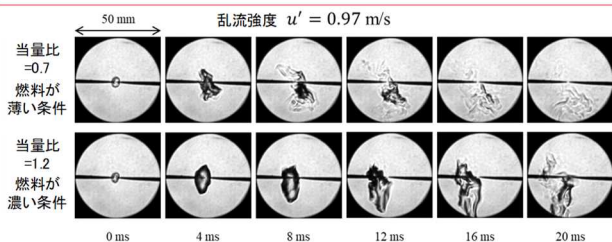
乱流場におけるアンモニアと石炭粒子の混焼実験



・アンモニアは乱流場ではどのように燃えるの？  
・石炭と混ぜたらどのように燃えるの？

世界初の乱流場中における固体燃料粒子の火炎伝播を観察可能な実験装置を開発！！

アンモニア/空気予混合気は当量比が低い(燃料が薄い)条件の方が当量比が高い(燃料が濃い)条件よりも火炎の表面に細かい皺が現れ、火炎面積が増大して乱流場で消炎しにくいことを解明



乱流場におけるアンモニア/空気予混合気の火炎伝播実験

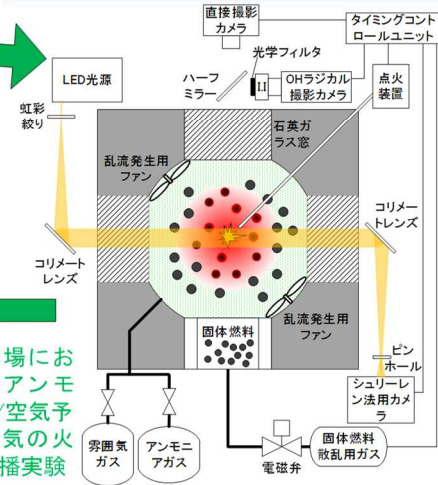


図 本研究の概要

本研究は、カーボンニュートラルなアンモニアを燃料として石炭火力発電所に導入した際の火炎伝播特性を解明することを目的として実施されました。この目的を達成するため、世界初となる、乱流場中における固体燃料粒子の火炎伝播を観察可能な実験装置を開発しました。開発した装置を用いてアンモニアと石炭粒子の混焼実験を行った結果、アンモニア火炎が石炭粒子の火炎を牽引することにより、着火性の悪い固体燃料の火炎伝播特性を改善できることを明らか

にしました。また、開発した実験装置を用い、アンモニア/空気予混合気の乱流場における火炎伝播特性も解明しました。この成果は、アンモニアを使用する発電用ガスタービン燃焼器の数値解析の高精度化に役立てられることが期待されます。

論文

1. Hadi K., Ichimura R., Hashimoto N., et al. Proc. Combust. Inst. 2019, 37, 2935-2942
2. Ichimura R., Ichimura R., Hashimoto N., et al. Fuel 2019, 246, 178-186