

Press Release

メタノール水溶液から水素を生成する新規触媒を開発

－効率的な水素製造法としての発展に期待－

近年、地球温暖化緩和のため、二酸化炭素の排出が少ない低炭素社会の実現が世界的な課題となっており、この観点から水素は炭素資源に代わる理想的なエネルギー源として注目されています。水素は他のエネルギーに容易に変換でき、その際に副産物として発生するのは水だけです。また、重量あたりのエネルギー密度が非常に大きいという特長があります。このような背景から、効率的かつ持続可能な水素製造法の開発が求められています。

京都大学（総長：山極壽一）大学院人間・環境学研究科相関環境学専攻の藤田健一教授、山口良平名誉教授らの研究グループは、水素を生成する過程で起こる脱水素化反応において高い働きを示す物質である新規水溶性イリジウム錯体触媒を開発しました。この新規錯体触媒を用いることにより、従来よりも穏やかな条件下でメタノール水溶液から効率的に水素をつくりだすことができます。

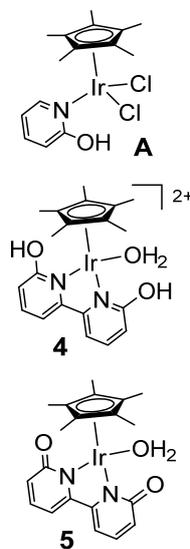
本成果により、安全で効率的かつ持続可能な水素製造法の構築、ひいては水素をエネルギー源とする低炭素社会の発展に役立つことが期待されます。

1. 背景

近年、低炭素社会実現の観点から、水素は理想的なエネルギー源として注目されています。水素は他のエネルギーに容易に変換でき、その際に副生するのは水だけです。また、重量あたりのエネルギー密度が非常に大きいという特長があります。このような背景から、効率的かつ持続可能な水素製造法の開発が求められています。

現在、水素は主に天然ガスや石油（ナフサ）などの炭化水素やメタノール等の有機資源の水蒸気改質法（※1）により、不均一系触媒（※2）を利用した反応で製造されています。しかし、炭化水素を原料とする場合は通常 700 °C 以上、メタノールを用いる場合でも 200 °C 以上の高温反応条件を必要とし、膨大なエネルギーを要します。

ごく最近、均一系の遷移金属錯体触媒（※3）を用い、100 °C 以下の温和な条件下でメタノールと水の混合物から水素を生成する反応が他研究グループから報告されています。しかしながら、1) 極めて高濃度の塩基性 [例えば 8.0 モル/リットル (水酸化カリウム)] 条件が必要、あるいは 2) テトラヒドロフラン、トルエン、トリグリム等の有機溶媒の共存下で行わねばならない、といった安全面や反応の簡便な実施の観点からみて欠点がありました。



本研究者は以前から、金属中心と機能性配位子との協働作用に着目して、有機分子の脱水素化に高活性を示すイリジウム錯体触媒の創製・開発研究を展開してきました。これまでに、機能性配位子として2-ヒドロキシピリジンを有する錯体 **5**、ジヒドロキシピリジンを有するジカチオン性錯体 **4**、ビピリドナートを有する中性錯体 **5** などを合成し、これらを触媒として用いて、1) 第一級ならびに第二級アルコールの脱水素的酸化によるカルボニル化合物の合成、2) 含窒素複素環化合物の可逆的な脱水素化／水素化による水素貯蔵システムの開発等について成果をあげてきました。本研究においては、これらの基盤となる研究成果を発展させて、新たに開発したアニオン性の水溶性イリジウム錯体触媒を用いることによって、メタノール水溶液からの効果的な水素生成を、温和で望ましい条件下 [従来法よりも格段に希薄な (石鹼のアルカリ性程度の) 塩基濃度、余分な有機溶媒が不要、還流温度 88 °C] で達成することに成功しました。

2. 研究内容と成果

2-1. 機能性配位子を有する新規アニオン性イリジウム錯体の合成

最初に、従来型イリジウム錯体 **5** の水中懸濁液に対して水酸化ナトリウム (1.5 当量) を作用させることによって、新規アニオン性イリジウム錯体 **8** を得ました (図 1)。新規錯体 **8** の構造はスペクトルデータならびに単結晶 X 線解析によって明らかにし、機能性ビピリドナート配位子に加えてヒドロキノ配位子を有するアニオン性錯体であることがわかりました。なお、錯体 **8** は水に対する高い溶解性を示し、水溶媒中で長期間安定です。

