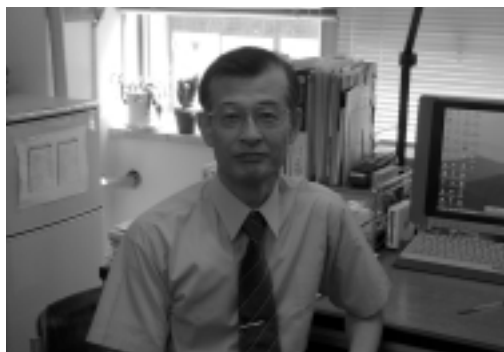




## 化学と環境の調和を目指して

## 大塚・山中研究室～応用化学専攻



大塚 潔 教授

20世紀に入り、社会全体が生活の豊かさを求めた結果、化学工業は大いに発展してきた。しかし、その際の研究には環境への配慮が欠けていたために、生活を脅かすような様々な環境問題を生み出してしまったのだ。21世紀となった現在、環境の悪化は最小限に食い止めなければならない。そのためにも、環境問題の解決策を探ることが化学者にとっても急務となっている。

このような中、大塚先生も化学者として責任を感じ、環境問題を解決するため、環境に無理なく調和する化学プロセスの研究を行っているのだ。

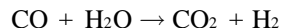
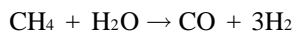


## クリーンなエネルギーを求めて

現在、地球温暖化は深刻な問題となっている。実際、東京の平均気温は100年前と比べて3～4上昇し、また地球の平均気温は今後100年間で最大5.8も上昇するとされている。このような事態は30年ほど前からすでに危惧されており、1972年の国連人間環境会議から最近の京都議定書の締結に至るまで国家レベルでの取り組みが成されてきた。そして今、様々な分野で地球温暖化を解決するための研究が行われているのだ。

地球温暖化の解決に重要なのは、化石燃料の使用を減らし、炭酸ガスを削減することである。そこで、化石燃料に代わるエネルギーとして水素が注目されている。水素はただ単に燃焼させるだけでもエネルギーを得られるが、より効率がよい燃料電池に用いることも考えられている。燃料電池は水素と酸素を反応させて電気を得る装置であり、従来の発電方法に比べ効率がよいだけでなくクリーンであるという長所を持っている。

このように燃料電池は優れた発電方法である。しかし、燃料電池を用いて地球温暖化を解決するには問題がある。現在、水素を工業的に大量に得るには、水蒸気改質反応と呼ばれる反応プロセス



が用いられている。だがこの方法では、水素を得る過程で同時に炭酸ガスが発生してしまう。そのため、水素を燃料電池に用いたとしても削減できる炭酸ガスの量には限界があるのだ。そこで、炭酸ガスを排出することなく水素を得る方法が模索されている。

そのような中、大塚先生は20年以上前から研究をしていたメタンの分解反応をもとに、炭酸ガスゼロエミッション水素生成法を考案した。この方法では、Ni-SiO<sub>2</sub>触媒を用いて反応を進行させる。SiO<sub>2</sub>上のニッケル微粒子によってメタンが水素と炭素に分解され、炭素はニッケル粒子の上面に残る。そうするとニッケル粒子の上面と下面の間に炭素の濃度勾配が生じ、炭素はニッケル粒子の上面から結晶格子のすき間を通過して下面へと移動し、カーボンナノファイバーを形成する。そして、ニッケル粒子の上面が炭素によって完全に覆われるまでカーボンナノファイバーは成長する。このように、メタンは水素と炭素に分解され、炭素は写真1のようにカーボンナノファイバーとな

るので炭酸ガスは全く発生しないのだ。

しかし、この方法にはまだ幾つか課題が残されている。例えば、水素生成の際に副産物として得られるカーボンナノファイバーの利用がその一つに挙げられる。カーボンナノファイバーは機能性材料であり、水の濾過や電極の材料に用いるなどの様々な用途が期待されている。ただ、生成する量が多いために使い切ることができない。そのため、カーボンナノファイバーは大量の廃棄物になってしまうのだ。

