

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05593

研究課題名（和文）ギ酸からの水素発生反応に効果的な耐久性触媒の開発

研究課題名（英文）Development of an effective and durable catalyst for hydrogen production from formic acid dehydrogenation

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） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：次世代のエネルギーとして注目されている水素は取り扱いが難しいため、別の化合物に変換して貯蔵・輸送を行う技術の開発が必要とされている。ギ酸は安価で人体・環境への負荷の小さい水素貯蔵体として知られている。本研究では、ギ酸の脱水素化反応による水素発生反応に対し、高耐久性の触媒開発に取り組んだ。

触媒活性や耐久性の向上に電子供与性置換基の導入が効果的と考え、新規触媒を設計し、反応に用いたところ、43日もの間触媒性能を維持することが明らかとなった。現在のところ、水溶液中での反応においては世界最高性能である。今後は、今回得た知見をもとにさらなる高性能触媒の開発に取り組む。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題では、ギ酸の脱水素化からの水素発生反応に対し、高活性かつ高耐久性触媒の開発に成功した。本成果は、水素を化石燃料に代わるエネルギー燃料として用いる社会への移行に資するものであると考えられる。また、今回開発された触媒は実用化には及ばないが、耐久性という観点から研究を行った点で、学術的に意義の大きかったものであるといえる。

研究成果の概要（英文）：Hydrogen is attracting attention as a next-generation energy source, but because it is difficult to handle, there is a need to develop technology to convert hydrogen to other compounds for storage and transportation. Formic acid is known as an inexpensive hydrogen storage material with low impact on the human body and the environment. In this study, we have developed a highly durable catalyst for the hydrogen evolution reaction by dehydrogenation of formic acid.

The introduction of electron-donating substituents was found to be effective in improving the catalytic activity and durability of the catalyst. The catalyst maintained its performance for 43 days, which is the world's highest performance in aqueous solution.

研究分野：触媒開発

キーワード：ギ酸 脱水素化 均一系触媒 耐久性触媒

### 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の懸念から持続可能なエネルギー源への転換が急務となっている。様々な再生可能エネルギーの中でも、水素はエネルギー密度が高く、環境にも優しいことから、徐々に注目を集めている。しかし、水素は重量エネルギー密度が非常に高い反面、体積エネルギー密度が非常に低いため、貯蔵や輸送にかかるコストが高額となり、水素エネルギーの実用化を妨げている。そのため、体積エネルギー密度の低い水素を効率よく貯蔵・輸送するための水素キャリアの研究開発が盛んに行われており、近年ではギ酸 (FA) が注目されている。しかしながら、実用化に至った技術は未だ無く効果的な触媒の開発が求められていた。

### 2. 研究の目的

ギ酸は、水素を 4.4 重量%含有する液体であり、人体や環境に対する毒性が低いことから、有望な水素キャリアのひとつとされている。ギ酸は  $\text{CO}_2$  水素化 ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$ ) によって合成することが可能であるため、ギ酸の脱水素化反応による水素発生反応 ( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ) と組み合わせることで水素の貯蔵が可能となる (Fig. 1)。2008 年に Ru 触媒がギ酸からの水素発生反応に効果的であることが報告されて以来、種々の触媒が開発されてきた。しかしながら、高活性触媒の報告例が多い反面、耐久性に関する検討はあまりなされていなかった。本研究の目的は、ギ酸からの水素発生反応に対し、高い耐久性を示す触媒を開発することである。

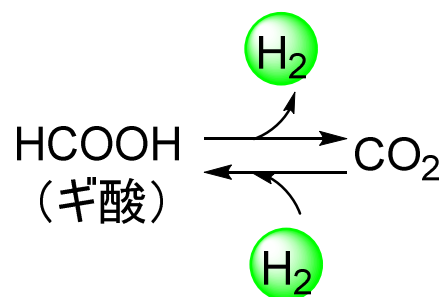
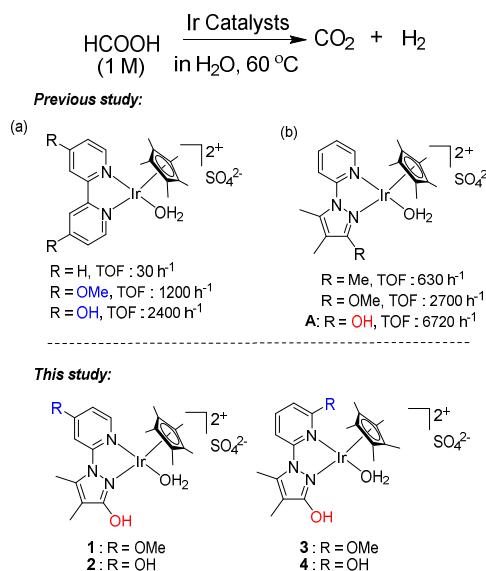


Fig. 1 Formic acid as a hydrogen carrier.

