

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14267

研究課題名（和文）水素貯蔵サイクルに効果的な固定化触媒の開発

研究課題名（英文）Development of immobilized catalyst for hydrogen storage

研究代表者

尾西 尚弥（Onishi, Naoya）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：50768223

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,000,000円

研究成果の概要（和文）：CO<sub>2</sub>/ギ酸の相互変換による水素貯蔵が注目されている。本研究では、レアメタルであるイリジウムを固定化触媒として用いた水素貯蔵サイクルに関する研究を行った。結果、高性能な均一系触媒をメソポーラスシリカなどの担体に固定化し、ギ酸分解反応による水素発生反応に対し、触媒活性を示し、かつ、回収・再利用ができることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素は次世代のエネルギー燃料として注目されているが、爆発性を有するため貯蔵・輸送が難しいとされている。そのため、ギ酸のような安全な化学物質へと変換する技術の開発が望まれている。現在まで、多くの均一系触媒がそのような水素貯蔵技術のために開発されてきたが、レアメタルであるため、回収・再利用の技術が実用化のために必要とされていた。本研究課題においては、回収・再利用技術の開発に主眼を置いて研究を行い、端緒を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：The interconversion of CO<sub>2</sub>/formic acid has attracted attention because the reaction is viewed as hydrogen storage cycle. In this study, we developed immobilized-iridium catalyst for hydrogen storage. We have found that a highly active homogeneous catalyst is immobilized on a support such as mesoporous silica and shows catalytic activity for hydrogen generation reaction by formic acid decomposition reaction. Additionally, it can be recovered after the reaction was completed.

研究分野：触媒化学

キーワード：ギ酸 水素貯蔵 固定化触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属触媒は様々な有機反応に対し、優れた触媒活性や選択性を発現することで知られているが、実用化の例は固体触媒に比べあまり知られていない。反応後の回収が難しいことから、再利用には向いておらず、また、レアメタルを中心金属とするものが多く、コストの面においても不利であることなどが理由である。そのため、均一系触媒を固定化する研究が盛んに行われてきている。ガラスのような溶媒に不溶の担体に対し、金属と結合可能な配位子を固定化させ、そこに金属活性種を配位させたものを固定化触媒とする。このような固定化触媒において最も重要な点としては、金属の溶出を防いだうえで、何度もリサイクルして再利用できることである。金属が溶出する要因は、次の2点が考えられる。① 中心金属が配位子から外れる、② 担体と結合した配位子が外れる (図1)。本研究においては、レアメタルを中心金属とする遷移金属錯体を固定化し、効果的な固定化触媒を開発する事を行う。



[M]: 金属触媒種  
L: 配位子

図1. 固定化触媒の溶出イメージ

2. 研究の目的

本研究では、固定化触媒の開発がとりわけ望まれている水素貯蔵技術に関わる研究を行う。化石燃料に代わり水素を利用する技術の開発が進められている。水素を安全に貯蔵・輸送する新技術として CO<sub>2</sub>/ギ酸の相互変換 (図2, CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ⇌ HCOOH) が注目されている。これまでに種々の遷移金属触媒が同反応に対し、効果的であることが報告されているが、レアメタルであるために実用化が難しいとされていた。よって、本研究においては、同反応において固定化触媒の性能を評価する。特に、ギ酸を分解して水素を発生させる工程は酸性度が高く、反応環境が過酷であることが予想される。そのため、そのような反応環境においても触媒活性を維持しつつ、回収・再利用できる固定化触媒が開発できれば、実用化も近づくものと考えられる。

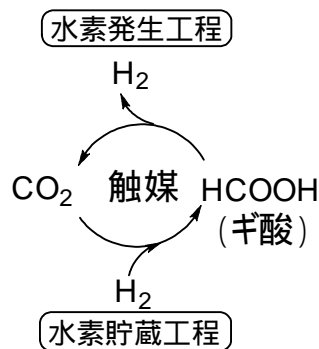


図2. ギ酸を用いた水素貯蔵

3. 研究の方法

- (1) これまでに均一系触媒として、水素貯蔵サイクルに効果的であることがわかっている Cp\*Ir 触媒を用い研究を行う。Cp\*Ir 錯体触媒上に二座配位子を結合させ効果的、かつ、固定化が可能な配位子を見出す。
- (2) 見出した配位子をメソポーラスシリカのような担体に固定化し、固定化触媒として用い、ギ酸分解反応による水素発生反応について評価を行った。

4. 研究成果

(1) Cp\*Ir 触媒は、N,N 二座配位子を有することで触媒活性を発現する。これまでに電子供与効果の高い配位子が触媒活性向上に効果的であることがわかっており、まず、電子供与効果の高いと考えられるピコリンアミドを配位子として用い、均一系触媒の触媒性能を評価した。これまでに開発したピリジン触媒やピラゾール触媒に比べ、ピコリンアミド触媒は圧倒的に高い触媒性能を発現し (図3)、温和な条件で TON を 100 万回まで到達させることができた。また、CO<sub>2</sub> 水素化に対しても高い性能を示し、非常に効果的な触媒であることが判明した。