また、より重要な課題として、触媒には寿命があり、ある程度使用すると触媒の働きが失われてしまう失活という現象がある。現在のNi-SiO<sub>2</sub>触媒は失活するまでの時間がわずか2、3時間と短く、十分に水素を発生させることができない。そ

こで大塚先生は失活しにくく、水素を発生させ続けることのできる触媒を探しているのだ。最近の研究では、ニッケルにパラジウムを50%程度加えた場合、50時間以上経過しても触媒が失活せず、10倍以上反応することが分かっている。

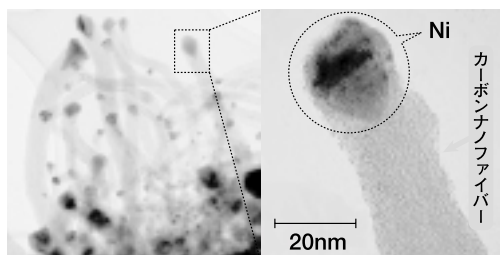


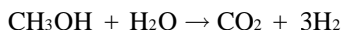
写真1 カーボンナノファイバー



## 鉄を用いた水素の貯蔵法

地球温暖化の原因である炭酸ガスを削減するためには、燃料電池を用いることは非常に有用である。そのため、燃料電池の様々な利用方法が模索されており、その中でも特に注目を集めているのが燃料電池を自動車に利用するという考えである。自動車は炭酸ガス増加の主要な原因の一つであり、その炭酸ガス排出量は全体の約20%も占めているのだ。そこで自動車に燃料電池を搭載し、化石燃料を使用せずに電気を動力として走らせることで炭酸ガスを削減しようという動きが盛んになっている。

現在開発が進められている燃料電池自動車は水素を直接積む水素型と、車中でメタノールなどを改質して水素を得る改質型に分けられる。このうち最も実用化に近いのはメタノールの改質反応



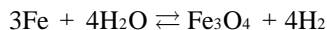
を用いるメタノール改質型だが、炭酸ガスを完全にゼロにできない、メタノールが強い毒性を持つといった欠点を抱えている。それに比べ水素型は、完全にゼロエミッションであり、その上燃料の利用効率もよく、燃料電池の構造を簡素化できるなどの利点もあるため、将来的には燃料電池自動車は全て水素型になると考えられているのだ。

だが、水素型の燃料電池自動車が実用化されるまでには多くの問題が残されている。それらの中で、特に問題となっているのが水素をどのように

して燃料電池自動車に積み込むかということだ。

現在、燃料電池自動車における水素の貯蔵方法として考えられているものは二つ存在する。第一の方法は、単純に水素を高圧ポンペに詰める方法である。この場合、燃料電池を建物に設置して使う際には問題はないが、交通事故の際に水素に引火して大爆発を起こす可能性を考えると、高圧ポンペを燃料電池自動車に用いることは非常に危険であると言わざるを得ない。第二の方法としては水素吸蔵合金を用いる方法が考えられている。しかし、この方法にも貯蔵量が少ない、空気に触れると壊れる、価格が高いといった様々な欠点があり、実用化には向いていない。

そこで、大塚先生は安全かつ安価に水素を貯蔵する新たな方法を考案した。この方法ではまず、鉄の酸化還元反応



を用い、酸化鉄を水素で還元し鉄と水にする。そして、その還元した鉄を自動車に積み、水を加えることで水素を発生させて燃料電池に使用する。また、使用した鉄は酸化鉄となるが、後で水素で還元しさえすれば何度でも使用することができる。このように、いわば水素を鉄と水という形で貯蔵する方法なのだ。

