

# 脱炭素社会に向けた“連続した高压水素供給”のための ギ酸脱水素化用固定化錯体触媒の開発

筑波大学大学院理工情報生命学術院数理物質科学研究群

博士後期課程 2 年 (助成時)

同上 博士後期課程 3 年 (現 在)

澤原 馨登

## 研究の背景

地球環境保護と化石燃料の代替としてクリーンで持続可能なエネルギー源の確保という 2 つの観点から、水素エネルギーへの移行は急務とされている。しかし、水素は密度が低いため ( $0.052 \text{ kg/m}^3$ )、単位“重量”あたりの高いエネルギー密度 ( $14.2 \text{ MJ/kg}$ , ガソリンの 2.9 倍) を有しているが、単位“体積”あたりのエネルギー密度 ( $11.9 \text{ kJ/m}^3$ , ガソリンの  $1/2900$  倍) が低くなり、特に輸送効率が悪い。そのため、水素は圧縮・貯蔵が必須であるが、圧縮および輸送中のエネルギー損失は約 21% もあり、未だ解決できていない課題である。これらの課題に対処するため、水素をアンモニアやメチルシクロヘキサン (MCH) などの高い水素貯蔵容量を持つ液体系有機水素キャリアへの変換技術が注目されている。しかし、これらは、水素製造時の温度が ( $200\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$  ほど) や安全性・毒性に課題があり、より安全かつ低温で効率的に利用可能な水素キャリアの開発が望まれていた。

そのような中、水素キャリアとしてギ酸に注目が集まっている。ギ酸は高い安定性と安全性 (低毒性、低可燃性、78%未満の水溶液は危険物に該当しない) を有しており、常温常圧で長期貯蔵が容易である。加えてギ酸は体積当たりの高い水素貯蔵量を有する ( $53 \text{ kg/m}^3$ 、ペットボトルキャップ一杯 (約  $5 \text{ mL}$ ) のギ酸から、約  $3 \text{ L}$  の水素が取り出せる)。さらに、ギ酸から水素を取り出す大きな利点として、ギ酸から水素を生成する際のエネルギーが低く、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$  以下の加熱のみで密閉容器内にて最大  $225 \text{ Pa}$  の高压ガス ( $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:1$ ) が得られる。<sup>1</sup> 最近、我々のグループでは図 1 に示す均一系 (水溶性) Ir 錯体を用いて、ギ酸からの脱水素反応を水中で  $80^\circ\text{C}$  程度の加熱で行い、世界最高の  $150 \text{ MPa}$  以上の高压ガス生成を実証した。 (Kawanami *et. al. Inorg. Chem.* 2020 )

一方、均一系触媒を用いる限り、ギ酸からの水素製造はバッチ式による実施に限定される上、長時間連続運転時は、反応溶液にギ酸水溶液を追添する方法で行うが、反応の進行に伴い、容器内に水が蓄積するため、蓄積した水の回収・除去が必要になる。さらに、均一系触媒は水に溶解しているため、反応後の触媒の分離・回収が困難である。そのため、長時間の水素製造実現のためには均一系触媒を固相担体への固定化と、フロー式による連続反応システムを構築する必要があった。

## 研究の目的

連続フロー式によるギ酸からの水素生成反応に志向した固定化 Ir 触媒の開発と、そのフロー式反応の開発を目的とする。さらに、開発した触媒による昇圧機を用いない、高压

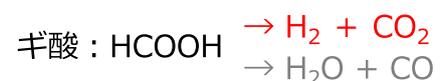
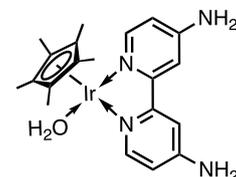


図 1 均一系 Ir 触媒とギ酸からの  
ガス発生に関して

ガス発生能力の調査を行うとともに、本システムの実応用に向けて、発生ガスを用いた発電試験を実施し、水素キャリアとしてのギ酸の実用化の可能性を検証することを合わせて目的とする。

## 研究成果

均一系触媒を固定化するため、固相担体として塩基性高分子の一つであるポリエチレンジアミン(PEI)を選択した。PEIは水溶性の粘性液体であるため、均一系触媒の配位子の2,2'-ビピリジン(bpy)を用いて架橋させることで、水に不溶な担体とした。その後、活性中心であるIr前駆体と合成した担体を反応させることで固定化触媒を合成した。(図2, 3)

(特願 2022-139988)

