

触媒および水素吸蔵の概要と将来 技術に関して

平成15年1月29日

独立行政法人 産業技術総合研究所 環境調和技術研究部門

春田 正毅

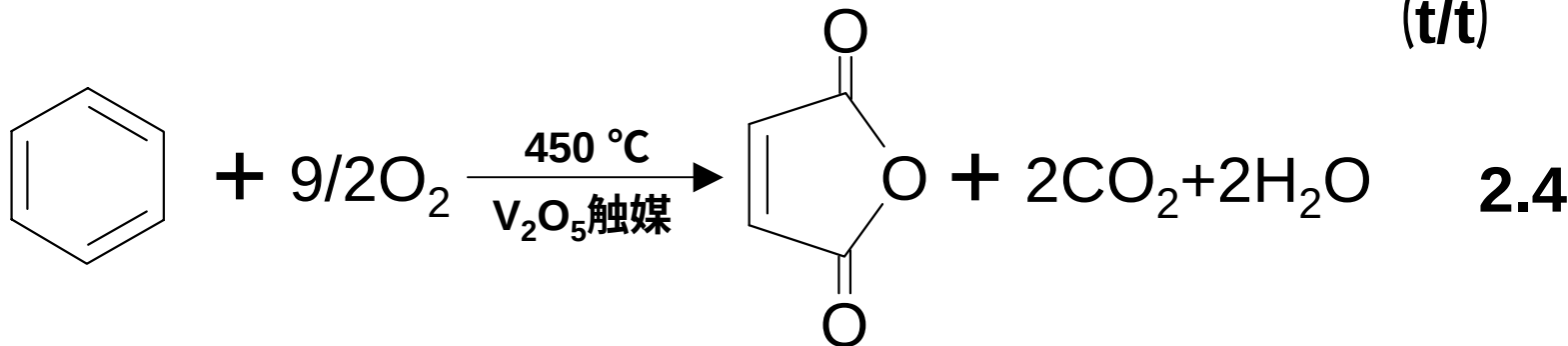
温暖化対策としての触媒技術の主要な役割

1. **化学プロセスの革新**：化学工業は鉄鋼業に次ぐエネルギー多消費産業（製造業全体の約1/4を消費）
2. **化石燃料のクリーン化および改質**：低硫黄、低芳香族の軽油および水素の製造など。
3. **燃焼排ガスの浄化**：大型ボイラーと自動車等の輸送機関。
4. **新しいエネルギー変換**：燃料電池、光水分解など。

化学プロセスの革新によるCO₂排出量抑制： 無水マレイン酸製造の例

国内生産量 17万t/年，世界生産量 57万t/年

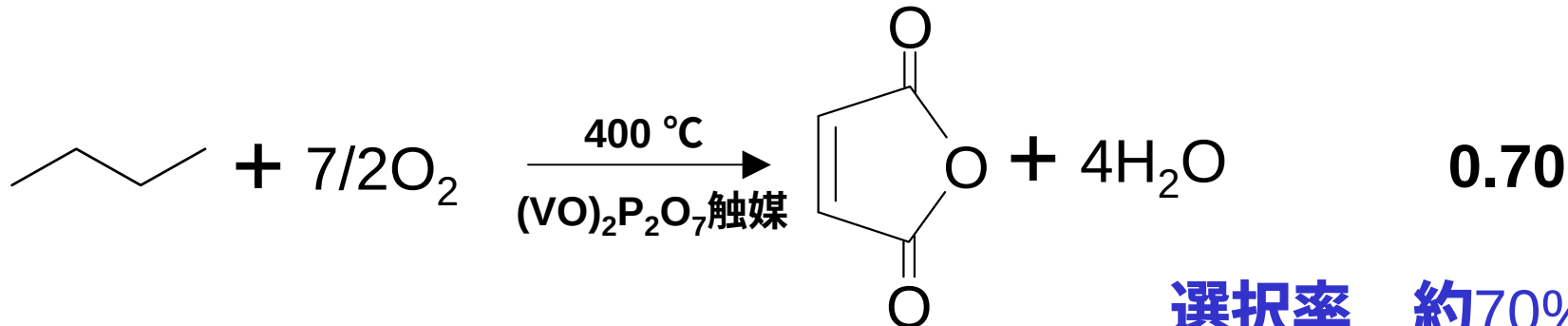
● 従来プロセス：ベンゼン法



CO₂排出原単位
(t/t)