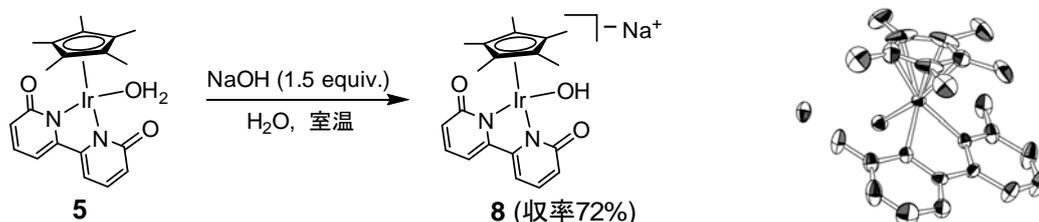


図 1 新規アニオン性イリジウム錯体 **8** の合成とその構造

興味深いことに、錯体 **4**, **5**, **8** は水溶液の pH 変化にともなって、可逆的に相互変換します。図 2 に示したように、pH が 3 程度の酸性領域ではジカチオン性錯体 **4** (水に可溶) の構造ですが、中性領域 (pH 7 付近) では機能性配位子がプロトン (H⁺) を失って中性錯体 **5** (水に不溶) となり、そして pH が 12 付近の塩基性領域ではアニオン性錯体 **8** (水に可溶) の構造となります。

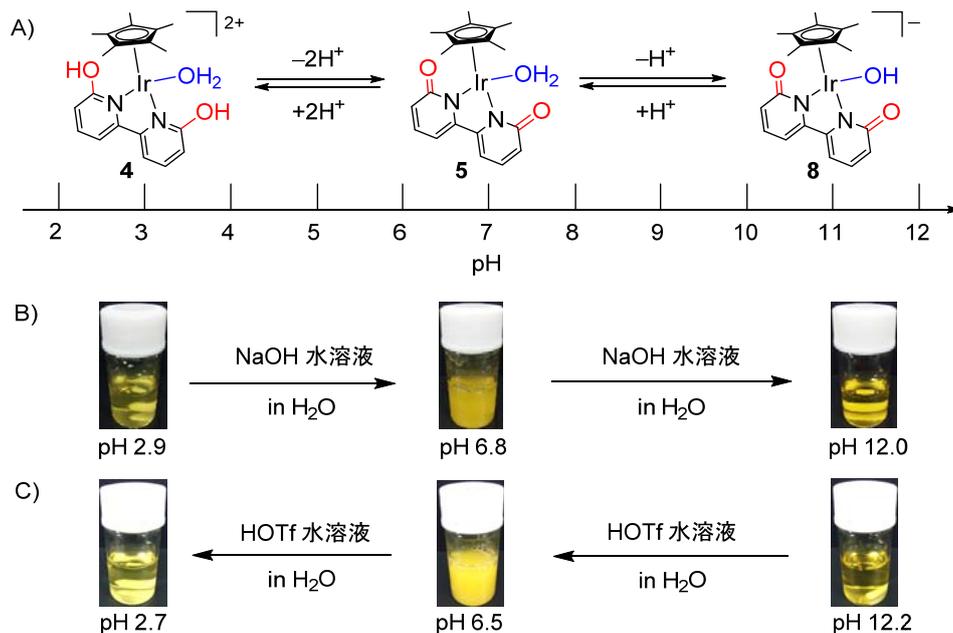


図2 水溶液の pH 変化にともなう錯体 4, 5, 8 の可逆的な構造変換

2-2. メタノール水溶液からの触媒的水素生成反応

続いて、新規アニオン性錯体 **8** を触媒として用い、メタノール水溶液からの水素生成反応について検討しました (図3)。錯体 **8** (0.50 モル%) の存在下、メタノールと水の 1 : 4 混合物を 20 時間加熱還流条件下 (還流温度 : 88 °C) で反応させると、収率 10% で水素と二酸化炭素の混合ガス (3 : 1) が得られました。そこで、水酸化ナトリウム (0.50 モル%) を添加して同様の反応を行うと効率が大幅に改善し、水素の収率は 84% へと向上しました。このように、水酸化ナトリウムを加えて反応系内を塩基性にするることによって触媒活性が大きく向上したことから、錯体 **8** が触媒活性種となってメタノール水溶液の脱水素化が効率的に進行していることがわかります。なお、この条件下における反応溶液の塩基濃度は 0.046 モル/リットル (水酸化ナトリウム) であり、従来の報告例に比べて格段に希薄な塩基濃度です。

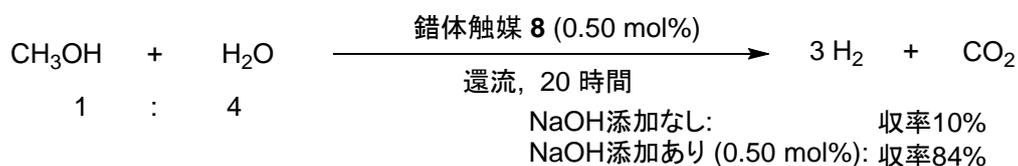


図3 新規錯体触媒 **8** を用いたメタノール水溶液からの水素生成反応

2-3. 反応経路

本触媒反応は、メタノールと水を原料として、水素と二酸化炭素 (3 : 1) を与えました。反応経路は次のとおりと考えられます (図4)。すなわち、メタノールの脱水素化によるホルムアルデヒドの生成、ホルムアルデヒドの水和によるメタンジオールの生成、メタンジオールの脱水素化によるギ酸の

