

## 超臨界および亜臨界条件の塩化ナトリウム水溶液を用いた水素エネルギーの ギ酸への転換・貯蔵反応の制御法の開発

吉田 健

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部

**概要** 1. はじめに 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。最近の研究で、ギ酸が、 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ と表わされるように、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明らかとなり<sup>[1]</sup>、水素をギ酸として生成・貯蔵することが可能となった。

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。 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCOOH}$ (式①; 可逆反応)と $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (式②)の反応速度をそれぞれ $k_1$ 、 $k_2$ とすると、「吸蔵」には $k_1 \gg k_2$ 、「放出」には、 $k_1 \ll k_2$ となる条件が必要である。式①は酸触媒効果を持つので、ギ酸濃度について1. 5次に依存し<sup>[2]</sup>、このことを利用してギ酸濃度による選択制御ができることを見出した。温度による制御も可能で、低温で $\text{CO}$ 、高温で $\text{CO}_2$ への分解が優勢である<sup>[3]</sup>。この反応を、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る。エネルギーコストと反応時間短縮の両面から、温度の制約も少ないほうがよい。

本研究では、 $\text{NaCl}$  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ので、報告する。

**2. 実験方法** 水熱反応は、反応溶液を石英管に封入し、電気炉内にて高温状態にすることで行った。反応後は、水冷により反応を停止した。亜臨界条件である $250^\circ\text{C}$ 、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。 $\text{CO}$ と $\text{CO}_2$ への分解経路の選択性は、炭素を同位体化したギ酸 $\text{H}^{13}\text{COOH}$ を用いた分解反応により観測した。ギ酸の初濃度は $1.0 \text{ mol kg}^{-1}$ とし、 $\text{NaCl}$ は、 $1.0 \text{ mol kg}^{-1}$ 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。

**3. 結果と考察**  $\text{NaCl}$ を金属触媒と組み合わせることにより、 $\text{HCOOH}$ から $\text{CO}$ と $\text{CO}_2$ 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 $250^\circ\text{C}$ における水熱反応において、 $1.0 \text{ mol kg}^{-1}$ の $\text{NaCl}$ を添加した場合としない場合を比較した。 $\text{NaCl}$ を含まない場合は、金属触媒が $\text{CO}_2$ 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 $\text{CO}_2$ であった。一方、 $\text{NaCl}$ を含む場合には、金属触媒の効果が抑制され、 $\text{CO}_2$ の生成は減少し、 $\text{CO}$ が生成する。 $\text{CO}$ 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。

### 参考文献

- [1] K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A* **108**, 7479 (2004).
- [2] C. Wakai, K. Yoshida, N. Matubayasi, M. Nakahara, *Chem. Lett.* **33**, 572 (2004).
- [3] Y. Yasaka, K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A* **110**, 11082 (2006).

## 1. 研究目的

有機廃棄物からのクリーンな次世代のエネルギー生産技術の確立は時代の急務である。超臨界水は、難水溶性有機物を自由に溶かし、高い反応性と拡散力を示すため、新規な物質変換の反応場として注目を集めている。我々はこれまでの研究で、水熱条件を利用することでギ酸が水素の貯蔵源となることを発見した<sup>[1]</sup>。ギ酸の無触媒熱水反応の速度論的解析により、 $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ の2系列の競争的分解反応経路が存在し、前者が可逆的であることをはじめて明らかにした。前者の脱カルボニル反応の可逆性の発見をきっかけとし、水性ガスシフト反応はギ酸を中間体として持つと考えた。そこで、 $\text{CO}$ と $\text{H}_2\text{O}$ を出発物質とする水性ガスシフト反応研究に取り組み、100年以上にわたり水素生成反応として工業的に有名であり、その反応式は $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ と表現されてきたこの反応が、実際には $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ のように、ギ酸を中間体として持つことを見出した。この発見は、水素エネルギーをギ酸というコンパクトな形に製造・貯蔵することを可能とするものであり、また水を水素源とするためクリーンな反応である。

その後我々らは、気液共存曲線上での温度軸による制御により、低温ではギ酸への水素貯蔵、高温では水素生成に有利であることを解明した<sup>[2]</sup>。一方で、低温での水素生成や、高温でのギ酸への水素貯蔵における自由度の高い反応設計が求められる。本研究では、安価で無害である $\text{NaCl}$ をはじめとした添加剤によりギ酸の分解反応に関わる溶媒特性を制御することを目指す。