2.4

● 新規プロセス：n-ブタン法



1/3以下に低減

0.70

選択率 約70%

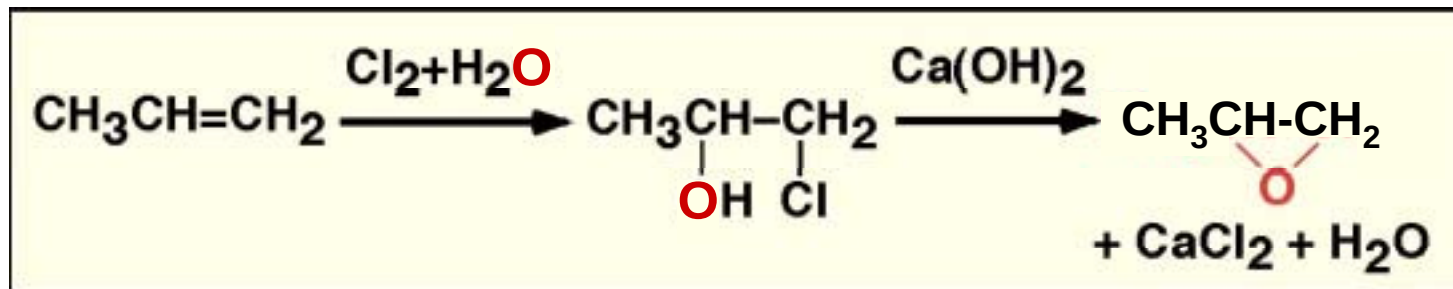
化学プロセスの革新：将来技術

プロピレンオキシド（PO）の合成を例として。

世界生産量 450万t/年，世界市場伸び率 5%/年。

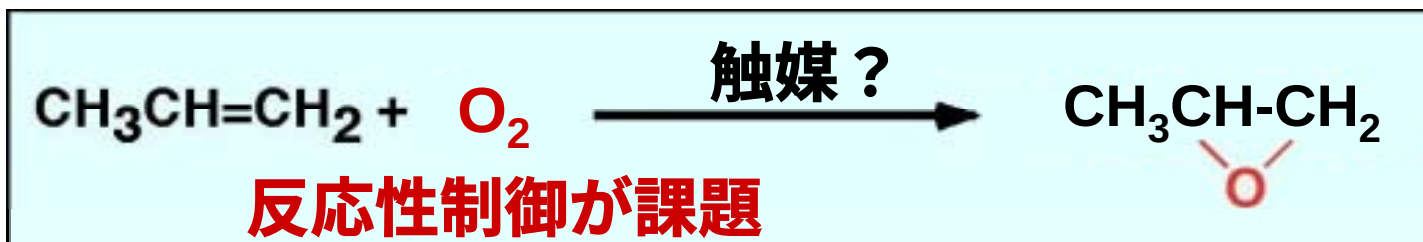
● 現行プロセスの代表例：量論反応のため副産物あり。

$$\text{Eファクター} = \frac{\text{副産物}}{\text{製品}}$$



2.2

● 将来プロセス：安価で豊富な酸素を用いる触媒反応。



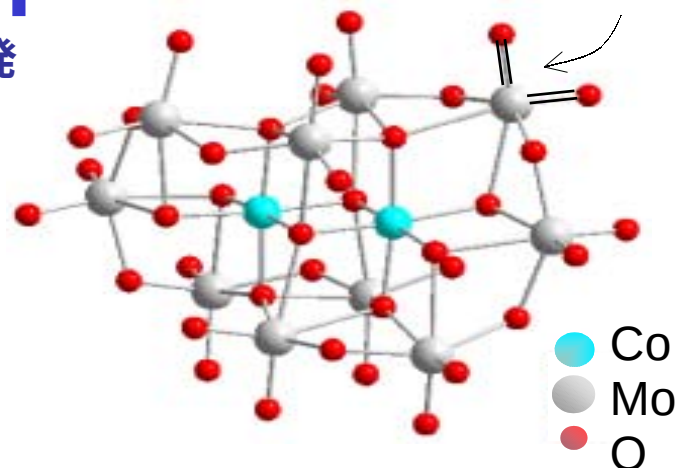
0
(原理的には)

