

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリア
アの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」
研究課題「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」

追加支援報告書

研究期間 2019年 4月～2020年 3月

研究代表者：姫田 雄一郎
(産業技術総合研究所エネルギー・環境領域
創エネルギー研究部門 上級主任研究員)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

再生可能エネルギーを安定的・効率的に利用する水素エネルギー社会の実現に向け、化学系水素貯蔵材料としてギ酸を用いて、安価・大規模な水素の貯蔵・輸送と高圧水素供給システムの基盤的な技術開発を行った。本研究では、水中 100℃以下の温和な条件下、高性能・高効率で、ギ酸から一酸化炭素を含まない“高圧かつ高品質水素”の連続供給を可能とする技術開発を目標とした。

姫田グループ(触媒開発 G)では、100℃以下の実用に適した温度領域で、低環境負荷型かつ高性能・高耐久性なギ酸脱水素化触媒の開発を行った。具体的には、イリジウム錯体の窒素二座配位子を改良し、触媒性能(触媒活性・耐久性)を向上させた。これまでの研究結果により、触媒配位子の電子供与性に応じて活性化することが分かった。この触媒設計指針を基に、高い電子供与性触媒配位子を設計し、世界最高効率のギ酸脱水素化触媒を開発した。

川波グループ(高圧プロセス G)では、ギ酸脱水素による高圧ガスの発生プロセスの構築と、このプロセスを利用した簡便な水素の濃縮技術の開発を行った。高圧ガス保安法に基づいて承認を受けた高圧ガス発生装置により、最終目標(最大 40MPa)を上回る 100 MPa 超の高圧ガス発生現象を見出した。また、発生した高圧ガスの圧力を維持しながら冷却することで気液および固気分離を行い、99%以上の回収率で水素純度 95%以上の高圧水素を得ることに成功した。さらに、高圧下での触媒挙動を反応速度論的に解析し、新たな高圧下での高耐久性触媒の設計指針を示すに至った。また、均一系触媒ながら反応後の触媒回収を容易にする触媒も見出した。さらに、ギ酸滴下による連続高圧水素発生プロセスを構築し、実証化に向けた基盤的な取り組みも行っている。この機械的圧縮を必要としない本研究の超高圧水素発生プロセスは、世界唯一のプロセスであり、国内外の研究者との共同研究も進めている。

追加支援課題では、本技術の実用化に不可欠な触媒耐久性(耐熱・耐酸・耐圧)の向上を検討した。まず、多数の触媒のスクリーニングを行い、複数の高耐久性触媒を見出すことができた。これらの触媒を用いて、高濃度ギ酸溶液、還流(100℃)条件下、およびギ酸滴下条件下、連続的・安定的に水素を発生させることができた。この結果、触媒回転数 1×10^7 を上回ることができた。これらの成果により、ギ酸脱水素化触媒の(1)触媒性能向上のための触媒設計概念を確立と、(2)高耐久性触媒を見出すことができた。

また、高圧ガス発生に関しても、触媒スクリーニングを行い、高圧ガス条件で耐えられる耐圧性能の高い触媒探索を進めている。また、吸収剤を用いたガス精製を試み、99.8%以上の純度で水素が得られることを確かめた。

ギ酸脱水素化による水素発生の研究は、世界的に注目を集めており、現在数多くの論文が発表されるようになってきている。しかし、そのほとんどが、高性能化のために有機溶媒や添加物が必要である。これに対して、当チームの触媒は水中で高い触媒性能を発現するだけでなく、世界トップの耐久性(最も高い触媒回転数(TON))を報告している。加えて、高圧ガス発生に関しても 30 MPa を超える例は、当該チームを除けば 1 例しかなく、100 MPa を超える例は当該チームのみが達成している。しかも連続した高圧ガスの分離精製技術は世界初であり、すなわち、当該チームの技術は、ギ酸からの高圧水素供給技術として、世界唯一の技術である。

追加支援では、触媒開発技術(姫田 G)と高圧プロセス技術(川波 G)が連携して研究開発を進めることにより、耐久性の高い触媒開発および反応プロセスの構築が出来た。その結果、国内外からの企業・研究機関からの問い合わせが多くなり、連携に向けて様々な取り組みを行っている。また、本研究開発により、水素キャリアとしてギ酸の有用性が社会的に認知されるようになり、国内外で改めて CO₂ からギ酸製造技術の開発が進められるようになった。今後、CO₂/ギ酸サイクルによる水素貯蔵システムの確立に向けた取り組みを進めていく。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1.