本研究を開始したころ、 $\text{NaCl}$ が比較的低濃度ではギ酸の分解を抑制し、より高濃度ではギ酸の分解を加速させることを見出した。高温かつ低密度( $400^\circ\text{C}$ ,  $0.1 \text{ g cm}^{-3}$ )および低温かつ高密度( $330^\circ\text{C}$ ,  $0.64 \text{ g cm}^{-3}$ )の2つの熱力学条件においてギ酸の残存濃度に対する $\text{NaCl}$ の効果を観測したところ、いずれの場合も、 $\text{NaCl}$ が分解を加速させることが示された。さらに、 $\text{NaCl}$ の効果は、低温かつ高密度のほうがより顕著に現れることが明らかとなった。これは、アルカリ金属塩ハライドにより反応を自在に制御できることを示すものである。その後、我々はギ酸の $250^\circ\text{C}$ の熱水中における分解への $\text{NaCl}$ 添加の効果の予備的な検討を行い、 $\text{NaCl}$ 濃度が比較的低い(1.0 M)場合はギ酸の分解を抑制し、より高濃度ではギ酸の分解を加速させる(2.0-3.0

M)ことを見出した。これは、アルカリ金属塩による反応制御の可能性を示すものである。本研究では、 $\text{NaCl}$ の溶存下におけるギ酸の水熱分解の反応速度および平衡収率を観測することを目的とした。

さらに、本研究を進めるなかで、 $\text{ZnCl}_2$ がギ酸から $\text{CO}_2$ への分解を触媒することを見出した。また、 $\text{ZnCl}_2$ と $\text{NaCl}$ の組み合わせによって、 $\text{CO}$ と $\text{CO}_2$ の収率を制御できることを見出したので、それらの結果についても報告する。

## 2. 研究方法

### 2.1 試料

ギ酸は、 $^{13}\text{C}$  同位体化したもの( $^{13}\text{C}$  99 atom% and >95% (w/w) in  $\text{H}_2\text{O}$ , Cambridge Isotope Laboratories)を用いた。 $\text{ZnCl}_2$ は、和光純薬製(特級, 純度 98%)を用いた。 $\text{NaCl}$ は、和光純薬製(特級, 純度 99.5%)を用いた。金属粉の添加には、亜鉛粉末(和光純薬, 75-150  $\mu\text{m}$ , 純度 99.9%)、銅粉末(和光純薬, <75  $\mu\text{m}$ , 純度 99.9%)、鉄粉末(和光純薬, -150  $\mu\text{m}$ , 純度 99.9%)、ニッケル粉末(和光純薬, <150  $\mu\text{m}$ (100 mesh), 純度 99.9%)、クロム粉末(ナカライテスク株式会社, <200 mesh, 純度 99.9%)を用いた。それぞれの試薬は、購入後に精製することなく用いた。溶媒の水は、Pure Water Cartridge G-5C(Organo Co. Ltd)により精製した。

### 2.2 反応・解析手順および実験装置

水熱反応は、ギ酸水溶液を石英管に封入し、あらかじめ高温に設定しておいた電気炉で予熱しておいた金属パイプに石英管を入れることにより行った。反応後は、冷水中で石英管を冷やし反応を停止させた。反応物と生成物の全量を求め、物質収支を決定するために、液相中の生成物の濃度を $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR 測定で、気相中の生成物の濃度は $^{13}\text{C}$  NMR 測定を行うことで決定した。NMR 信号強度を生成物濃度に変換する際には、気体成分の気相と液相への分配を考慮に入れて、以下のように算出した:

$$[\text{HCOOH}]_0 \rho = f \{ I_{\text{CO}_2, \text{liq}} \rho + I_{\text{CO}_2, \text{gas}} (1-\rho) + I_{\text{CO}_2, \text{gas}} (1-\rho) \} \quad (1)$$

ここで、ファクター( $f$ )はNMR信号強度と $^{13}\text{C}$ 濃度の換算係数、 $\rho$ は充填率である。充填率とは、反応溶液の占める体積と石英管の内部体積との比である。水溶液は温度が上昇するにつれ膨張するため、常温で充填率が0.65の場

