

新しいリアルタイム分光分析法 ～水素製造メカニズム解明に貢献～

SATテクノロジー・ショーケース2023

■ はじめに

私達は、次世代のエネルギー技術の開発にむけて、新しい水素製造技術の研究開発を進めている。その中でも、二酸化炭素を使って水素をギ酸として貯蔵し、運んで、最後にギ酸から水素を取り出して使うための水素キャリア技術の社会実装に向けた研究開発に取り組んでいる(図1)。

しかし、実用的な利用のために、例えば化学的側面からは、触媒の高活性化、長寿命化、回収技術、再生技術など様々な課題が山積みである。それら解決の一つに触媒改良があるが、そのためには、二酸化炭素と水素によるギ酸生成メカニズム、そしてギ酸から水素製造メカニズムの分光学的な解明が必要であった。しかし、ガス(二酸化炭素と水素)、そして液体(ギ酸)が混合した状態での解明は、しばしば困難が伴い、有効な分析手段が無かった。

一般的に均一な溶液の場合は、透過法による分光分析が用いられる。しかし、気体(気泡)が液体と混在している場合、プローブ光が、気泡により散乱されるために信号強度が時間的に変動し、正確なスペクトルが得られない(図2)。実際、さまざまな分光分析方法を試した。例えば、一般的な紫外可視(UV-VIS)分光光度計はもちろん、高感度のセンサーを搭載した分光光度計や、高輝度ランプを使った分光光度計などでの試みを行ったが、いずれも、液

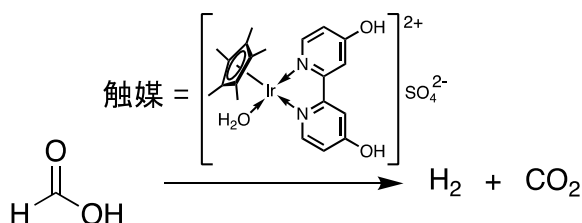
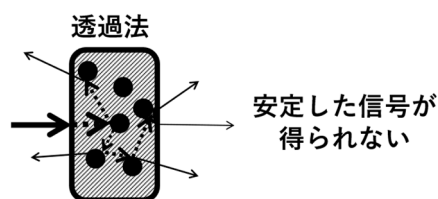


図1 ギ酸からの水素生成反応



ガス等を含む溶液の場合

図2 気体と液体が混在した溶液の場合

体と気体の混合状態が原因で適切な手法が見つからなかった。

全てをあきらめかけた時に、液体と気体を高速で回転させると、溶液セル内にて、気泡がセル内壁から脱離して中心部分に渦糸を形成し、液体が外周に集まることに気づいた。そして、更に固体を追加すると、固体はより壁面近くに集まり、液体が外周付近、そして気体は中心付近と回転に伴う遠心力によって、各成分に応じて綺麗に分離されることが確認された。図3、図4がこれらの概略図である。非常に簡単な原理であるが、この現象を用いれば、気体と液体を分離した状態で分光分析ができると考え、今回の分光分析法の開発に繋がった。

■ 活動内容

1. 分光分析システムの開発

気体・液体・固体がその遠心力で各成分が分離する原理を使い、分光分析システムを開発した。システムの概略図を図5に示す。まず、分光に用いるセルは、高速で回転させるため、円筒状のセルにした。次にシステムは、後述

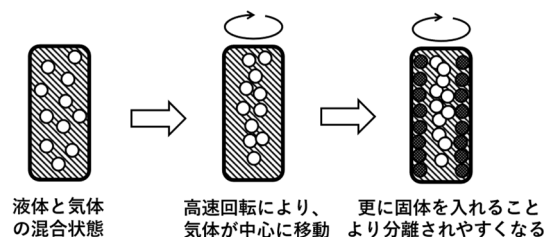


図3 均一な溶液等の場合

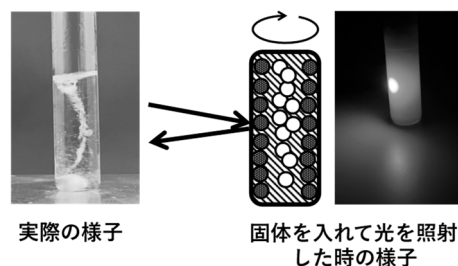


図4 高速回転によって発生ガスが分離されている様子(左)およびレーザーポインタで照射した時の様子(右)

代表発表者 川波 肇(かわなみ はじめ)
所 属 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
触媒化学融合研究センター
問合せ先 〒305-6585 茨城県つくば市東1-1-1
つくば中央 第5事業所
TEL:070-4836-4801 FAX:029-861-4871
h-kawanami@aist.go.jp

