

重点研究分野の概要

(進捗・成果等の報告)

重点研究分野とは

「福島での課題解決」に結びつく研究を重点研究分野「foRプロジェクト」に指定しました。震災や原発事故による深刻な地域課題の解決に向け、研究が加速することが期待されま

ず。

(1) foR-F プロジェクト※

福島県の地域課題の解決に必要な研究であるとともに、国策としても重要な研究など、特に地域・社会ニーズが高いと認知されている、将来的に大学の価値を高める（大学の特色となる）ことが見込まれると学長が判断した研究を行うプロジェクト

(2) foR-A プロジェクト※

福島県の地域課題の解決に必要な研究を行うプロジェクト

※RはResearch、FはFuture、AはAreaの頭文字。

脱炭素型エネルギーシステムの構築：

水素をつくる・つかう技術の多様化

(実施期間：令和4年4月1日～令和5年3月31日)

代表者 共生システム理工学類 教授 大山 大

○研究の進捗状況

真の水素社会を実現するためには、従来の技術に加えてより多くの水素製造及び利活用技術の開発が重要な鍵を握る。本プロジェクトでは、①木材等の生物資源（バイオマス）を起源とする新たな水素製造法の開発、②製造した水素を化学原料とした水素の新規利活用技術の開発、をターゲットとして研究を進めている。本年度は昨年度の研究をさらに発展させることができた。以下に本年度の研究成果を今後の展開とともに記載する。

① 水素製造法の開発

今年度は、前年度に最適化したスギ木粉の炭化・熱分解条件および生成ガス量に与える卵殻カルシウム添加の効果に関する知見を元に、水素等の有用ガス生成量を増加させる最適な卵殻カルシウム添加量を検討した。卵殻を5～30wt.%添加したスギ木粉を1000℃で炭化したとき、卵殻添加量が増加するほど、水素と一酸化炭素生成量も増加した。特に700～1000℃の温度帯で卵殻添加による水素と一酸化炭素生成量の増加が確認され、卵殻を30wt.%添加したスギ木粉を1000℃で炭化したとき、卵殻を添加していない木粉に比べて、水素と一酸化炭素の生成量は、それぞれ12.2%と15.3%増加した。一酸化炭素は、水性ガスシフト反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) により水素に変換することも可能である。今年度の研究成果から、生成した一酸化炭素の全量を水素に変換できると仮定すると、スギ木粉を1000℃で炭化した場合、1kgの水素を得るために必要なスギ木粉は14.0kgであり、同時にバイオ炭2.2kgが得られると試算された。また卵殻30wt.%添加時は、必要なスギ木粉が12.3kgであると試算され、バイオマスの炭化は水素とバイオ炭の同時製造法としての可能性を有していることが示された。次年度は、炭化時の炉内ガス雰囲気の水素、一酸化炭素、バイオ炭の収率に与える影響等を検討するとともに、卵殻添加がスギ木粉の熱分解の活性化エネルギーに与える影響を評価する。さらに、得られるバイオ炭の特性を検討する。

これに加えて、水の電気分解による水素生成反応の高性能化を目指し、温和な条件下でのプロト

ン (H^+) 還元の高い活性を有する生体酵素ヒドロゲナーゼの活性部位の模倣分子を構築した。これを触媒とする電気化学的プロトン還元反応 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) を行ったところ、この反応における触媒性能を示す触媒回転頻度は、1秒間あたり345～584という値を示した。したがって、本研究で合成した分子は水素発生触媒として有用であることが分かった。次年度は、今回得られた知見を基盤として、さらに高性能な触媒開発に取り組む。

② 水素利活用技術の開発

今年度は、水素供与物質を用いる水素化反応を重点的に検討した。水素供与物質として、イソプロパノール（アルコール）、水酸化ナトリウム、およびナトリウムメトキシド（いずれも無機塩基）を用いた。我々が合成した無機・有機複合分子を触媒として、イソプロパノールを水素源に用いてケトン類と反応させたところ、ケトンへの移動水素化反応が起こり、触媒的にケトンの水素化生成物（アルコール）が得られた。この反応の窒素下での触媒回転頻度は1時間あたり383、空気中での触媒回転頻度は337を示し、高酸素濃度条件下でも触媒性能は保持されていることが明らかとなった。

次に、昨年度合成した複合分子と水酸化ナトリウム（強塩基）を反応させたところ、金属-水素結合を含む無機水素化物が新たに生成した。一方、弱塩基であるナトリウムメトキシドを反応試薬として用いたところ、複合分子中の炭素原子と水素が結合した有機水素化物が選択的に生成した。今後は、より高性能な触媒を設計・合成し、分子構造の面から性能向上を検討する。

以上の研究に加えて、今年度は学外との連携にも着手した。具体的には、IHI視察（6月）、REIFふくしま視察（10月）、EAFとの連携協議（1月）、FREAとの連携協議（2月）、ヒメジ理化との協議（3月）をそれぞれ行った。

○OfoRプロジェクトにおける支援を受けて

本プロジェクトにおいては、各種反応により生成する多種多様な化合物の検出や定量を行う必

要がある。昨年度に整備が完了したガスクロマトグラフを用いることにより、今年度の移動水素化反応における研究が加速した。また、今年度の支援を受けて新たに分析装置類(イオン成分分析システム)を整備したことで、研究環境が格段に改善した。例えば、バイオ炭を機能性材料としてマテリアル利用するための研究を遂行できるようになった。さらに、光反応評価装置については、迅速な光化学反応を簡便かつ短時間で追跡することが可能となった。したがって、今後これらの装置を駆使して研究を一段と加速させることが可能である。

○関連する研究実績

[論文]

- 1) M. Ohono, Y. Kobayashi, R. Sohma, M. Suzuki, T. Kose, T. Asada, K. Kawata, Examination and Evaluation of Oyster Shell Utilization with Rice Husk Biochar for Phosphorus Adsorption, *Journal of Water and Environment Technology*, **2022**, 20 (3) 71-83.
- 2) T. Takase, T. Yamanaka, C. Tamura, D. Oyama, Isolation and structural comparison of Ru^{II}-dnp complexes [dnp = 2,6-bis(1,8-naphthyridin-2-yl)pyridine] with axially or equatorially coordinating NCS ligands, *Acta Crystallographica*, **2022**, E78 (6) 545-549.

