

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		ギ酸からの水素製造の選択的な水熱反応制御のための塩・金属触媒ハイブリッド法			
研究テーマ (欧文) AZ		Selective Path Control of Decomposition of Formic Acid in Hot Water with Hybrid Use of Electrolytes and Metal Cations			
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	姓)ヨシダ	名)ケン	研究期間 B	2011 ~ 2012 年
	漢字 CB	吉田	健	報告年度 YR	2012 年
	ローマ字 CZ	Yoshida	Ken	研究機関名	徳島大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		大学院ソシオテクノサイエンス研究部・助教			
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)					
<p>水素は、水のみしか排出しない究極のクリーンエネルギーである一方で、貯蔵と輸送が実用化への課題である。単体での貯蔵では、液化温度の低さと液化した時の密度の低さが障壁となる。我々は、以前の研究で、ギ酸が水性ガスシフト反応の中間生成物として存在することが実験的に証明し、水素をギ酸として生成・貯蔵することが可能となった。</p> <p>ギ酸を利用した水素「貯蔵」においても、吸蔵と放出のコントロールが課題である。以前にギ酸濃度・温度による制御方法を発表したが、ギ酸を生成物として得る目的に活用するためには、より広範囲のギ酸濃度で適用できる反応設計が求められていた。本研究では、NaCl および金属触媒の安価な添加剤によるハイブリッド法により、ギ酸の分解速度と分解経路の制御が可能であることを見出した。</p> <p>水熱反応は、亜臨界条件である 250 °C、気液共存線上で反応を行った。超臨界条件では、石英管に封入する溶液量により超臨界における密度を制御した。CO と CO₂ への分解経路の選択性は、炭素を同位体化したギ酸 H¹³COOH を用いた分解反応により観測した。ギ酸の初濃度は 1.0 mol kg⁻¹ とし、NaCl は、1.0 mol kg⁻¹ 添加した。金属触媒として、塩化亜鉛を添加した。反応後の生成物の濃度は、NMR (JEOL ECX400) によって測定した。</p> <p>NaCl を金属触媒と組み合わせることにより、HCOOH から CO と CO₂ への競争的な 2 つの反応経路を選択的に制御できることを明らかにした。金属触媒を含むギ酸水溶液の 250 °C における水熱反応において、1.0 mol kg⁻¹ の NaCl を添加した場合としない場合を比較した。NaCl を含まない場合は、金属触媒が CO₂ への分解経路に触媒効果を示すため、生成物はほぼすべて CO₂ であった。一方、NaCl を含む場合には、金属触媒の効果が抑制され、CO₂ の生成は減少し、CO が生成する。CO 生成が優勢という点において、無触媒水熱反応の場合に類似である。これらの結果は、本手法により反応を選択的に制御することが可能であることを示す。</p>					
キーワード FA	水素	ギ酸	亜臨界水	電解質水溶液	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Density effect on infrared spectrum for supercritical water in the low- and medium-density region studied by molecular dynamics simulation							
	著者名 ^{GA}	K. Yoshida, et al.	雑誌名 ^{GC}	The Journal of Chemical Physics					
	ページ ^{GF}	194506	発行年 ^{GE}	2	0	1	2	巻号 ^{GD}	Vol.137, No.19
雑誌	論文標題 ^{GB}	Effect of heavy hydrogen isotopes on the vibrational line shape for supercritical water through rotational couplings							
	著者名 ^{GA}	K. Yoshida, et al.	雑誌名 ^{GC}	The Journal of Chemical Physics					
	ページ ^{GF}	in press	発行年 ^{GE}	2	0	1	3	巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}	高圧高温 NMR 分光法の開発と超臨界水中のダイナミクス・構造・反応の研究							
	著者名 ^{GA}	吉田 健	雑誌名 ^{GC}	高圧力の科学と技術					
	ページ ^{GF}	153~163	発行年 ^{GE}	2	0	1	2	巻号 ^{GD}	Vol. 22, No. 2
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

Control of the decomposition paths of HCOOH into CO and CO₂ is desired for the utilization of formic-acid intermediate in the water-gas-shift reaction for the production and storage of hydrogen energy. I demonstrated the selective path control of the HCOOH decomposition into CO and CO₂ by taking advantage of the hybrid use of ZnCl₂ and NaCl. The NMR analysis shows that ZnCl₂ has a catalytic effect on CO₂ path and the catalytic effect can be finely tuned with variation of ZnCl₂ concentration. NaCl has an effect to slow down the catalytic effect of ZnCl₂ on CO₂ production and can be used to modulate the role of ZnCl₂ and to switch the reaction path from CO₂ to CO production. The present procedure can be used to produce HCOOH with minimum loss of decomposition into CO₂ and to produce H₂ from HCOOH with minimum loss into CO.

The procedure developed here can be used for the in selective path control of HCOOH decomposition in hot water with ZnCl₂ and NaCl. When HCOOH is produced from CO gas, the reaction rate of the production from CO to HCOOH is desired to be enhanced without accelerating the loss of HCOOH into CO₂, while the decarboxylation of HCOOH needs to be accelerated when H₂ is taken out from HCOOH. The present findings can be used to improve the effectiveness of the control of the competing reaction pathways from HCOOH to CO and CO₂.