■キーワード: (1)紫外可視分光分析
(2)気液分離
(3)水素

■共同研究者:

小平哲也
国立研究開発法人 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門
李 日升
筑波大学大学院 理工情報生命学術院
数理解物質科学研究群 化学学位プログラム
国立研究開発法人 産業技術総合研究所
触媒化学融合研究センター

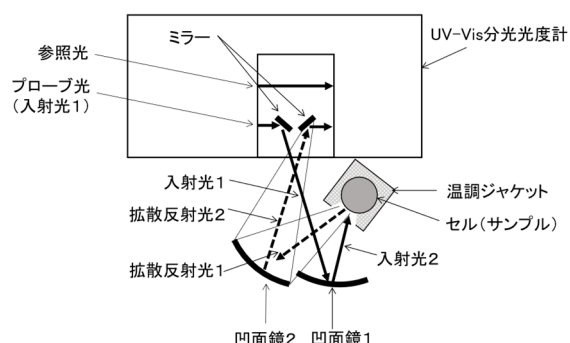


図5 新しい紫外可視分光システム

のとおりセットアップした。まず、市販のUV-Vis分光光度計の入射光1（プローブ光）を一旦装置の外に導き、凹面鏡1で反射させ、セルに照射させる（入射光2）。次にセルから得られる拡散反射光1を凹面鏡（反射鏡2）で集光させ、拡散反射光2を出力光として分光器に導入するように調整した。これによって、試験的に 10^{-5} mol/Lの有機色素（アリザリン）を従来の透過型UV-Vis分光スペクトルと同等のスペクトルが得られることを確かめた。

2. 実験結果および考察

図5のシステムを用いて、セルには、ギ酸（水素キャリア）、イリジウム錯体（触媒）、 α -アルミナ（光拡散反射剤）、水（溶媒）をセルにセットし、80℃でギ酸からの水素生成実験を行った（図1）。当該反応から得られた拡散反射スペクトルから変換したものを図7に示す。

図7中の水素が生成するに伴ってギ酸由来の220nmの最も強い吸収ピークが減少していく様子が観測された。この減少速度から、触媒回転速度（TOF h^{-1} ）を見積もったところ、5467 h^{-1} であった（図8）。別途、ギ酸から生成するガス（水素と二酸化炭素）をガスメーターで計測し、そこから求められたTOFを見積もったところ、4911 h^{-1} であった（図8）。即ち、ガスメーターでは機械的な要因等のためTOF値が若干低く見積もられていたことが判明した。更に、ギ酸の消費速度から見積もった活性化エネルギーは、65.0 kJ/molであった。従来のガスメーターを用いて得られた活性化エネルギーは、71.7 kJ/molであり、6.7 kJ/mol分だけ高く見積もられていたことも明らかになった。以上の結果から、本法は気体・液体混合系でも、より正確にその場観察

を可能とし、様々な解析に適応できることが実証された。

以上、ガスが発泡・混在する種々の溶液反応で、従来の溶液pH、発生ガス種とその量を評価する従来手法に加え、溶液の“色の変化”により、反応の追跡や溶存種の定量が本測定法の技術により評価が可能である。

■ 関連情報等(特許関係、施設)

- (1) *Chemical Communications*, 2022, **58**(79), 11021–11172.
- (2) PCT/JP2022/010262, WO2022/196486.
- (3) 産総研プレス 2022年09月16日発表

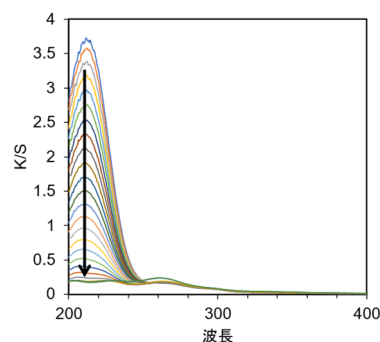


図7 ギ酸脱水素化時に得られたスペクトル

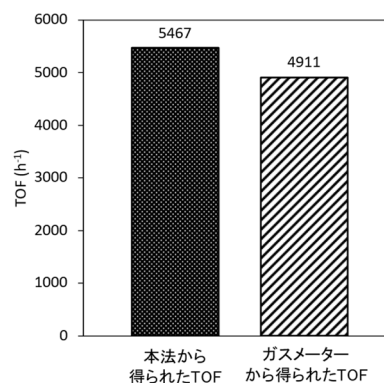


図8 得られたスペクトルから求められたギ酸分解時の触媒回転速度（TOF h^{-1} ）とガスメーターから得られた触媒回転速度（TOF h^{-1} ）