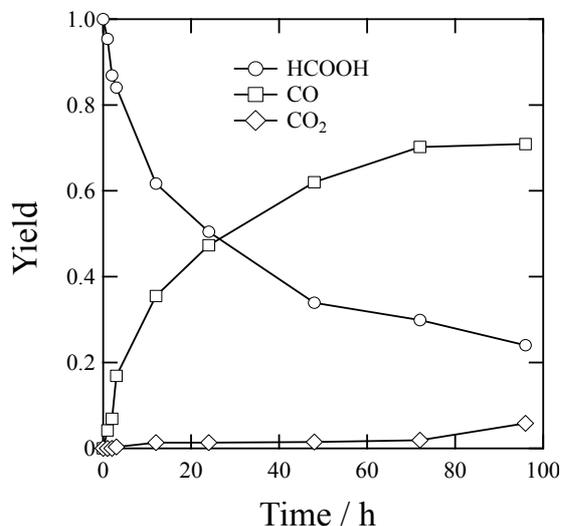
合、250°Cでは充填率は 0.80 となる。 $I_{\text{CO}_2,\text{liq}}$ 、 $I_{\text{CO,gas}}$ 、 $I_{\text{CO}_2,\text{gas}}$  は、それぞれ液相中の  $\text{CO}_2$  の積分強度、気相中の  $\text{CO}$  と  $\text{CO}_2$  の積分強度である。このようにして決定したファクターとそれぞれの積分強度との積から、生成物の濃度を定量した。

反応容器には、封管した石英管(内径:2 mm, 外径:4 mm)を使用した。反応器は電気炉(KDF-S70 デンケン)を使用した。ギ酸の残存濃度、 $\text{CO}$  および  $\text{CO}_2$  の生成量の NMR 分析は、JEOL ECX400(9.4 T)により行なった。

### 3. 研究結果

#### 3.1 無触媒水熱分解

はじめに、無触媒水熱条件におけるギ酸分解の反応初期から平衡に達するまでの経時変化を示す。反応温度 250°Cにおける、96 時間までの生成物濃度の経時変化を Fig. 1 に示す。ギ酸の初濃度は、 $1.0 \text{ mol kg}^{-1}$  である。分解されたギ酸は  $\text{CO}$  に変換され、72 時間以降でギ酸と  $\text{CO}$  は平衡に達したとみられる。ギ酸分解からの生成物は、 $\text{CO}$  で主あり、 $\text{CO}_2$  の生成はわずかであった。無触媒水熱条件では、 $\text{CO}$  生成が優性である<sup>[1-3]</sup>。

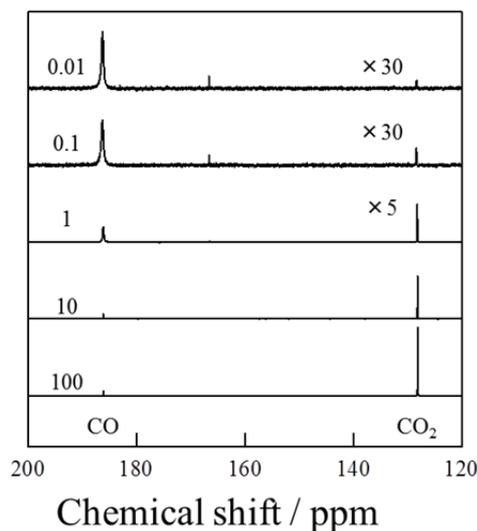


**Fig. 1.** Time evolution of the concentration of reactant and products of the noncatalytic hydrothermal decomposition of formic acid at 250°C. The vertical axis is shown as the normalized concentration. The initial concentration of formic acid is  $1.0 \text{ mol kg}^{-1}$ .

#### 3.2 $\text{ZnCl}_2$ の効果

ギ酸の分解経路に対する  $\text{ZnCl}_2$  の効果を、 $0.01\text{-}100 \text{ mmol kg}^{-1}$  の広い範囲の  $\text{ZnCl}_2$  の濃度範囲において観測した。Fig. 2 に、気相の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示す。 $\text{ZnCl}_2$  濃度が最も低い  $0.01 \text{ mmol kg}^{-1}$  の場合、 $\text{CO}$  が優位に生成し、 $\text{CO}_2$  の生成はわずかであり、無触媒でギ酸を分解させた場合とほとんど変わらない。 $\text{ZnCl}_2$  濃度が増加するにつれ、反応経路は、 $\text{CO}$  への分解経路から  $\text{CO}_2$  への分解経路へと切り替わることがわかった。 $\text{ZnCl}_2$  濃度が、 $10 \text{ mmol kg}^{-1}$  より高くなると  $\text{CO}_2$  生成が優位となった。