### 3. 研究の方法

2008 年に Laurenczy と Beller らが Ru 触媒がギ酸脱水素化に有効であることを報告して以来、様々な触媒が開発されてきた。中でも、2,2'-ピリジンなどの二座配位子を有する Cp<sup>\*</sup>Ir 錯体は、水溶液中で活性を示すことが知られている。これらの Cp<sup>\*</sup>Ir 錯体において、二座配位子上に電子供与性基を導入すると触媒活性が向上することがこれまでに報告されている。(Scheme 1(a))。また、ピリジン環の代わりにイミダゾールやピラゾールなどの配位子部位を用いることでも、触媒活性を向上させることができる。電子供与性置換基の導入による触媒活性の向上は、ピラゾール触媒でも確認された (Scheme 1(b))。ピラゾール部位に水酸基を有する触媒 A (Scheme 1(b), R = OH) は、他のピラゾール含有触媒と比較して、特に高い触媒活性を示した。また、触媒 A は長時間の反応に耐えることができ、35 日間という長期間にわたって触媒が作用した。ギ酸脱水素化では触媒活性と耐久性の両方の向上が求められているため、上記のような知見を触媒設計に活かして、新しい高性能触媒を開発することが可能になると考えた。本研究では、触媒 A のピリジン環に電子供与性の置換基を導入することにより、錯体 1 が著しく高い活性と耐久性を示したことを報告する。



Scheme 1. Formic acid dehydrogenation catalysed by Ir catalysts.

### 4. 研究成果

錯体 1~4 を新たに合成し、NMR スペクトルおよび元素分析により同定した。これら錯体のギ酸脱水素化に対する性能について検討を行った (Table 1)。ピリジン環の 4 位に電子供与性置換基を有する錯体 1 および 2 による初期 TOF (触媒回転頻度) は、従来のピラゾール触媒 A と比較して高い値を示した (Entries 1, 2, 5)。一方、ピリジン環の 6 位に水酸基を導入しても触媒活性の向上は観測されなかった (Entries 3, 4)。これは水酸基の立体障害のために基質が金属中

Table 1. The results of formic acid dehydrogenation catalysed by 1-4 and A.<sup>a</sup>

Entry	Cat / $\mu\text{M}$	FA conc.	Temp.	TOF <sup>b</sup> , $\text{h}^{-1}$																			
1	1 / 100	1 M	60 °C	8210																			
2	2 / 100	1 M	60 °C	8710																			
3	3 / 100	1 M	60 °C	4500																			
4	4 / 100	1 M	60 °C </tr <tr> <td>5</td> <td>A / 100</td> <td>1 M</td> <td>60 °C</td> <td>6760</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>1 / 10</td> <td>8 M</td> <td>reflux</td> <td>156,000</td> </tr> <tr> <td>7</td> <td>2 / 10</td> <td>8 M</td> <td>reflux</td> <td>161,000</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>A / 10</td> <td>8 M</td> <td>reflux</td> <td>111,000</td> </tr>	5	A / 100	1 M	60 °C	6760	6	1 / 10	8 M	reflux	156,000	7	2 / 10	8 M	reflux	161,000	8	A / 10	8 M	reflux	111,000
5	A / 100	1 M	60 °C	6760																			
6	1 / 10	8 M	reflux	156,000																			
7	2 / 10	8 M	reflux	161,000																			
8	A / 10	8 M	reflux	111,000																			

<sup>a</sup> The reaction was carried out in deaerated aqueous FA solution. <sup>b</sup> The initial TOF was measured after 10 min.

