

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压水素の
高効率製造技術の開発」

研究終了報告書

研究期間 2013年10月～2019年 3月

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)

§ 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、触媒性能を向上させた。触媒性能は、触媒配位子の電子供与性に依り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。触媒の耐久性の向上については、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。一方で、これらの耐久性触媒は、触媒活性を向上させる必要があった。そこで、上記の触媒活性化の触媒設計指針を基に、触媒配位子の改良を行い、耐久性を維持したまま、触媒を活性化させることができた。これらの触媒を用いると、高濃度ギ酸溶液、還流条件下、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 を上回ることもできた。触媒開発においては、ギ酸脱水素化触媒における(1)触媒性能向上のための触媒設計概念の確立と、(2)高耐久性触媒を見出すことができた。

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。まず、承認を受けた高圧ガス発生装置を製作し、この装置を用いて、ギ酸脱水素化による高圧ガス発生試験を行った。その結果、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発見した。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高圧プロセスは、世界唯一のプロセスであり、それ故国内外の研究者から試験依頼があり、その結果は論文発表するに至っている。

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、数多くの論文が発表されるようになった。常圧条件下での触媒性能で世界トップであるだけでなく、高圧ガス発生に関して 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。加えて、これらの成果は、産業界からの問い合わせも多く、現在複数の企業との連携を進めている。

本研究の結果、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、当初設定した最終目標を大幅に上回る成果を得ることができた。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1.

概要:水中で高い触媒性能を発現するギ酸脱水素化触媒の基本骨格として、ハーフサンドイッチ型窒素二座配位子を有するイリジウム錯体を見出した。この骨格の触媒誘導体は有機添加物不要で、密閉条件下でギ酸から高圧ガスを発生できる。他の触媒系では有機添加物が必要であり、また、高圧ガス発生においても、現時点で、過去 1 例を除いて発生圧力 30 MPa を超えられないため、本触媒システムの優位性が際立っている。近年他の研究

者らによる、これら触媒骨格を用いたギ酸脱触媒の報告が増えている。

2.

概要: ハーフサンドイッチ型イリジウム錯体の窒素二座配位子として含窒素5員環が極めて有効であることを見出した。高い触媒性能は、従来のピリジン環構造(含窒素6員環)に比べて、含窒素5員環の電子供与性が高く、単純な構造でも従来の触媒を上回る性能を発現した。電子供与性置換基等の導入による更なる高性能触媒も見出している。(ACS Catalysis, Vol. 5, No. 9, pp. 5496-5504, 2015)

3.

概要: 高圧条件下での触媒分解機構の解析で、窒素二座配位子の金属-窒素結合の切断が触媒劣化の原因であるとわかった。金属-窒素結合の切断を抑制したフェナントロリン配位子や、イミダゾリン系配位子で高圧条件下での触媒耐久性を向上させた。(ChemSusChem, Vol. 9, No. 19, pp. 2749-2753, 2016; Sustainable Energy & Fuels Vol. 2, No. 8, pp. 1719-1725, 2018; 特願 2013-238936)

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1.

概要: ギ酸からの発生ガスが 100 MPa 以上に達することを確認した。即ち、密閉容器でギ酸水溶液を 80°C で加温するだけで、高圧ガスを取り出すことができる触媒を見出した。他の触媒系でも高圧ガス発生が報告されているが、1 例は 80 MPa, それ以外は 30 MPa 以下で、当チームの結果が突出している(ChemCatChem., Vol. 8, No. 5, pp. 886-890, 2016, ChemSusChem, Vol. 9, No. 19, pp. 2749-2753, 2016; Sustainable Energy & Fuels Vol. 2, No. 8, pp. 1719-1725, 2018; 特願 2014-266107)

2.

概要: ギ酸から発生した高圧ガスを冷却することで CO₂ のみを液化(または固化)させ、気液(または固気)分離により 90%(または 95%) 以上の水素純度を得ることに成功した。本手法は連続的に高純度水素ガスを供給できるため、ギ酸を用いた水素ガスステーションへの実証検討を目指した技術開発の目処が立った。(ChemCatChem., Vol. 8, No. 5, pp. 886-890, 2016)

3.

概要: 含窒素 5 員環配位子(ピラゾール構造)を用いることで、ギ酸脱水素化触媒の耐久化を達成した。この触媒は、世界で最も高い触媒回転数(1.3x10⁷)とガス発生量(3 m³)を達成している。触媒耐久性は水素発生コストに直結するため、今後ギ酸キャリアの実現のためには、更なる耐久性の向上を目指す。(PCT/JP2014/76953; Adv. Synth. Catal. Vol. 361, No. 2, pp. 289-296, 2019)

< 代表的な論文 >

1. Iguchi, M.; Himeda, Y.; Manaka, Y.; Matsuoka, K.; Kawanami, H., Simple Continuous High-Pressure Hydrogen Production and Separation System from Formic Acid under Mild Temperatures. *ChemCatChem* **2016**, *8*(5), 886-890.(Front Cover)
2. Onishi, N.; Ertem, M. Z.; Xu, S.; Tsurusaki, A.; Manaka, Y.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; Himeda, Y., Direction to practical production of hydrogen by formic acid dehydrogenation with Cp*Ir complexes bearing imidazoline ligands. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*(4), 988-992.(Inside Front Cover)
3. Iguchi, M.; Chatterjee, M.; Onishi, N.; Himeda, Y.; Kawanami, H., Sequential hydrogen production system from formic acid and H₂/CO₂ separation under high-pressure

§ 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 上級主任研究員)

- ・ 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・ノースウェスト国立研究所との MOU 締結済み (共同研究者: Thomas Autrey 博士)
- ・ スイス連邦工科大学ローザンヌ校 (EPFL) と高圧 NMR を用いた反応解析で共同研究実施中 (共同研究者: Gabor Laurenczy 教授)
- ・ サウジアラビア キング・アブドゥッラー科学技術大学 (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)
- ・ ドイツ ライプニッツ触媒研究所 (LIKAT) との MOU 締結作業に向けた検討中 (共同研究者: Matthias Beller 研究所所長)
- ・ 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)