Fig. 3 は、ギ酸分解からの生成物の物質収支を示す。 $\text{ZnCl}_2$  濃度が最も低い  $0.01 \text{ mmol kg}^{-1}$  の場合、ギ酸は 20% 分解されていた。 $\text{CO}$  は 20% 生成し、 $\text{CO}_2$  の生成量はわずかであった。 $\text{ZnCl}_2$  濃度が  $0.1 \text{ mmol kg}^{-1}$  の場合、生成物の分布は、 $0.01 \text{ mmol kg}^{-1}$  の場合とほとんど変わらなかった。 $\text{ZnCl}_2$  濃度が  $1 \text{ mmol kg}^{-1}$  の場合、ギ酸の分解率が上がり、30% 分解された。 $\text{CO}$  は 13% 生成し、 $\text{CO}_2$  は 17% 生成した。 $\text{ZnCl}_2$  濃度が  $1 \text{ mmol kg}^{-1}$  になると、 $\text{CO}$  と  $\text{CO}_2$  の生成量がほとんど同じとなった。 $\text{ZnCl}_2$  濃度が  $10 \text{ mmol kg}^{-1}$  の場合、ギ酸は分解速度は大幅に上昇し、ギ酸は

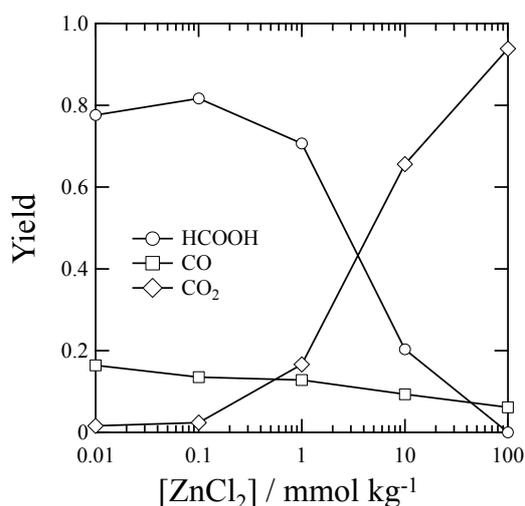


**Fig. 2.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of gas-phase product of the hydrothermal decomposition of formic acid at 250°C for 1 hour with a various concentration of  $\text{ZnCl}_2$ . The concentration values of  $\text{ZnCl}_2$  are shown in  $\text{mmol kg}^{-1}$ . The  $^{13}\text{C}$  chemical shift values of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}$  are 128 ppm and 186 ppm, respectively.

80%分解された。CO の生成量は 10%、CO<sub>2</sub> の生成量は 65%であった。ZnCl<sub>2</sub> 濃度が 100 mmol kg<sup>-1</sup> の場合、ギ酸はすべて分解し、生成量は CO が 6%、CO<sub>2</sub> が 94%であった。このように、ZnCl<sub>2</sub> はギ酸分解を促進し、主生成物を CO から CO<sub>2</sub> に切り替える効果があることが明らかとなった。

### 3. 3 NaCl の効果

次に、NaCl を添加した場合のギ酸分解の経時変化を、反応初期から平衡に達するまでの時間領域について示す。ギ酸水溶液に、1.0 mol kg<sup>-1</sup> の NaCl を添加し、温度 250°C、反応時間は 48 時間までを観測した結果を Fig. 4 に示す。反応初期では、無触媒反応の場合よりも、NaCl を添加した場合のほうが、ギ酸の分解速度が約 2 倍となった。CO の生成量も無触媒のときと比較すると約 2 倍多かった。CO<sub>2</sub> は、無触媒のときと同様に、NaCl を添加した場合もほとんど生成しなかった。このように、NaCl が CO の生成を促進する効果があり、ギ酸の分解が速くなることを見出された。48 時間の反応時間において、ギ酸の分解がほぼ収束しており、おおよそ平衡に達したと考えられる。このときのギ酸および CO の濃度は無触媒のときとほぼ同じであり、NaCl の添加によるギ酸と CO の平衡定数に対する影響は小さいとみられる。