プロピレンオキシド一段合成の現状と将来

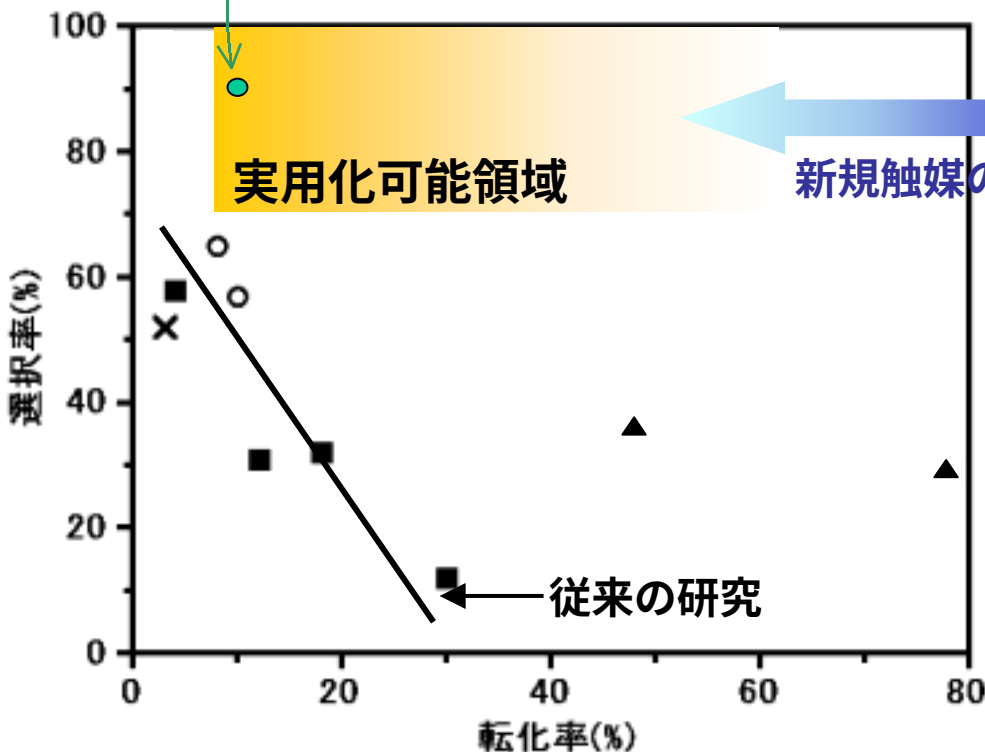
分子状酸素によるエチレンのエポキシ化

候補の一例

cis形dioxo構造



想定されるメカニズム



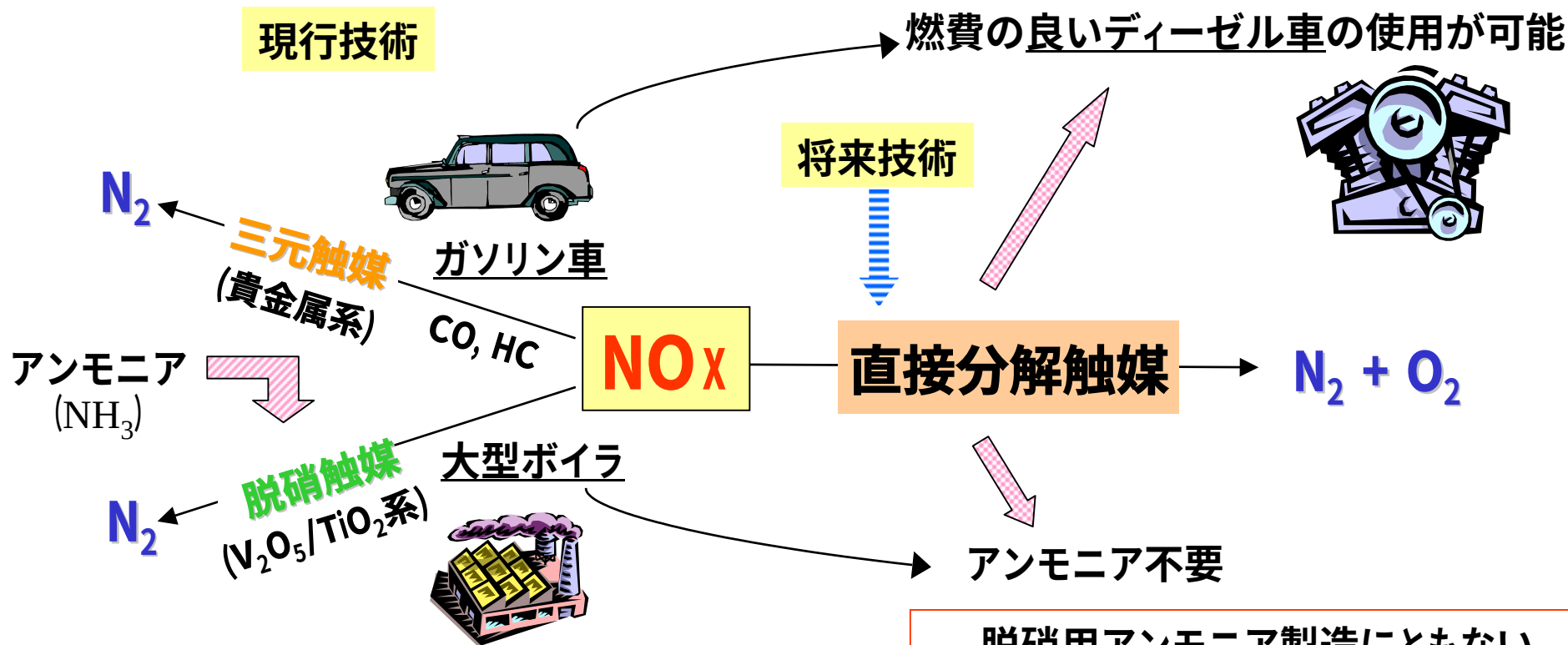
分子状酸素によるプロピレンのエポキシ化における選択率と転化率との関係

×: 銅系触媒
■: 銀系触媒

○: 硝酸塩触媒
▲: 酸化チタン系触媒

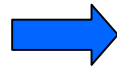
燃焼排ガスの浄化：NO_x還元・分解触媒