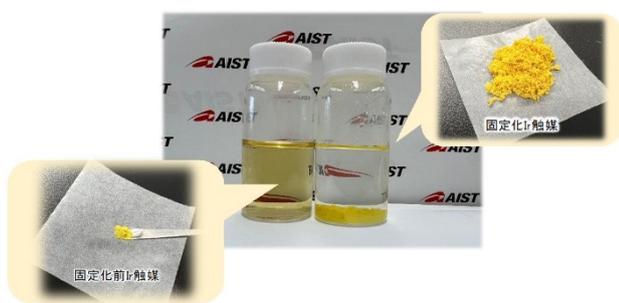


図3 固定化前後における水中での触媒の様子

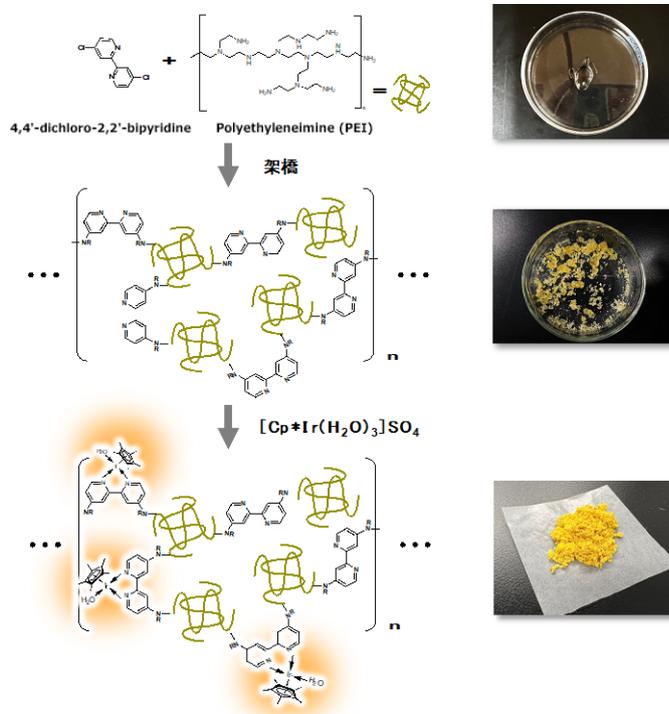


図2 PEI 固定化触媒合成スキーム

バッチ式において触媒活性の試験を行った結果、90 °C での反応で  $\text{TOF}=73200 \text{ h}^{-1}$  (TOF=Turn over frequency 1時間あたりの触媒反応が生じる回数)を示した。開発した固定化触媒は近年報告されている固定化触媒と比較して、非常に優れた触媒活性を有しており、また、均一系触媒と同様またはそれ以上の高圧水素(180 MPa)の発生が可能であった。

フロー式への反応応用として、触媒を充填したカラムを用いてカラム上部からギ酸水溶液を滴下するダウンフロー式で反応を行なった。その結果、2000時間以上(約3ヶ月)で、水素生成速度が低下することなく安定した反応を実現した。また、ここで発生したギ酸からのガスを用いて発電試験を行ったところ、5時間以上の安定した発電を実証することに成功した。

(Sawahara et. al. ChemSusChem 2024)

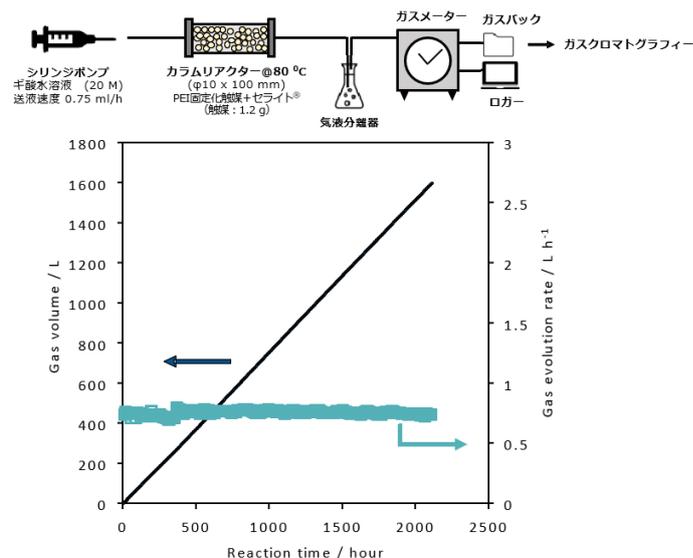


図4 フロー式による連続したギ酸からの水素生成反応