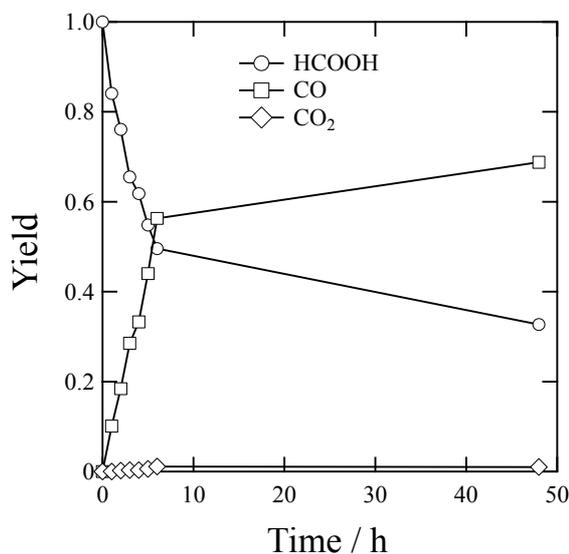
**Fig. 3.** The product yield of the decomposition of formic acid at 250°C for 1 hour shown against ZnCl<sub>2</sub> concentration. The initial concentration of formic acid is 1.0 mol kg<sup>-1</sup>.

### 3. 4 ZnCl<sub>2</sub> と NaCl を組み合わせた場合の効果

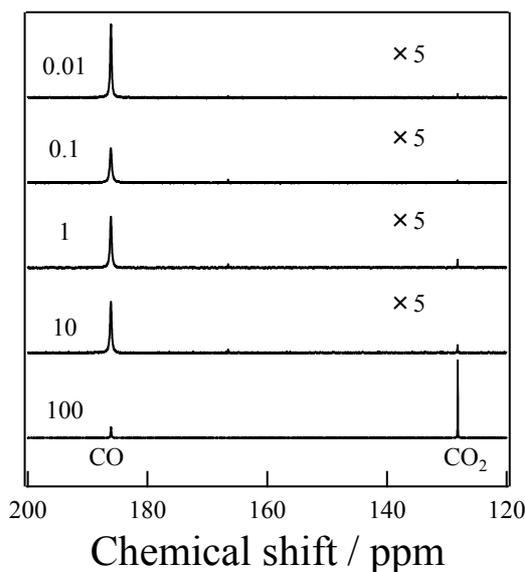
ZnCl<sub>2</sub> と NaCl をともに反応溶液に添加した場合の、ギ酸の分解経路に対する影響を観測した。ギ酸水溶液に、ZnCl<sub>2</sub> (0.01-100 mmol kg<sup>-1</sup>) と NaCl (1.0 mol kg<sup>-1</sup>) を添加し、250°C で、1 時間反応させた。Fig. 5 は、気相の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを示す。ZnCl<sub>2</sub> 濃度が最も低い 0.01 mmol kg<sup>-1</sup> の場合、CO が優位に生成し、CO<sub>2</sub> はわずかに生成した。これは、NaCl を添加しない場合と同様であった。ZnCl<sub>2</sub> 濃度が 10 mmol kg<sup>-1</sup> までは、CO 生成が優位となり、CO<sub>2</sub> はほとんど生成されなかった。ZnCl<sub>2</sub> 濃度が最も高い 100 mmol kg<sup>-1</sup> になると、主生成物が CO から CO<sub>2</sub> へと切り替わった。

Fig. 6 は、生成物の物質収支を示す。ZnCl<sub>2</sub> 濃度が 0.01-1.0 mmol kg<sup>-1</sup> の場合、約 40% のギ酸が分解した。CO は 40% 生成し、CO<sub>2</sub> の生成量はわずかであった。ZnCl<sub>2</sub> 濃度が 10 mmol kg<sup>-1</sup> の場合、ギ酸は 40% 分解し、ZnCl<sub>2</sub> 濃度が 0.01-1.0 mmol kg<sup>-1</sup> の場合と変わらなかったが、CO の生成量は 35% となり減少し、CO<sub>2</sub> が 5% 生成した。ZnCl<sub>2</sub> 濃度が 100 mmol kg<sup>-1</sup> の場合、ギ酸の分解量は 80% に増加し、CO の生成量は 20%、CO<sub>2</sub> の生成量は 60% であった。

これらの結果を、NaCl を添加しない場合と比較すると、NaCl は ZnCl<sub>2</sub> による CO<sub>2</sub> 生成に対する触媒効果を抑制す



**Fig. 4.** The time evolution of the reactant and product of the hydrothermal decomposition of formic acid at 250°C with addition of 1.0 mol kg<sup>-1</sup> NaCl. The initial concentration of formic acid is 1.0 mol kg<sup>-1</sup>.