ディーゼル自家用車が倍増したとすると約360万トンのCO₂排出量削減

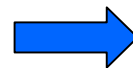


ナノテクによるNO分解触媒の設計

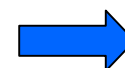
単結晶モデル系



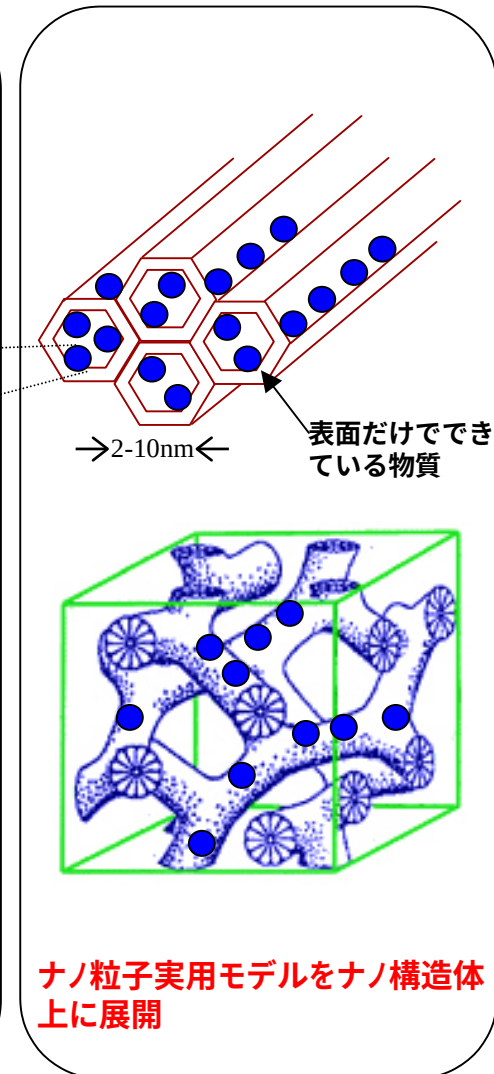
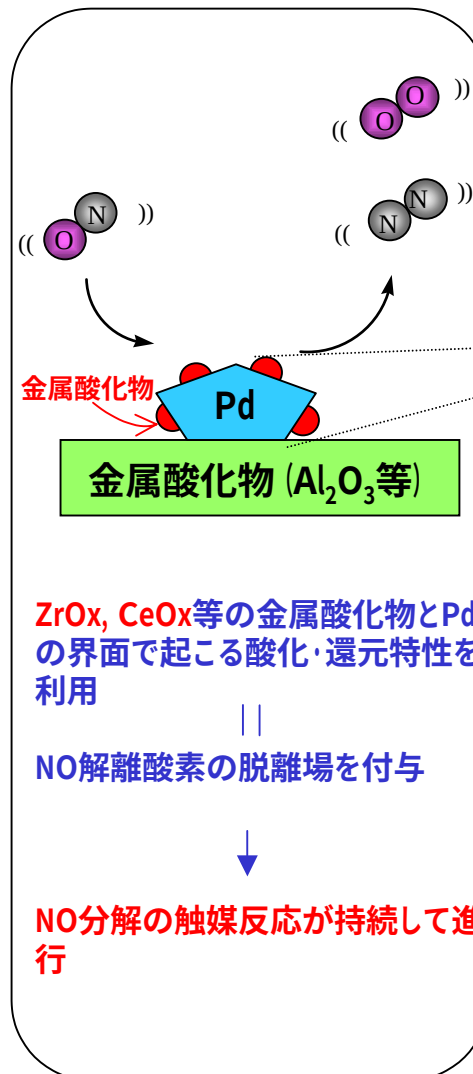
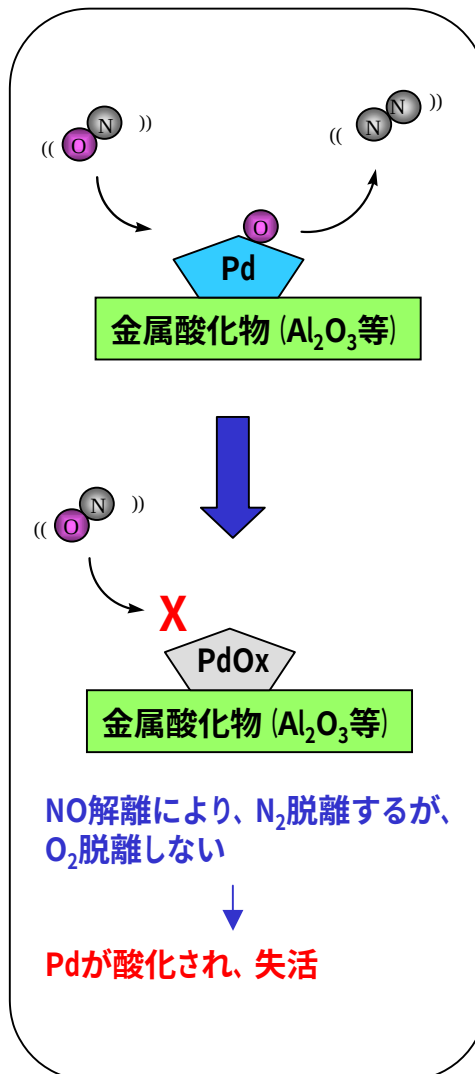
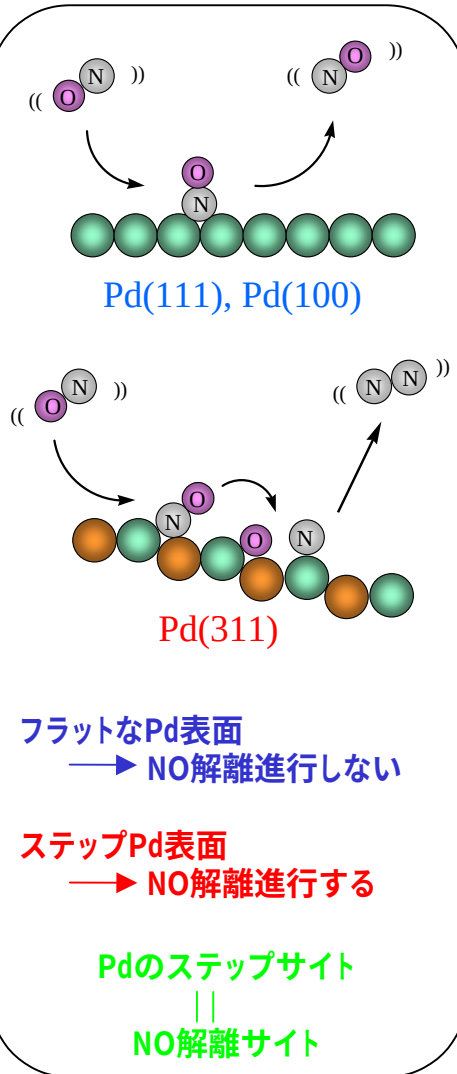
ナノ粒子
単純モデル系