ただし、鉄に水を加えた際、反応が起こるのは鉄の表面だけである。そのため鉄の塊を用いると

すぐに酸化鉄で表面が覆われてしまい、水素はほとんど発生しない。そこでこの方法では30nm～60nm位の鉄の粒子に少量のモリブデンやアルミニウムなどを加えたものが用いられる。これらは鉄と水が反応する際に触媒として働き鉄の粒子が互にくっついて固まるのを防ぐ。その結果、鉄は粒子のまま存在することができる。鉄の粒子はその全体を表面と見なせるので、ほぼ全ての鉄を反応させることができるのだ。

この貯蔵法は、水素そのものを持ち運ばないので、もし仮に事故が起きたとしてもポンペを用い

た場合のように大爆発を起こすことがなく安全である。また、材料が鉄と水なので、価格を低く抑えることもできるのだ。さらに、必要な容積が小さいというメリットもある。実際に計算してみると、普通の乗用車を500km走らせるのに必要な鉄の質量は105kgとなる。この結果から、空隙を考えても必要とされる体積は32L程度で、ガソリンタンクに比べて小さくて済むことが分かる。これらのことから、この鉄を利用した水素の貯蔵法は従来の貯蔵法に比べてはるかに実用的な方法だと言えるだろう。



## 水素による環境ホルモンの無害化

近年注目されるようになってきた環境問題の一つに、ダイオキシンをはじめとした様々な環境ホルモンの問題がある。大塚先生は地球温暖化だけではなくこの問題にも注目し、問題を解決するための研究を行っている。

環境ホルモンのうち特に問題視されているのが、土中に残留しているダイオキシンやPCBなどの有機塩素化合物である。これらは主にベンゼン環に塩素が結合した構造をしており、通常の有機化合物とは違い土中の微生物によって分解されることがない。そこで大塚先生は、水素と触媒を用いることにより、土中の有機塩素化合物から塩素を取り除いて無害化しようと考えた。そして考案されたのが、環境ホルモン無害化反応システムである。

この方法ではまず、有機塩素化合物を含んだ土壌を主にエタノールなどの有機溶媒に溶かし、有機塩素化合物を抽出する。その抽出した溶液に水素を吹き込み、有機塩素化合物から塩素を取り除くのだ。しかし、この溶液にただ水素を吹き込むだけでは塩素を取り除くことはできない。そこで触媒が必要となってくるのだ。

ここで用いられる触媒は、主にPd-TiO<sub>2</sub>触媒である。まず、Pd-TiO<sub>2</sub>触媒を溶液に加えると、TiO<sub>2</sub>の作用によって有機塩素化合物が広く分散する。その後水素を溶液に吹き込むと、水素分子はパラジウムにより水素原子に解離され、パラジウムと結合する。それと同時に、パラジウムは水素原子に電子を供与し、水素原子はH<sup>-</sup>となる。このH<sup>-</sup>は非常に活性が高く、C-Cl結合を攻撃することによってC-H結合を形成する。その結果、Clは有機塩素化合物から脱離してCl<sup>-</sup>になり、溶液中のH<sup>+</sup>と結合してHClの形で有機塩素化合物から引き抜かれるのだ。この反応が逐次起こり、有機塩素化合物を脱塩素化するのである(図1)。

この方法の利点は、有機塩素化合物を無害化するのに水素しか必要としないことである。さらに、反応中に生成するH<sup>-</sup>はその活性が非常に高いので、室温・大気圧下という温和な条件のもとで速やかに有機塩素化合物を無害化することができる。この環境ホルモン無害化反応システムは、有害な物質を使用せずに汚染物質を分解できる上に、エネルギーの消費が少ない。まさに環境に優しい触媒反応プロセスなのである。