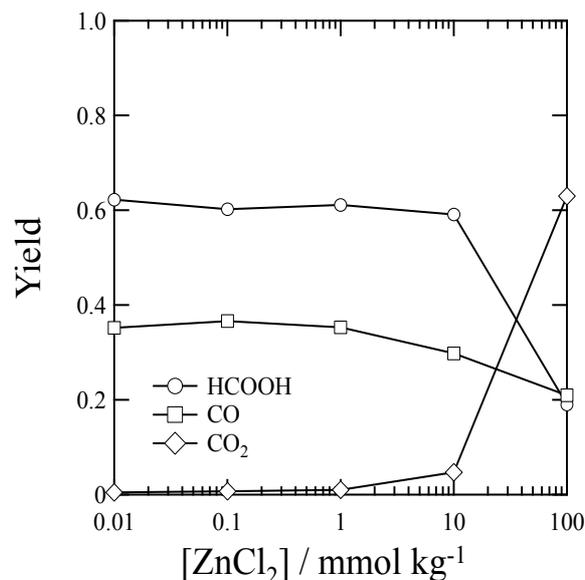
**Fig. 5.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of gas-phase product of the hydrothermal decomposition of formic acid at  $250^\circ\text{C}$  for 1 hour with a various concentration of  $\text{ZnCl}_2$  with addition of  $1.0 \text{ mol kg}^{-1}$   $\text{NaCl}$ . The concentration values of  $\text{ZnCl}_2$  are shown in  $\text{mmol kg}^{-1}$ .

ることが明らかとなった。このことは、 $\text{NaCl}$  と  $\text{ZnCl}_2$  の濃度を調整することにより、触媒の除去をすることなく自在に  $\text{CO}$  または  $\text{CO}_2$  への反応経路を切り替えることが可能であることを示す。

#### 4. 考察

本研究では、安価な添加物によって熱水中でのギ酸の競争的な2つの分解経路を制御できることを見出した。 $\text{CO}$  生成を優位にさせるには、 $\text{NaCl}$  を添加させることで行うことができることがわかった。 $\text{CO}_2$  生成を優位にさせるには、 $\text{ZnCl}_2$  を添加させることで行うことができることを明らかとした。 $\text{ZnCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  を添加することにより、経路の選択性の自由度が増すことができ、競争的分解経路の制御が行うことができるようになった。また、触媒の分離をすることなく経路を切り替えることが可能である。このことから、水性ガスシフト反応を用いた水素製造への応用に役立つことが期待される。

ギ酸を利用した水素「貯蔵」においては、吸蔵と放出のコントロールが課題である。 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCOOH}$  (可逆反応) と  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  の反応速度をそれぞれ  $k_1$ 、 $k_2$  とすると、「吸蔵」には  $k_1 \gg k_2$ 、「放出」には、 $k_1 \ll k_2$  と



**Fig. 6.** The product yield of the decomposition of formic acid at  $250^\circ\text{C}$  for 1 hour shown against  $\text{ZnCl}_2$  concentration with addition of  $1.0 \text{ mol kg}^{-1}$   $\text{NaCl}$ . The initial concentration of formic acid is  $1.0 \text{ mol kg}^{-1}$ .

なる条件が必要である。前者は酸触媒効果を持つので、ギ酸濃度について1.5次に依存し<sup>[3]</sup>、このことを利用してギ酸濃度による選択制御ができることを見出した。温度による制御も可能で、低温で $\text{CO}$ 、高温で $\text{CO}_2$ への分解が優勢である<sup>[2]</sup>。この反応を、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。エネルギーコストと反応時間短縮の両面から、温度の制約も少ないほうがよい。ステンレス鋼のような金属は、 $\text{CO}_2$ への分解に触媒作用を及ぼす。より環境に優しい方法による反応設計を実現するためには、柔軟な可変パラメータ設定を可能とすることが望まれる。ギ酸の源となる $\text{CO}$ ガスの主要な候補としては、廃棄物焼却における不完全燃焼から生成するものや、製鉄所から生成されるものが挙げられる。セルロースバイオマスの単量体成分としてグルコースがあり、そのグルコースの分解生成物の1つとして、ギ酸が存在することが報告されている<sup>[4-6]</sup>。実際に、ギ酸はC1化学において中心的役割を果たす。ギ酸によるC-C結合形成は、熱水状況でC1化学からC2化学へ転換することが重要である<sup>[7-9]</sup>。それ故、生成物としてのギ酸濃度は、化学プロセスによって広い範囲で異なるため、ギ酸濃度による制限をより少なくする