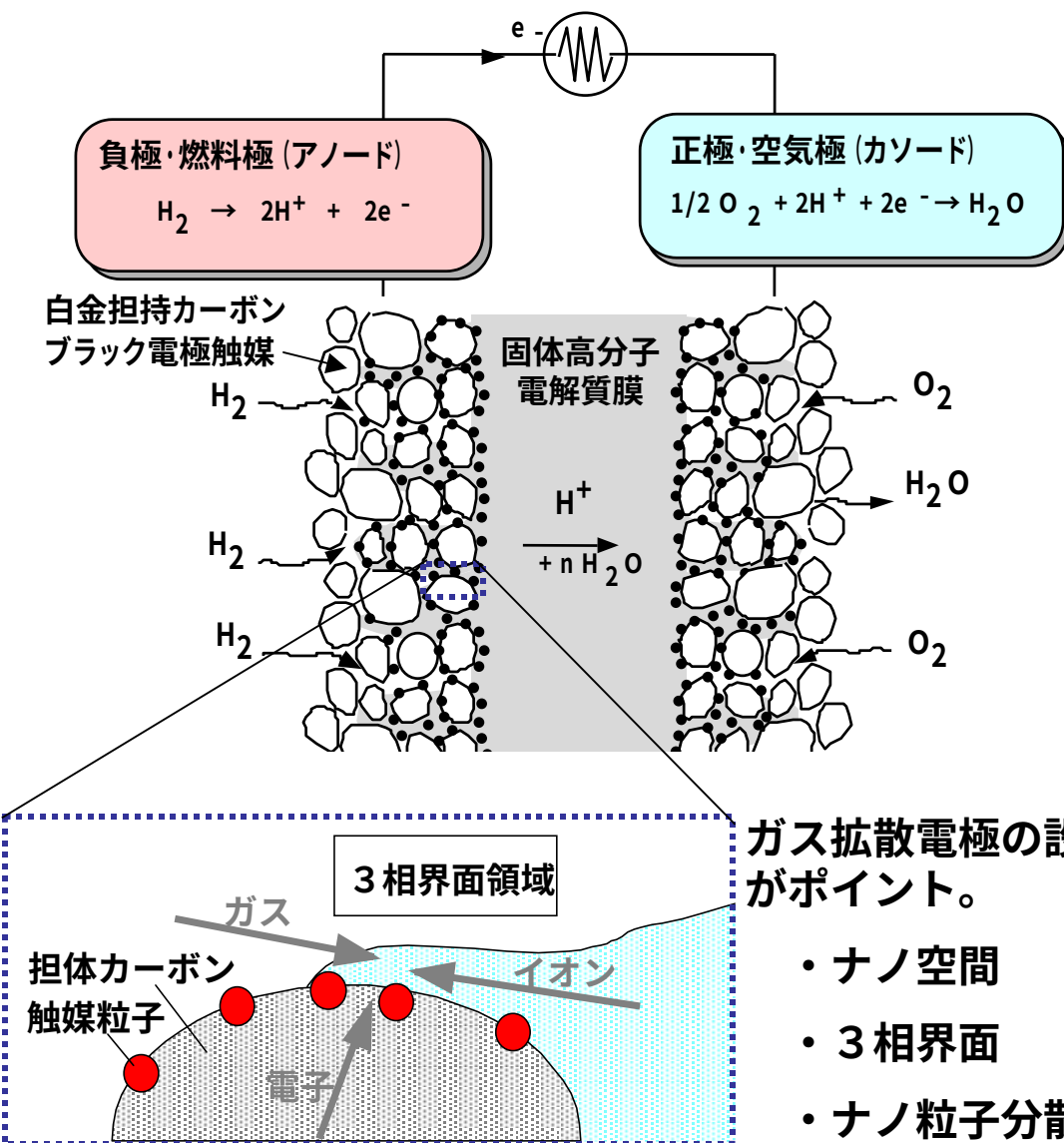
ナノ粒子
実用モデル系



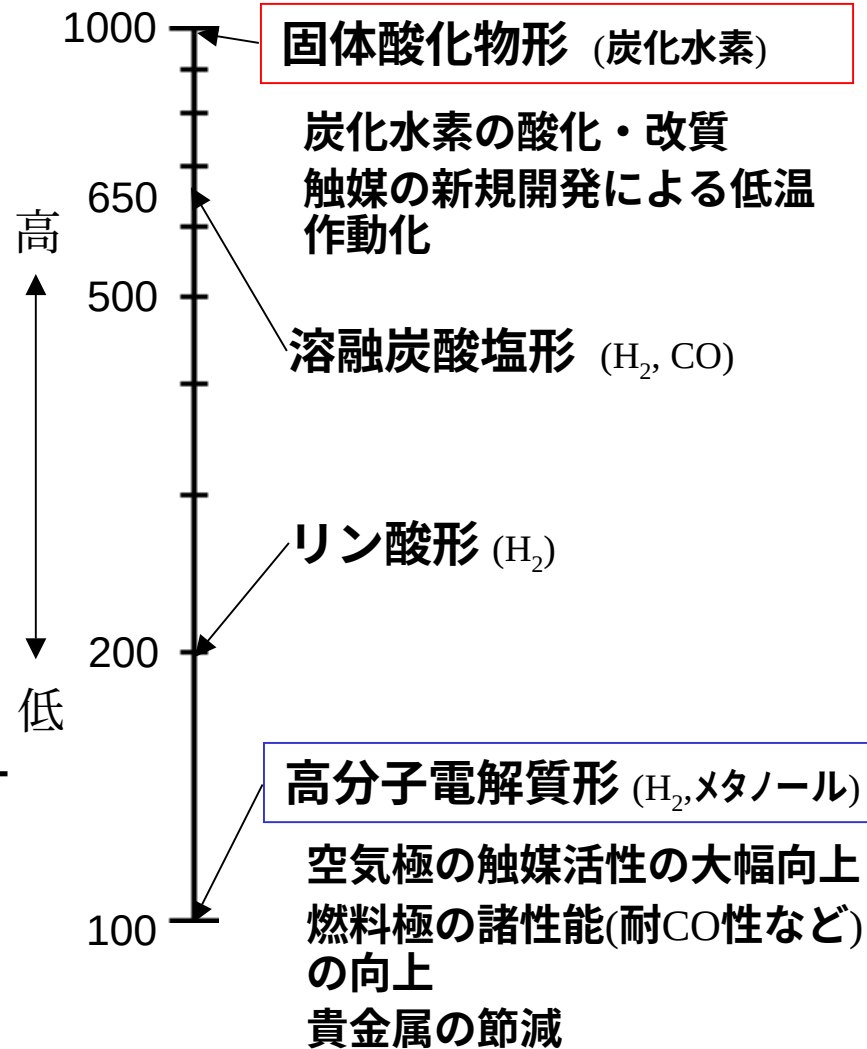
ナノ構造体
担持触媒



燃料電池における触媒技術の課題



動作温度℃



ガス拡散電極の設計がポイント。

- ・ ナノ空間
- ・ 3相界面
- ・ ナノ粒子分散

触媒ナノテクノロジーの5S

1. 寸法 **size**: 変曲点
2. 形状 **shape**: 配位構造
接合構造
3. 特殊場 **site**: 接合界面
多孔体の壁
4. 空間 **space**: 分子認識
5. 時間 **speed**: 自己組織化

