

再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための  
革新的基盤技術の創出

平成 25 年度採択研究代表者

H29 年度 実績報告書
-----------------

姫田 雄一郎

産業技術総合研究所創エネルギー研究部門

上級主任研究員

ギ酸の脱水素化反応による高圧水素の高効率製造技術の開発

## § 1. 研究実施体制

### (1)「姫田」グループ

- ① 研究代表者: 姫田 雄一郎 (産業技術総合研究所創エネルギー研究部門、上級主任研究員)
- ② 研究項目
  - ・高性能・高機能なギ酸脱水素化触媒の開発

### (2)「川波」グループ

- ① 主たる共同研究者: 川波 肇 (産業技術総合研究所化学プロセス研究部門、研究グループ長)
- ② 研究項目
  - ・高圧水素供給プロセスの構築

## § 2. 研究実施の概要

本研究では、錯体触媒を用いて、水中で高効率・高選択的なギ酸の脱水素化反応による水素供給システムの構築を目指しています(図1)。具体的には、水中 100℃以下の温和な条件下、高性能・高エネルギー効率で、ギ酸から一酸化炭素を含まない“高圧・高品質水素”の連続供給を可能とする技術開発を目標とします。

本年度は、昨年度開発した触媒をベースにその触媒機能部を抽出・改良することにより高性能錯体触媒の開発を進めました。さらに、その触媒配位子上に様々な置換基の導入や類似体への変更を行い、多数の触媒スクリーニングを行った結果、反応温度 60℃の条件で最も高性能な触媒を見出すことができました。この触媒は常圧条件では、触媒回転数 100 万回以上耐久性を達成し、耐久性と高性能を両立した触媒を開発することができました(図2)。

高圧水素発生反応においては、従来の高圧水素発生装置(50 MPa)を 100 MPa に対応した仕様の高圧水素発生システムに改良しました。さらに、連続ギ酸供給システムを追加することで、40 MPa 以上安定的に高圧水素ガスを発生するシステムを構築しました。この改良した装置で、触媒開発グループで開発した複数の高耐久性触媒を用いて、高圧ガス発生反応における触媒性能および耐久性について評価しました。その結果、触媒活性は常圧反応条件とほぼ相関していましたが、触媒耐久性は常圧反応条件と異なる傾向が見られました。高圧条件下、耐久性を示すピリジリイミダゾリン骨格を有するイリジウム触媒を用いた高圧水素発生を行っています。また、本高圧水素発生における速度式などの解析を行い汎用式の提案を行いました。

### 原著論文

1. W.H. Wang, H.P. Tang, W.D. Lu, Y. Li, M. Bao, Y. Himeda, Mechanistic Insights into the Catalytic Hydrolysis of Ammonia Borane with Proton-Responsive Iridium Complexes: an Experimental and Theoretical Study, *ChemCatchem*, 9, 3191-3196, 2017.
2. M. Iguchi, H. Zhong, Y. Himeda, H. Kawanami, Kinetic Studies on Formic Acid



図 1. 二酸化炭素/ギ酸の相互変換を利用した水素貯蔵システム

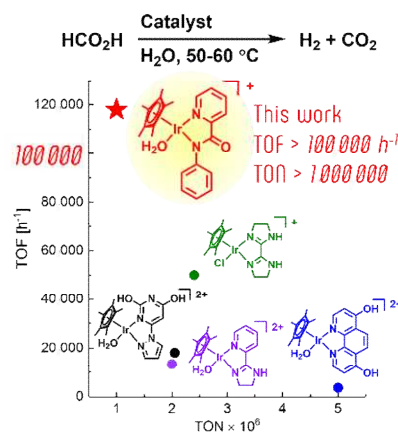


図 2. 従来触媒と反応速度(TOF)と耐久性(TON)との比較 (反応温度 50-60 °C)

- Dehydrogenation Catalyzed by an Iridium Complex towards Insights into the Catalytic Mechanism of High-Pressure Hydrogen Gas Production, *Chemistry-A European Journal*, 23, 17017-17021, 2017.
3. M. Iguchi, H. Zhong, Y. Himeda, H. Kawanami, Effect of the ortho-Hydroxyl Groups on a Bipyridine Ligand of Iridium Complexes for the High-Pressure Gas Generation from the Catalytic Decomposition of Formic Acid, *Chemistry-A European Journal*, 23, 17788-17793, 2017.