ための新しいプロセスが必要である。エネルギーコストや反応時間といった観点からも、温度範囲の制約が少ないほうがよい。

水性ガスシフト反応の不均一触媒<sup>[10, 11]</sup>やギ酸分解についての様々な報告がある<sup>[12-14]</sup>。本研究では、熱水中でのギ酸分解の水性ガスの組成比の、 $ZnCl_2$ と $NaCl$ を組み合わせた均一触媒による調整法を見出した。水性ガスの成分組成の化学量論比の制御は、水性ガスを種々の合成の原料として用いる目的には極めて重要である<sup>[15]</sup>。本研究で使用した触媒は、安価で安全な添加剤であり、2種類のイオン種を組み合わせることで、触媒を除去することなく選択的に経路を切り替えることを可能とした。本研究では、低コストの添加剤を用いることにより、より自由度の高いギ酸分解の速度と経路の制御への途を拓いたといえるであろう。

## 5. 今後の課題

本研究では、 $NaCl$ と $ZnCl_2$ 、またその両者の組み合わせによるギ酸反応の経路選択性への効果を見出したが、他のアルカリ金属やハライドの場合、また亜鉛以外の遷移金属についての検討は興味深い。最近、ギ酸を水素の「化学タンク」として利用するコンセプトはますます注目を集めている。その一因として、水素と二酸化炭素からのギ酸生成法として野依らによる二酸化炭素の超臨界条件を用いる方法<sup>[16-18]</sup>に加えて、イオン液体を用いる方法<sup>[19, 20]</sup>や、有機金属触媒<sup>[21-32]</sup>を用いる方法が新たに報告されてきたことがある。そのような状況において、ギ酸から効率的に水素を取り出すための触媒研究も注目を集めている<sup>[22-33-40]</sup>。塩化亜鉛は安価で毒性も低く、新規溶媒として注目される高温水を用いた手法は、クリーンな水素生成法として期待できる。

さらには、ギ酸分解反応のメカニズムの理解も今後の課題である。高温水では水素結合が弱まることにより水によるイオン間の静電的相互作用に対する遮蔽効果が弱まるため、高温水中での電解質の溶存状態と水熱反応の相関は興味深い。今後、詳細な速度論的な解析の進展が期待される。

## 参考文献

[1] K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara: J.

- Phys. Chem. A, **108**, 7479 (2004).  
[2] Y. Yasaka, K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara: J. Phys. Chem. A, **110**, 11082 (2006).  
[3] C. Wakai, K. Yoshida, N. Matubayasi, M. Nakahara: Chem. Lett., **33**, 572 (2004).  
[4] F. S. Asghari, H. Yoshida: Ind. Eng. Chem. Res., **46**, 7703 (2007).  
[5] F. Jin, J. Yun, G. Li, A. Kishita, K. Tohji, H. Enomoto: Green. Chem., **10**, 612 (2008).  
[6] X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R.M. Jr Smith: Catalysis Comm., **9**, 2244 (2008).  
[7] S. Morooka, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara: J. Phys. Chem. A, **109**, 6610 (2005).  
[8] S. Morooka, N. Matubayasi, M. Nakahara: J. Phys. Chem. A, **111**, 2697 (2007).  
[9] S. Morooka, N. Matubayasi, M. Nakahara: J. Phys. Chem. A, **112**, 6950 (2008).  
[10] C. M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, A. M. Efstathiou: Journal of Catalysis, **264**, 117 (2009).  
[11] Y. Zhai, D. Pierre, R. Si, W. Deng, P. Ferrin, A.U. Nilekar, G. Peng, J.A. Herron, D.C. Bell, H. Saltsburg, M. Mavrikakis, M. Flytzani-Stephanopoulos: Science, **329**, 1633 (2010).  
[12] G. Jacobs, P. M. Patterson, U. M. Graham, A. C. Crawford, B. H. Davis: International. Journal of Hydrogen Energy, **30**, 1265 (2005).  
[13] D. A. Bulushev, S. Beloshapkin, J.R. H. Ross: Catalysis Today, **154**, 7 (2010).  
[14] E. Jeroro, J. M. Vohs: Catalysis Letters, **130**, 271 (2009).  
[15] J. I. Kroschwitz: Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed., Wiley, New York (1991).  
[16] P.G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori: Nature, **368**, 231 (1994).  
[17] P.G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori: J. Am. Chem. Soc., **118**, 344 (1996).  
[18] P. Munshi, A.D. Main, J.C. Linehan, C.C. Tai, P.G. Jessop: J. Am. Chem. Soc., **124**, 7963 (2002).  
[19] Z. Zhang, Y. Xie, W. Li, S. Hu, J. Song, T. Jiang, B.