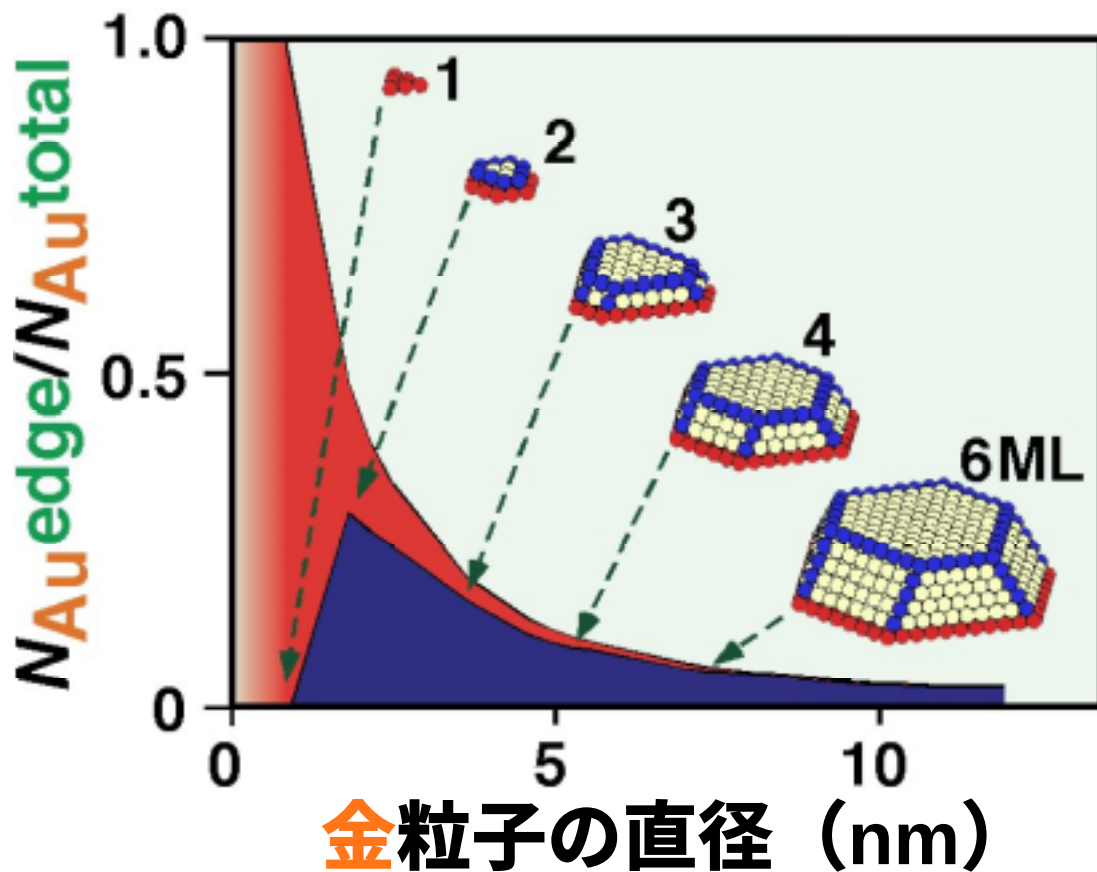
新規触媒材料

ナノ形状触媒

ナノ空間制御
触媒

電極触媒

半球状金属粒子のステップ密度



*Mavrikakis, Stoltze and Nørskov,
Catal. Lett., 64 (2000) 101*

寸法 *Size*

物性急変の変曲点
→ 2 原子層

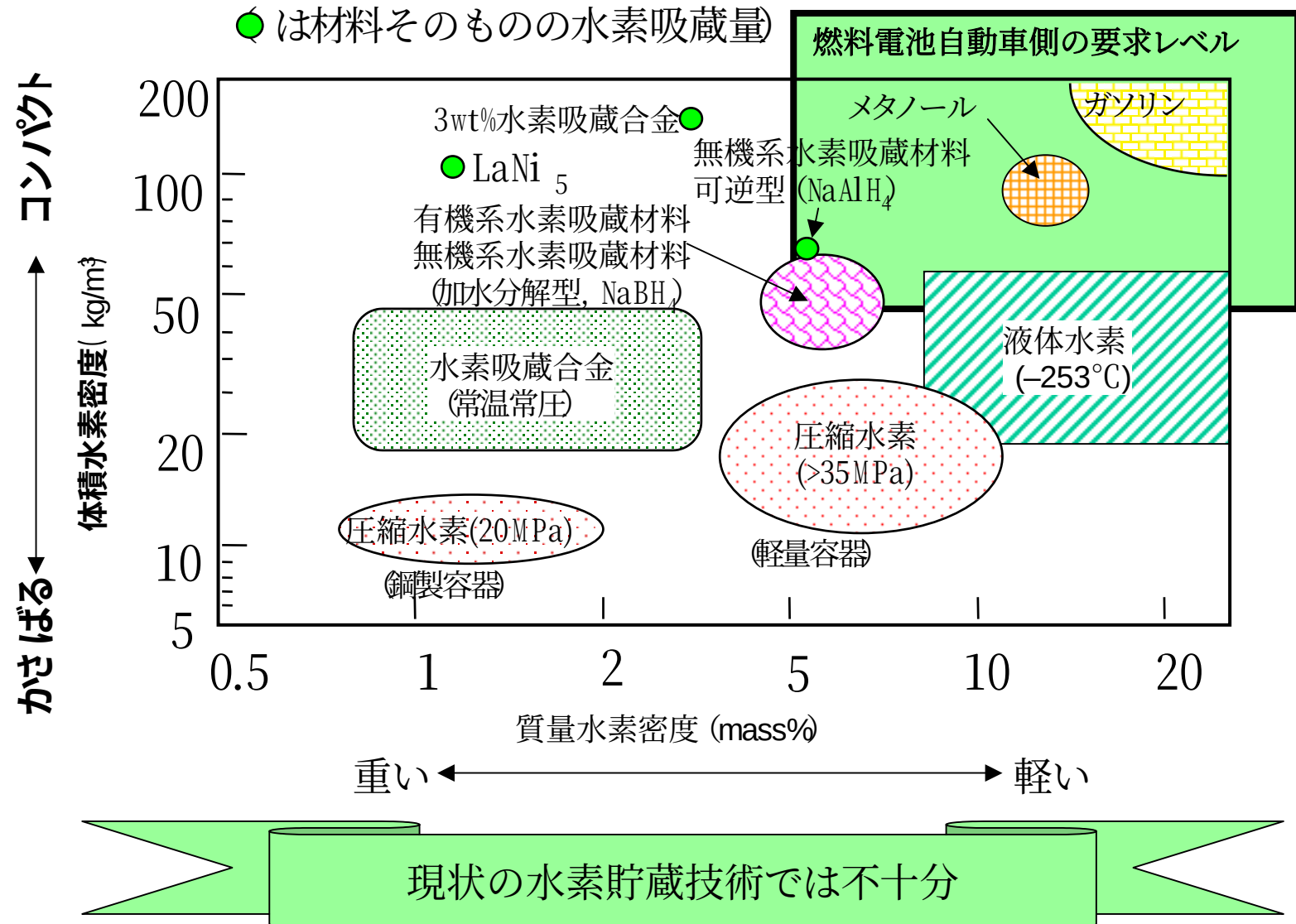
形状 *Shape*

半球状 vs. 球状
→ 接合界面周縁部
(図中赤) の多寡

特殊場 *Site*

新しい反応場
→ 接合界面周縁部
(図中赤) and/or
ステップ (図中青)

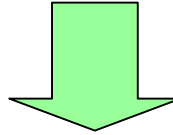
水素貯蔵密度の比較 (貯蔵システム)