[特許]

- 1) 大山大, 岩崎千紘, 菱沼憲, 「金属錯体, 金属錯体の製造方法, 水の酸化触媒」特願 2023-33958 (2023.3.6 出願)

[学会発表]

- 1) 佐野友哉, 浅田隆志, ボールミルを用いて調製した硫黄ドーブ酸化チタン担持バイオ炭のメチレンブルー吸着・分解性能, 第 20 回日本炭化学会研究発表会(2022.9.15 北九州国際会議場 (オンラインハイブリッド))
- 2) 遠藤健次, 浅田隆志, 小井土賢二, スギ炭化工程における水素生成量への卵殻添加の影響と反応速度論解析, 第 20 回日本炭化学会研究発表会(2022.9.15 北九州国際会議場 (オンラインハイブリッド)) <優秀発表賞(技術部門) 受賞>
- 3) 平澤宏二郎, 浅田隆志, 大野正貴, 小瀬知洋, 川田邦明, Ca 担持もみ殻炭へのリン吸着の速度論解析, 第 20 回日本炭化学会研究発表会(2022.9.16 北九州国際会議場 (オンラインハイブリッド))
- 4) 遠藤健次, 浅田隆志, 小井土賢二, 連続式炭化炉を用いた卵殻添加スギの炭化工程で

生成する合成ガスのエネルギー利用の可能性, 第 18 回バイオマス科学会議 (2022.11.30 前橋テルサ (オンラインハイブリッド))

- 5) 平澤宏二郎, 浅田隆志, 大野正貴, 小瀬知洋, 川田邦明, カルシウム担持もみ殻炭の水中心リン吸着に対する速度論解析, 第 13 回福島地区 CE セミナー (2022.12.15 福島コトひらく) <口頭発表優秀賞受賞>
- 6) 荒川瑛久, 浅田隆志, ゴルゲル法により調製した窒素ドーブ酸化チタンによる超音波照射下における水分解の可能性, 第 13 回福島地区 CE セミナー (2022.12.15 福島コトひらく)
- 7) 佐野友哉, 平石乃彩, 浅田隆志, 硫黄ドーブ酸化チタン担持バイオ炭の作製条件がメチレンブルー吸着・分解性能に与える影響, 第 73 回日本木材学会大会福岡大会 (2023.3.15 九州大学病院キャンパス)
- 8) C. Iwasaki, K. Hishinuma, T. Takase, D. Oyama, Evidence for Stereoselective Substitution of Pyridine Derivatives (PY) in *mer*-{Ru^{III}(PY)₃}³⁺ Units, 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (2022.8.8 Taipei (オンラインハイブリッド))
- 9) 田村千尋, 高瀬つぎ子, 大山大, 色素増感太陽電池の変換効率向上を志向したルテニウム色素分子の設計, 令和 4 年度化学系学協会東北大会 (2022.9.17 岩手大学) <ポスター賞受賞>
- 10) 馬場大輔, 高瀬つぎ子, 大山大, 補酵素 NAD の機能発現に向けた安定なポリピリジルルテニウム錯体の創成, 令和 4 年度化学系学協会東北大会 (2022.9.17 岩手大学)
- 11) 染野雄斗, 高瀬つぎ子, 大山大, 弱塩基を用いた Ru 錯体中での有機ヒドリド形成: パラからオルト位への分子内ヒドリド移動反応, 錯体化学会第 72 回討論会 (2022.9.27 九州大学)
- 12) 岩崎千紘, 菱沼憲, 高瀬つぎ子, 大山大, 分子内水素結合に基づく Ru(III)アキア錯体の安定化, 錯体化学会第 72 回討論会 (2022.9.27 九州大学)
- 13) 岩崎千紘, 菱沼憲, 高瀬つぎ子, 菅原大地, 和田亨, 大山大, Ru(III)アキア錯体を用いた種々の反応性に対する支持配位子の影響, 日本化学会第 103 春季年会 (2023.3.22 東京理科大学野田キャンパス)
- 14) 小椋準也, 高瀬つぎ子, 大山大, 支持配位子を駆使した単核/二核マンガン(I)カルボニル錯体の選択的合成と反応性比較, 日本

化学会第103春季年会(2023.3.22 東京理科大学野田キャンパス)

[講演]

- 1) 浅田隆志, バイオマスの炭素化によるバイオ炭と水素の同時製造の可能性, 化学工学会東北支部 第27回東北ジョイント夏季セミナー(2022.9.21 一関工業高等専門学校(オンラインハイブリッド))
- 2) 大山大, 遠藤健次, カーボンニュートラルへの挑戦: 水素をつくる・つかう技術の多様化, 福島大学地域未来フォーラム(2022.10.8 福島大学)
- 3) 浅田隆志, バイオマスの炭素化によるバイオ炭と水素の同時製造と卵殻添加の影響, 2022年度 第5回CPC研究会(2022.10.24~28 動画配信)