- Han: *Angew. Chem.*, **120**, 1143 (2008).
- [20] Y. Yasaka, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara: *J. Phys. Chem. A*, **114**, 3510 (2010).
- [21] G. Laurency, F. Joo, L. Nadasdi: *Inorg. Chem.*, **39**, 5083 (2000).
- [22] Y. Gao, J. K. Kuncheria, H. A. Jenkins, R. J. Puddephatt, G.P. A. Yap: *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 3212 (2000).
- [23] C. Yin, Z. Xu, S. Y. Yang, S. M. Ng, K. Y. Wong, Z. Lin, C.P. Lau: *Organometallics*, **20**, 1216 (2001).
- [24] J. Elek, L. Nádasi, G. Papp, G. Laurency, F. Joó: *Appl. Catal. A*, **255**, 59 (2003).
- [25] T.M. McCollom, J.S. Seewald: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 3625 (2003).
- [26] I. Józai, F. Joó: *J. Mol. Catal. A*, **224**, 87 (2004).
- [27] S. M. Ng, C. Yin, C. H. Yueng, T. C. Chan, C.P. Lau: *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1788 (2004).
- [28] A. Urakawa, F. Jutz, G. Laurency, A. Baiker: *Chem. Eur. J.*, **13**, 3886 (2007).
- [29] Y. Himeda: *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3927 (2007).
- [30] S. Fukuzumi: *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1351 (2008).
- [31] T.C. Johnson, D.J. Morris, M. Wills: *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 81 (2010).
- [32] J.F. Hull, Y. Himeda, W.H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D.J. Szalda, J.T. Muckerman, E. Fujita: *Nat. Chem.*, **4**, 383 (2012).
- [33] S. Ogo, H. Nishida, H. Hayashi, Y. Murata, S. Fukuzumi: *Organometallics*, **24**, 4816 (2005).
- [34] C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurency: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3966 (2008).
- [35] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, F. Gärtner, J. R. Noyes, M. Beller: *Adv. Synth. Catal.* **351**, 2517-2520 (2009).
- [36] H. Junge, A. Boddien, F. Capitta, B. Loges, J. R. Noyes, S. Gladiali, M. Beller: *Tetrahedron Lett.*, **50**, 1603 (2009).
- [37] D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills: *Organometallics*, **28**, 4133 (2009).
- [38] A. Boddien, B. Loges, F. Gartner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller: *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 8924 (2010).
- [39] B. Loges, A. Boddien, F. Gärtner, H. Junge, M. Beller: *Top. Catal.*, **53**, 902 (2010).
- [40] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gartner, R. Jackstell, H. Junge, P.J. Dyson, G. Laurency, R. Ludwig, M. Beller: *Science*, **333**, 1733 (2011).

## Development of Conversion and Storage Methods of Hydrogen Energy into Formic Acid Using Sub- and Supercritical Aqueous Solution of Sodium Chloride

Ken Yoshida

Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, University of Tokushima

### Summary

Control of the decomposition paths of HCOOH into CO and CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> by taking advantage of the hybrid use of ZnCl<sub>2</sub> and NaCl. The NMR analysis shows that ZnCl<sub>2</sub> has a catalytic effect on CO<sub>2</sub> path and the catalytic effect can be finely tuned with variation of ZnCl<sub>2</sub> concentration. NaCl has an effect to slow down the catalytic effect of ZnCl<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> production and can be used to modulate the role of ZnCl<sub>2</sub> and to switch the reaction path from CO<sub>2</sub> to CO production. The present procedure can be used to produce HCOOH with minimum loss of decomposition into CO<sub>2</sub> and to produce H<sub>2</sub> 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 ZnCl<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>, while the decarboxylation of HCOOH needs to be accelerated when H<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>.