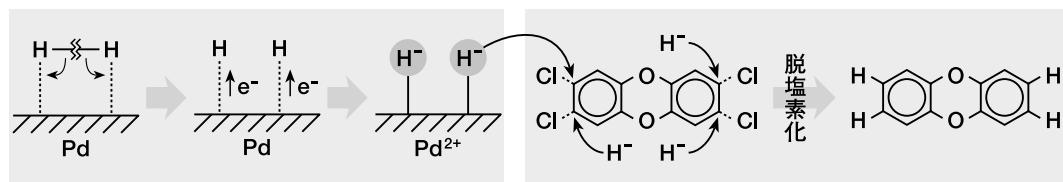


図1 ダイオキシンの無害化



## 化学者はどうあるべきか

今まで見てきたように大塚・山中研究室では環境問題を解決するための研究を行っている。それはつまり、炭酸ガスや汚染物質をできる限り排出せず、排出されたものは回収・無害化するという環境に優しい反応プロセスの研究を行っているということである。このように、環境を第一に考えることは大塚先生の根本的な研究姿勢なのだ。

ところで、大塚先生は「化学者は柔軟な思考を持つ必要がある」と語っている。燃料電池を用いた合成反応プロセスの研究は、この言葉を強く表していると言えるだろう。本来、燃料電池は水素と酸素を反応させて電気を発生させ、水を排出する発電装置として考えられている。しかし、この合成反応プロセスは水素や酸素以外の物質も使い、電気を得ると同時に有用な化合物を合成するという世界でも全く新しい試みなのだ。一例を挙げると、**図2**のように水素の代わりにエチレンを流すとアセトアルデヒドを合成できる。また、化合物を選択的に効率よくかつ廃棄物を出さずに合成することができる点や、従来では多段階の反応を必要とする化合物を単純なプロセスで合成できるという点などがメリットとして挙げられる。

このような反応プロセスの研究は、化学工業に発展をもたらし、その上で環境問題の解決に繋がるものである。ただし、プロセスのクリーンさだけを追求しても完全に環境問題を解決することに

はならない。例えば、太陽電池は太陽エネルギーのみから電気を作り出すので、一見クリーンであると思えるかもしれない。しかし、実際には太陽電池を製造する過程でエネルギーや資源を必要とし、炭酸ガスなどの汚染物質を排出してしまう。つまり、太陽電池の発電プロセス自体はクリーンでも、それ以外のところで汚染物質を排出している以上、本当にクリーンであると一概に言うことはできないのだ。だからこそ、化学者は柔軟な思考を持ち、目先の反応プロセスだけにとらわれずに、大局的に物事を見る必要がある。大塚先生は常にこのことを念頭に置き、化学と環境の調和を目指して新たな触媒反応プロセスの研究を行っているのだ。

現在の環境問題は化学的な要因だけではなく、政治的、経済的要因などの様々な問題が複雑に絡み合っている。そのため、環境問題は幾つもの分野にまたがる複合的な問題となっているのだ。そして、そうである以上もはや一つの分野だけの視点からでは環境問題を解決することができないのは明白である。化学者は自らの考えだけではなく、他の様々な分野の専門家の意見も取り入れ、環境問題の解決に取り組んでいかなければならない。そうすることによって初めて、真に化学と環境が調和した反応プロセスを生み出すことができるのだ。

原料	生成物
水素	過酸化水素
プロピレン	アクリロレイン アクリル酸 アセトン
エチレン	アセトアルデヒド
ベンゼン	フェノール

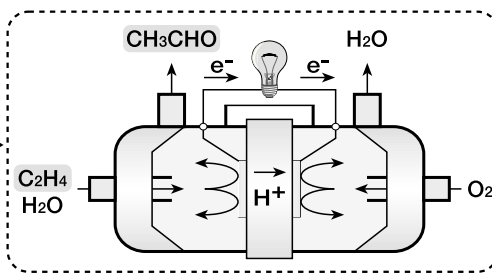
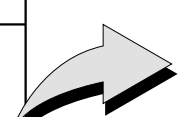


図2 エチレンからアセトアルデヒドを合成するプロセス

環境を第一に考えるというのは、大塚先生の考えである。今回の取材を通して、この考えがこれからの社会において必ず必要とされるようになるということを私は強く感じた。

最後になりましたが、快く取材に応じて下さった大塚先生に感謝の意を表させていただくとともに、これからの大塚・山中研究室の更なる発展を心からお祈りいたします。 (荒井 悠二)