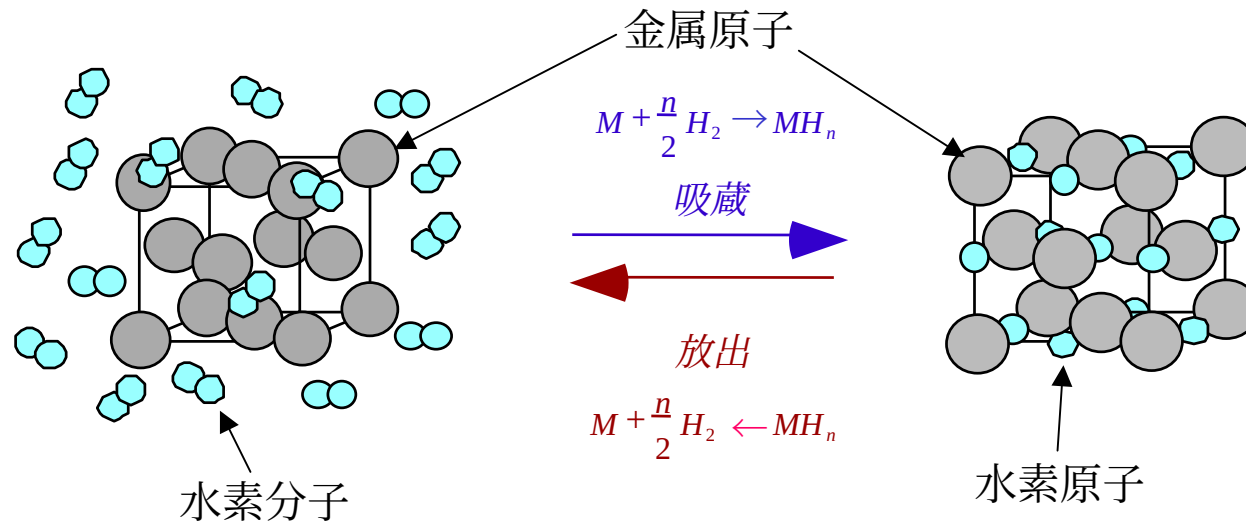
水素吸蔵合金

「水素を可逆的に吸蔵放出することのできる合金」

水素は金属原子の間に原子状態で存在



常温常圧の水素ガスを約1000分の1の体積で貯蔵可能



例

LaNi₅

TiFe

ZrMn₂

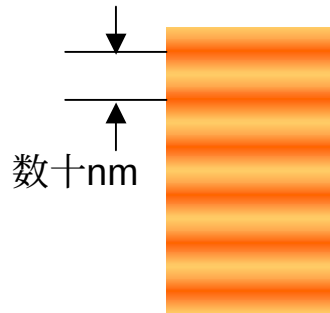
Mg₂Ni

TiV₃Ni_{0.56}

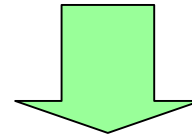
従来の特性制御方法

元素置換によるバルク組成制御

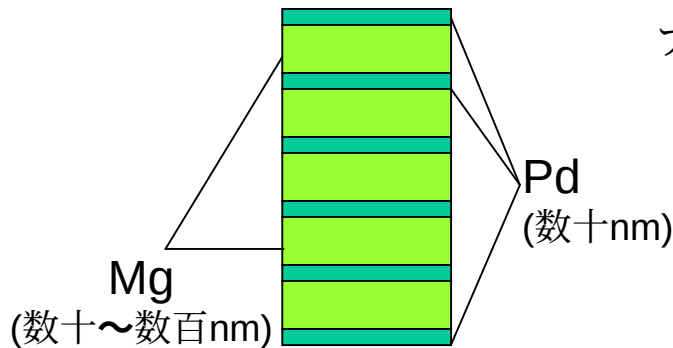
水素吸蔵合金の将来技術



スピノーダル分解によるナノレベル濃度変調構造
(bcc構造Ti-Mn-V系合金 産総研 秋葉ら)

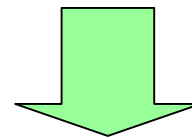


比較的不安定な水素サイトの増加により吸蔵量向上
2wt%級から3wt%級水素吸蔵合金への発展



ナノレベル超格子構造による水素放出の低温化
(Mg-Pd超格子、広島大学 藤井ら)

【Mgそのものは水素放出に300°C以上必要】



Mg系材料でも100°C以下で水素を放出
(水素吸蔵量 >5wt% 短寿命)

炭素系材料 ー水素貯蔵材料としては未だに未知数ー

炭素系材料が多量の水素を吸蔵するとの報告

カーボンナノチューブ :M. Heben et al. 5~10wt% (1997)

カーボンナノファイバー:N.M. Rodriguez et al. 68 wt% (1998)

しかし、

水素吸蔵量**1wt%以上**については、同じ試料に対して**再現性が確認されていない**。
水素が吸蔵されとした場合の**メカニズムも不明**。

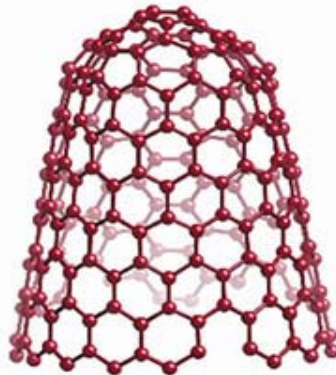
水素を炭素材料に固定するためには、

少なくとも-30~-40 kJ/mol程度の水素ー炭素相互作用が必要

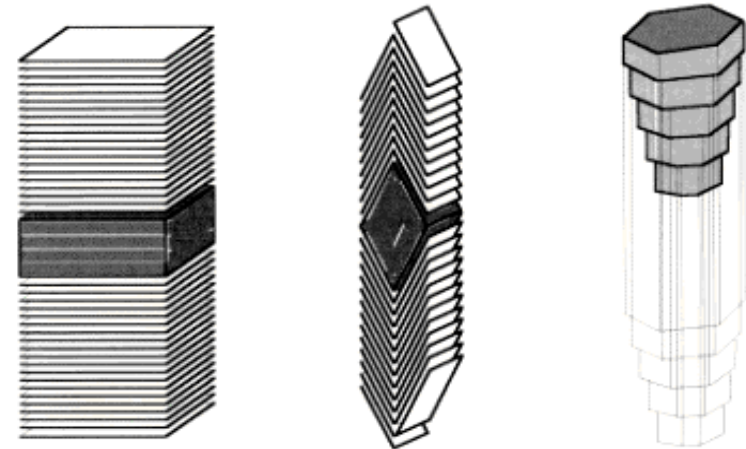
種々のナノカーボン材料



カーボンナノチューブ (単層)



カーボンナノホーン

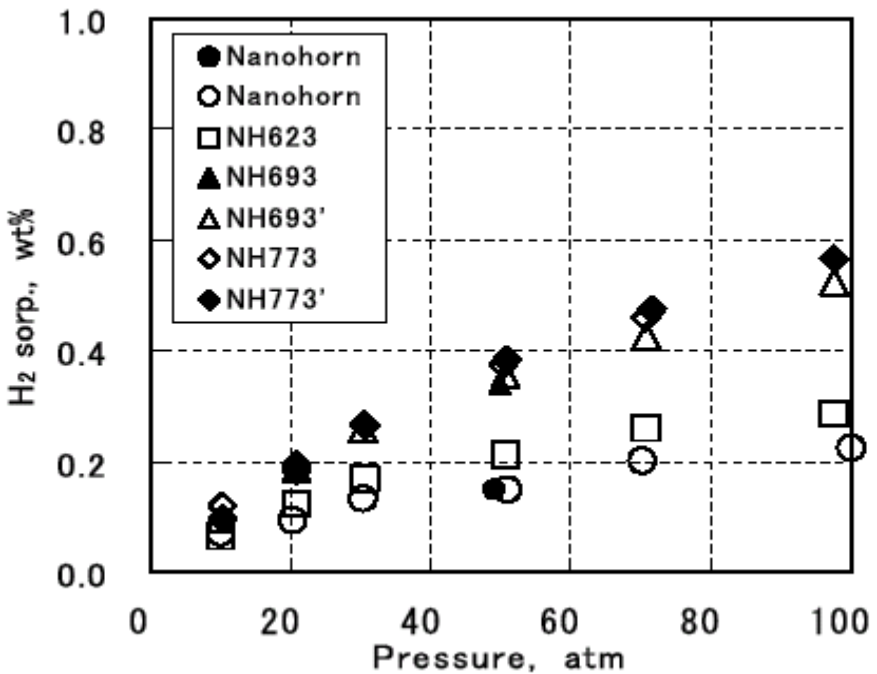
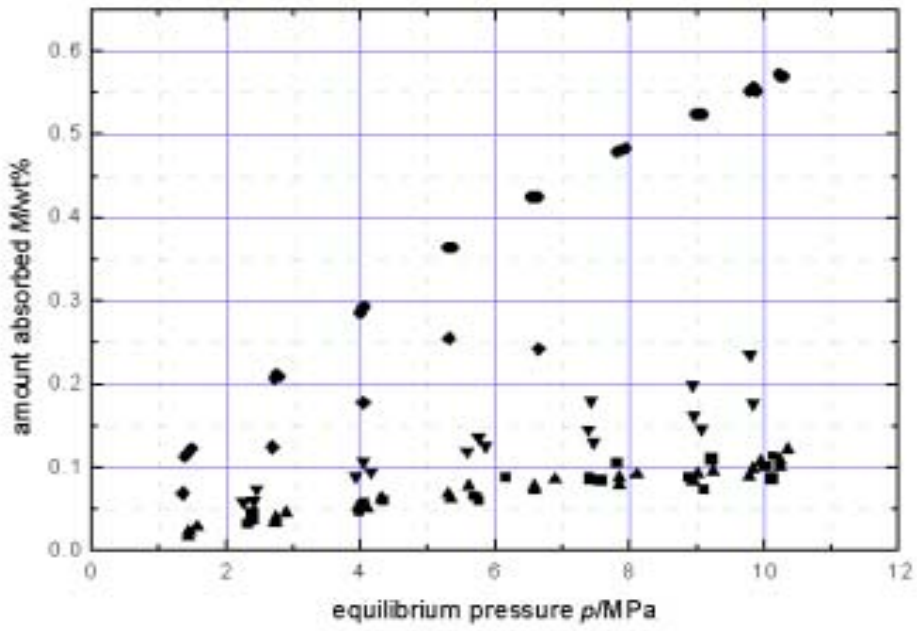