心に接近しにくくなったことが要因であると推測される。

続いて、触媒の耐久性について検討するため、還流条件下における反応を行った (Fig. 2, 条件; [ギ酸] = 8.0 M, [触媒] = 10  $\mu\text{M}$ , 100 mL). いずれの触媒も触媒活性の低下は見られず、反応を完了させることができた。さらに耐久性を比較するために、高濃度の 20M (80wt%) のギ酸溶液を、触媒 1 および 2 を用いて還流条件下で反応を実施した。触媒 1 は触媒活性を失うことなく反応を完了させることができたが、触媒 2 は反応開始から 5 時間後に失活し、ギ酸の添加率はわずか 10%であった。さらに、ポンプでギ酸を供給しながら、ギ酸脱水素化に対する触媒 1 の耐久性を評価した。その結果、100 時間近く触媒活性が維持され、TON(触媒回転数)は 400 万に達した。

以上の結果を受けて、触媒 1 が最も高い耐久性を示すと判断し、ポンプを用いてギ酸を連続添加した場合の触媒寿命を評価した (Fig. 3, 条件: [ギ酸]<sub>0</sub> = 4.0 M, 500 mL, [1]<sub>0</sub> = 10  $\mu\text{M}$ , [ギ酸]<sub>add</sub> = 16 M, 添加速度 = 0.085 mL/min, 70 °C)。定常加熱が困難なためか、反応中に反応速度が変動したが、触媒は 43 日間にわたって触媒活性を示し続け、TON は 1300 万、発生ガス量は 3.3 m<sup>3</sup>であった。長時間の反応で触媒の劣化が生じたと考えられる一方で、この結果は触媒 1 の触媒寿命の限界を意味するものではないと考えている。ギ酸溶液を供給する際に含まれる溶媒としての水が反応溶液の体積を増加させ、反応溶液が反応容器から溢れそうになったため、反応開始から 33 日後にポンプによるギ酸の添加をやむなく停止した。もし、オーバーフローを回避することができれば、あるいはもっと容量の大きい反応容器を使用すれば、より長い反応時間、触媒活性を維持することができたと考えられる。

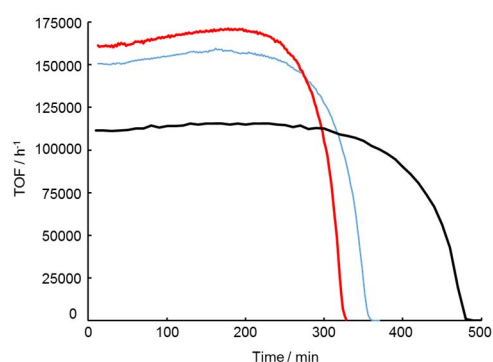


Fig. 2 Time courses of TOFs (blue line; catalyst 1, red line; catalyst 2, black line: catalyst A) for formic acid dehydrogenation under reflux conditions. (Conditions: [FA] = 8 M, 100 mL, [cat] = 10  $\mu\text{M}$ , reflux).

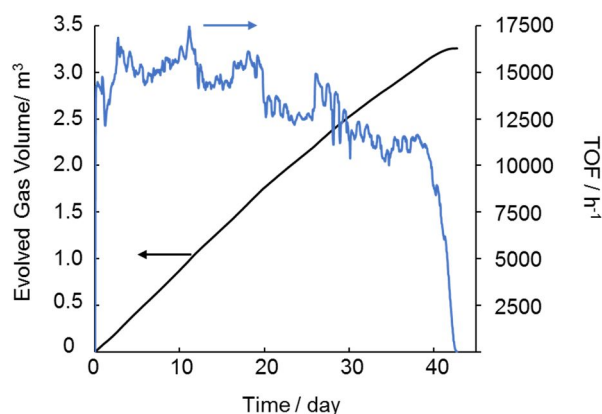
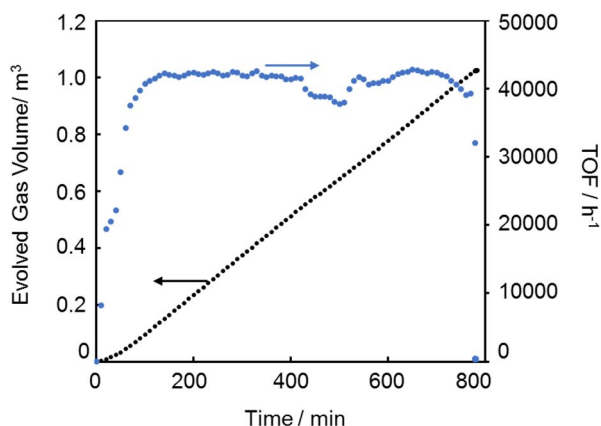


Fig. 3 Time courses of volume of released gasses (black line) and rate of released gasses (blue line) in formic acid dehydrogenation with the continuous addition of FA by a pump. Conditions: [FA]<sub>0</sub> = 4.0 M, 500 mL, [1]<sub>0</sub> = 10  $\mu\text{M}$ , 70 °C, [FA]<sub>add</sub> = 65 wt% (= 16 M), rate of FA addition = 0.085 mL/min, total additional FA amount = 66 mol).