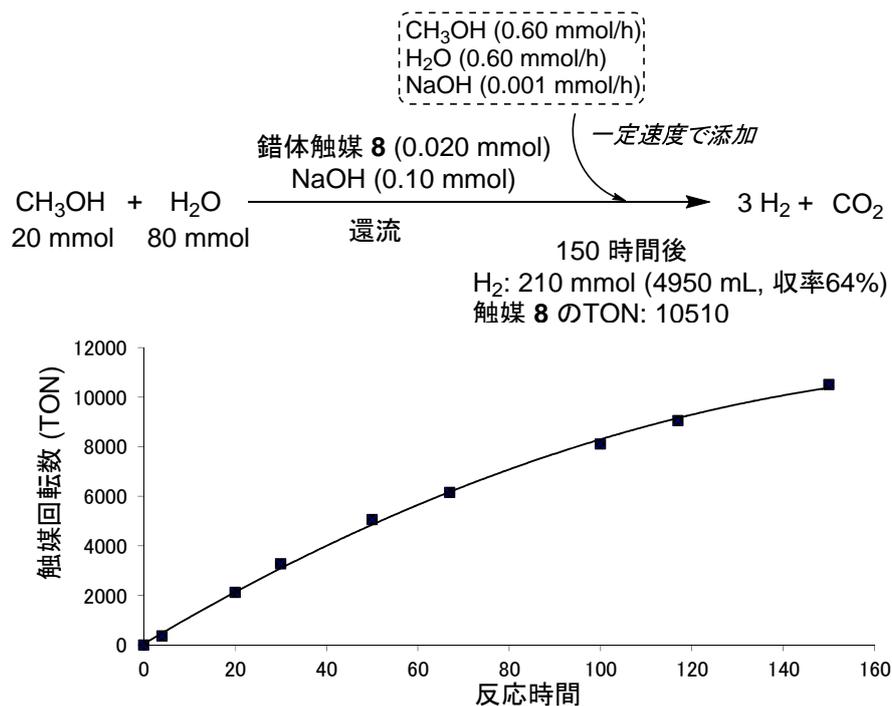


図5 錯体触媒 8 を用いた長時間の連続的な水素生成反応

3. 今後の展開

今回、本研究グループが開発したアニオン性の新規水溶性イリジウム錯体触媒 8 を用いることによって、メタノール水溶液を基質に用いる水素生成反応が、従来知られていた触媒系よりも望ましい温和な条件下 [従来法よりも格段に希薄な (石鹼のアルカリ性程度の) 塩基濃度、余分な有機溶媒が不要、還流温度 88 °C] で実現されました。今後、低炭素社会への移行を進める中で、水素製造に関わる基盤技術の開発は不可欠であり、本研究成果がもたらす波及効果は多岐にわたると考えられ (例えば、小規模なオンサイト型水素製造など)、人々の暮らしを支えるエネルギー社会システムの発展・充実のために貢献すると期待されます。

4. 用語解説・注釈

- ※ 1 水蒸気改質法：炭化水素やメタノールと水蒸気を触媒の存在下高温で反応させることにより、水素あるいは合成ガス (水素と一酸化炭素の混合ガス) を製造する方法。
- ※ 2 不均一系触媒：反応物と異なる"相" (気相・液相・固相) の触媒を不均一系触媒という。一般的に不均一系触媒は固体 (固相) であり、気体 (気相) や溶液 (液相) に存在する反応物が不均一系触媒の表面に接近し、その近傍で反応が起こる。
- ※ 3 遷移金属錯体触媒：遷移金属原子と複数の原子または原子団 (配位子) とが結合して形成した分子を遷移金属錯体という。これを化学反応における触媒として用いる場合、遷移金属錯体触媒と

呼ばれる。これらは一般的に溶媒に可溶であり、溶液中で均一系触媒として働くことが多い。配位子を工夫することによって、触媒活性や選択性を精密に制御できるという特長がある。

5. 論文タイトル・著者

"Hydrogen Production from a Methanol–Water Solution Catalyzed by an Anionic Iridium Complex Bearing a Functional Bipyridonate Ligand under Weakly Basic Conditions"

Ken-ichi Fujita,* Ryoko Kawahara, Takuya Aikawa, and Ryohei Yamaguchi*

Angewandte Chemie International Edition (DOI: 10.1002/anie.201502194)