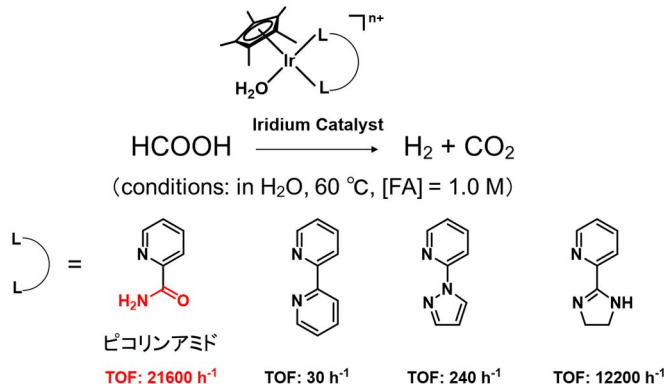


図3. 水溶性イリジウム触媒を用いたギ酸分解反応。

(2) ピコリンアミドはピコリン酸とアミンを縮合反応させることにより合成することができる。そこで、アミンで修飾された固定化担体（ガラスやメソポーラスシリカ）に対し、ピコリン酸を脱水縮合させ、配位子を担体上に結合させた。続いて、水中で  $Cp^*Ir$  触媒前駆体を固定化配位子と反応させることで、固定化イリジウム触媒を調製した（図4）。

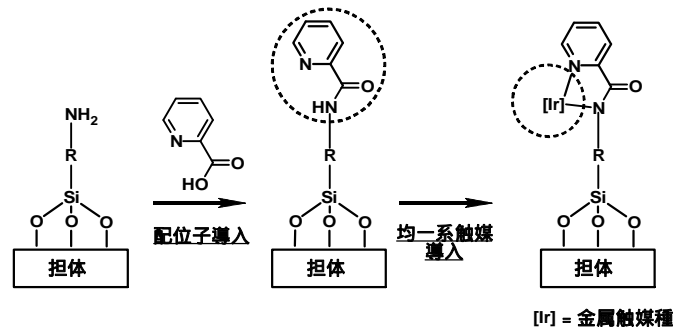


図4. 固定化触媒の調整方法。

調整した固定化触媒を用い、ギ酸分解反応を行った。 $[ギ酸] = 1.0 M$ ,  $80^\circ C$  で反応を行い、発生したガス量を流量計で観測することで、触媒性能を評価した。また、反応終了後に濾過によって固定化触媒を回収し、リサイクルして同じ条件で反応を行った。結果、開発した固定化触媒は回収・再利用が可能なものであったが、リンカーが  $R = Ph$  の時（図5(a)）には、リサイクルを行うごとに触媒性能が低下した。一方で、リンカー  $R$  を改良し、複核触媒となるように調整した場合、金属の溶出が起こらず、3回ともほぼ同じ性能であることが分かった（図5(b)）。続いて、ギ酸濃度を濃くして反応を行った（条件： $[ギ酸] = 4.0 M$ ,  $70^\circ C$ ）。結果、触媒活性を示し、リサイクルも行うことができたが、回数を追うごとに触媒活性が低下していった。このことから、ギ酸濃度が濃い条件には耐えることができないことが分かった。また、担体として、SBA-15 や MCM-41 を評価したところ、SBA-15 は比較的再利用が可能であったが、MCM-41 の場合、2回目以降は著しく触媒活性が低下した。これらのことから、担体によっても回収性能や触媒性能に大きく影響を及ぼすことを見出した。

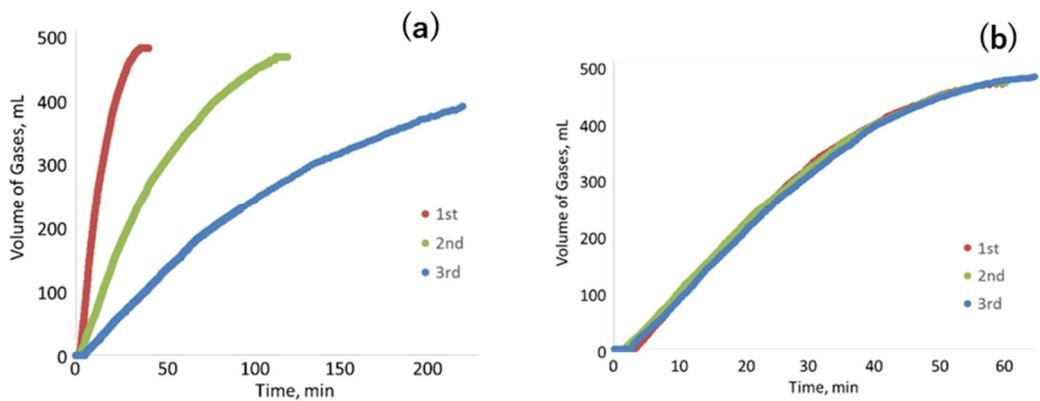


図5. ガス発生速度の経時変化。(a)単核を用いた反応,(b)複核を用いた反応。(条件: $[ギ酸] = 1.0 M$ ,  $[触媒] = 30 mg$ ,  $80^\circ C$ )

ギ酸分解による水素発生反応に対しては、触媒活性を示し、回収・再利用可能な固定化触媒を調製することができた。しかしながら、逆反応である  $CO_2$  の水素化によるギ酸合成に関しては、低いながらも触媒活性を示したものの、再利用を行うごとに触媒活性が低下していった。 $CO_2$  水素化の為の固定化触媒の開発がより改良が必要である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryoichi Kanega, Mehmed Z. Ertem, Naoya Onishi, David J. Szalda, Etsuko Fujita, and Yuichiro Himeda	4. 巻 39
2. 論文標題 CO <sub>2</sub> Hydrogenation and Formic Acid Dehydrogenation Using Ir Catalysts with Amide-Based Ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 1519-1531
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.organomet.9b00809	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Naoya Onishi, Yuichiro Himeda
2. 発表標題 Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid by Cp*Ir Complexes Coordinated by Pyrazole Ligands
3. 学会等名 ICCC2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 尾西 尚弥、姫田 雄一郎
2. 発表標題 水溶性イリジウム触媒を用いた二酸化炭素水素化によるギ酸塩合成
3. 学会等名 第7回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 尾西 尚弥、姫田 雄一郎
2. 発表標題 水酸基含有ピラゾール配位子を有するイリジウム触媒によるギ酸分解
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----