続いて、短時間で大量のガスを生成するために、触媒の量を増やして高温条件下でギ酸脱水素化を行った(図4, [ギ酸] = 10 M, 2L, [1] = 20 μM, オイルバス温度は 130 °C に設定). その結果、わずか半日程度で 1 m<sup>3</sup>もの H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ガスを発生させることができた. ギ酸脱水素化は吸熱反応であるため、大量のギ酸が消費されると、溶液温度を十分に上げることが難しくなり、平均 TOF は約 40,000 h<sup>-1</sup>程度となった. 実際、触媒量が少ない場合(1 μmol, Fig. 2)には溶液温度が 100 °C に近かったのに対し、触媒量が多い場合(40 μmol, Fig. 4)には、78.5 °C まで低下していることを確認した. いずれにせよ、この結果から、同触媒は多量のギ酸の存在下および高温条件のいずれにおいても、ギ酸脱水素化に対して高い耐久性を有していることが明らかとなった.

以上のことから、ピリジル-ピラゾール配位子の両配位部位を電子供与性置換基で修飾するというコンセプトで、高活性で耐久性のある触媒 1 の開発に成功した. ピリジン配位子およびピラゾール配位子に電子供与性置換基を導入することにより、触媒活性が向上した. 加えて、触媒 1 は還流条件下でも失活することなく、高い耐久性を示した. さらに、触媒 1 の触媒性能は 43 日間持続した. 得られた TON は 1300 万に達し、この値は水溶液中での反応において世界最高値である. 今後、本研究の成果をもとに実用化可能な触媒の開発に取り組む.



**Fig. 4** Time courses of volume of released gasses (black line) and rate of released gasses (blue line) in formic acid dehydrogenation for the generation of large amount of H<sub>2</sub>. (Conditions: [FA] = 10 M, 2 L, [1] = 20 μM, bath temp. 130 °C).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Onishi Naoya, Kanega Ryoichi, Kawanami Hajime, Himeda Yuichiro	4. 巻 27
2. 論文標題 Recent Progress in Homogeneous Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 455 ~ 455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27020455	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Onishi Naoya, Himeda Yuichiro	4. 巻 2
2. 論文標題 CO2 hydrogenation to methanol by organometallic catalysts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem Catalysis	6. 最初と最後の頁 242 ~ 252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.checat.2021.11.010	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 -
1. 著者名 Nijamudheen A., Kanega Ryoichi, Onishi Naoya, Himeda Yuichiro, Fujita Etsuko, Ertem Mehmed Z.	4. 巻 11
2. 論文標題 Distinct Mechanisms and Hydricities of Cp*Ir-Based CO2 Hydrogenation Catalysts in Basic Water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 5776 ~ 5788
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c04772	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 -
1. 著者名 Onishi Naoya, Himeda Yuichiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Recent Advances in Homogeneous Catalysts for Hydrogen Production from Formic Acid and Methanol	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CO2 Hydrogenation Catalysis	6. 最初と最後の頁 259 ~ 283
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/9783527824113.ch10	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 -

1. 著者名 Kanega Ryoichi, Onishi Naoya, Tanaka Shinji, Kishimoto Haruo, Himeda Yuichiro	4. 巻 143
2. 論文標題 Catalytic Hydrogenation of CO <sub>2</sub> to Methanol Using Multinuclear Iridium Complexes in a Gas-Solid Phase Reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1570 ~ 1576
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c11927	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 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 尾西 尚弥, 姫田 雄一郎
2. 発表標題 ギ酸を用いた水素貯蔵のための固定化触媒開発
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 尾西 尚弥, 姫田 雄一郎
2. 発表標題 イリジウムを固定化した触媒を用いたCO <sub>2</sub> 水素化反応とギ酸脱水素化反応
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------