概要:

当チームで見出したギ酸脱水素化反応における触媒活性化の触媒設計指針の一般性が確認できた。これまで、ピリジン系配位子のみ触媒活性化効果を確認したが、今回ピラゾール系配位子に対しても効果が確認できた。これにより、当チームの触媒設計指針が様々な触媒開発に利用される可能性が高くなった。

2.

概要:

ギ酸脱水素化反応のギ酸による分解機構を解明するとともに、触媒再生の可能性を示すことができた。錯体触媒を用いた触媒反応では、触媒分解機構および再生機構に関して、ほとんど関心がなかったが、今後錯体触媒の利用に際して、これらの知見が活用されると考えている。

3.

概要:

高圧下混合ガスの気液平衡の研究は、高圧下での非平衡状態の現象に基づく新たな化学を切り開くきっかけになった。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1.

概要:

ギ酸脱水素化触媒として、極めて高い耐久性を有する触媒を見出すことが出来た。従来、錯体触媒は、水中・高温・酸・圧力に対して不安定であったが、今回開発した触媒は、高い触媒性能を示すだけでなく、上記の条件でも安定にギ酸からの脱水素化反応が進行するきわめて耐久性の高い触媒を見出すことができた。この触媒は、学術的に特異であるだけでなく、錯体触媒の実用化に向けて大きく寄与できる。

2.

概要:

高圧条件下、ガス精製が問題であったが、ガス吸収剤(モレキュラーシーブ・アルカリ)を組み込むことで、CO₂を吸収できることを確かめた。実証化に向けて、気液分離と吸収剤を組み合わせた高圧水素ガス製造システムの可能性を示した。

3.

概要:

新たに開発した耐久性触媒によって、ギ酸から生じるガス発生平衡圧力を確認した。

<代表的な論文>

1. Onishi, N.; Kanega, R.; Fujita, E.; Himeda, Y., Carbon Dioxide Hydrogenation and Formic Acid Dehydrogenation Catalyzed by Iridium Complexes Bearing Pyridyl-pyrazole Ligands: Effect of an Electron-donating Substituent on the Pyrazole Ring on the Catalytic Activity and Durability. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361* (2), 289-296.
2. Iguchi, M.; Onishi, N.; Himeda, Y.; Kawanami, H., Ligand Effect on the Stability of Water-Soluble Iridium Catalysts for High-Pressure Hydrogen Gas Production by Dehydrogenation of Formic Acid. *ChemPhysChem* **2019**, *20* (10), 1296-1300.
3. Kawanami, H.; Iguchi, M.; Himeda, Y.; Ligand Design for Catalytic Dehydrogenation of

Formic Acid to Produce High-pressure Hydrogen Gas under Base-free Conditions. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 4191-4199.

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「姫田」グループ

研究代表者: 姫田 雄一郎 (産業技術総合研究所 上級主任研究員)

- ・ 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

主たる共同研究者: 川波 肇 (産業技術総合研究所 研究グループ長)

- ・ 高圧水素供給プロセスの構築

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

ギ酸キャリアを研究している国内外の研究者との連携を進めている。

- ・ 米国ブルックヘブン国立研究所との Memorandum of Understanding (MOU) 締結済み (共同研究者: 藤田恵津子博士、James Muckerman 博士) 触媒反応を計算化学、分光分析により解析。
- ・ 米国パシフィックノースウエスト国立研究所との MOU 締結済み (共同研究者: Thomas Autrey 博士) 高圧 NMR を用いた反応解析で共同研究実施中
- ・ サウジアラビア キングアブドラ科学技術大学 (KAUST) と高圧ガス発生に関する技術協力を実施 (共同研究者: Kuo-Wei Huang 准教授) KAUST で作成した触媒を用いて高圧水素発生試験を行っている。
- ・ ドイツ ライプニッツ触媒作用研究所 (LIKAT) に訪問し、MOU 締結作業に向けて検討中 (共同研究者: Matthias Beller 研究所所長) 二酸化炭素有効利用技術、特に、ギ酸からの脱水素化触媒開発について、連携を図っていくことで合意している。
- ・ イタリア学術会議有機金属化合物化学研究所 (CNR-ICCOM) との意見交換 (共同研究者: Luca Gonsalvi 教授)
- ・ 複数の民間企業との連携が進んでいる (有償での技術コンサルティング、有償試料提供等)。また、多数の問い合わせを受けている。