カーボンナノファイバー

炭素系材料による水素貯蔵の評価 (WE-NET計画第Ⅱ期 タスク11 平成13年度報告書)

- 活性炭(3000m²/g) : 0.6 wt% (at 10MPa , 産総研) [複数機関で確認]
- ナノチューブ、ナノファイバー : 0.1~0.2 wt%(at 10MPa, 産総研)
- ナノホーン(酸化処理) : 0.6 wt% (at 10MPa, 産創研) [上記活性炭で確度確認]
- アモルファスナノチューブ : 3 wt%(at 10MPa, 大阪ガス)[複数機関で確認実施中]

高精確度容量法水素吸蔵量測定装置による水素吸蔵量評価



炭素材料－水素系の等温線の例 (産総研)
(室温(25~27℃), 10MPa以下)
活性炭 : ●-Maxsorb, ◆-Norit Darco
単層ナノチューブ : ■-Carbolex, ▼-Carbon Nanotech
ナノファイバー : ▲-Ni/Y catalyst

炭素材料－水素系の等温線の例 (産創研)
(室温(30℃), 10MPa以下)
ナノホーン(無処理) : ●, ○
ナノホーン(O₂酸化処理) :
□(623K), ▲(693K), △(693K), ◇(773K), ◆(773K)

炭素系材料 水素との相互作用に関する基礎研究が必要

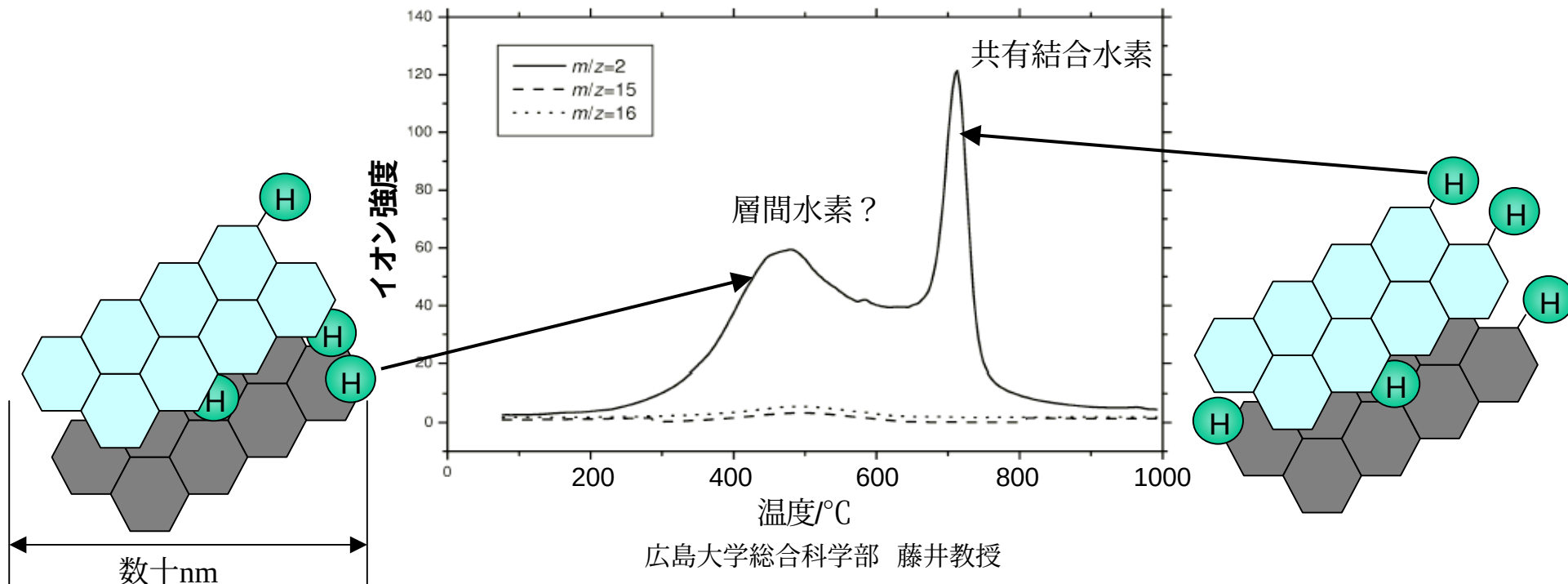
水素中室温でミリングしたナノグラファイト

水素吸蔵量 7.4wt% (複数機関でオーダー的には一致)

共有結合と物理吸着の**中間の強さ**で結合した水素が存在 (層間水素?)

→新しい炭素-水素分子相互作用の可能性

水素放出には高温が必要 (>300°C)



提言

1. 触媒は、化学工業のみならず種々の産業や生活分野で、 CO_2 の排出削減を大幅に実現するプロセス・技術を生み出す。
2. 触媒は、新しい物質系の探索、nmレベルでの物質の寸法、形状、特殊な場（サイト）、空間の制御、およびnmレベルの秩序・組織形成のマクロ展開を通して、進化・発展を遂げると期待される。
3. 水素吸蔵材料は、水素利用エネルギーシステムの発展の鍵を握る重要な材料である。
 - 水素吸蔵合金では、nmレベルでの構造制御等により水素吸蔵量を大幅に増大させることが課題。
 - 炭素系材料では、水素吸蔵量データの再現性、水素吸蔵のメカニズム等について研究が必要。