(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 8 月 1 日(01.08.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/111860 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 31/22 (2006.01) *H01M 8/06* (2006.01)
C01B 3/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/051606

(22) 国際出願日: 2013 年 1 月 25 日(25.01.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-015087 2012 年 1 月 27 日(27.01.2012) JP

(71) 出願人: 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 姫田 雄一郎(HIMEDA Yuichiro); 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１ 中央第５ 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 王 万輝(WANG Wan-Hui); 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１ 中央第５ 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

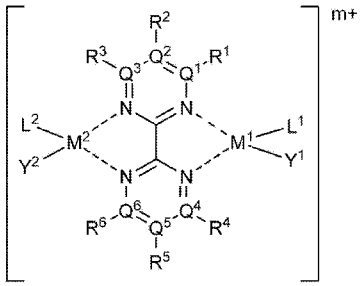
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: DEHYDROGENATION CATALYST FOR FORMIC ACID, METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN, AND METHOD FOR PRODUCING DEUTERIUM GAS OR DEUTERATED HYDROGEN

(54) 発明の名称 : ギ酸の脱水素化触媒、水素製造方法、重水素ガスまたは重水素化水素の製造方法



（１）

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a dehydrogenation catalyst for formic acid, which enables highly efficient production of hydrogen, a deuterium gas or deuterated hydrogen containing no carbon monoxide by means of dehydrogenation of formic acid. This dehydrogenation catalyst for formic acid is characterized by containing a dinuclear metal complex represented by formula (1), a tautomer or stereoisomer thereof, or a salt of the dinuclear metal complex or tautomer or stereoisomer thereof. In formula (1), each of M^1 and M^2 represents a transition metal, and M^1 and M^2 may be the same as or different from each other; each of Q^1-Q^6 independently represents a carbon atom or a nitrogen atom; each of R^1-R^6 independently represents a hydrogen atom, an alkyl group, a phenyl group, a nitro group, a halogen group, a sulfonic acid group or the like; each of L^1 and L^2 independently represents an aromatic anionic ligand or an aromatic ligand, and may have one or more substituents; each of Y^1 and Y^2 independently represents an arbitrary ligand or is absent; and m represents a positive integer, 0 or a negative integer.

(57) 要約: ギ酸の脱水素化による一酸化炭素を含まない水素、重水素ガス、または重水素化水素の高効率な製造が可能なギ酸脱水素化触媒の提供を目的とするものであり、下記式(１)で表される複核金属錯体、その互変異性体もしくは立体異性体、またはそれらの塩を含むギ酸の脱水素化触媒であることを特徴とする。 前記式(１)において、 M^1 および M^2 は、遷移金属であり、同一でも異なっていても良く、

[続葉有]

WO 2013/111860 A1

Q^1～Q^6は、それぞれ独立に、炭素または窒素であり、 R^1～R^6は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、フェニル基、ニトロ基、ハロゲン基、スルホン酸基等であり、 L^1およびL^2は、それぞれ独立に、芳香族性アニオン配位子、もしくは芳香族性配位子であり、置換基を有している場合は、前記置換基は１つでも複数でも良く、 Y^1およびY^2は、それぞれ独立に、任意の配位子であるか、または存在せず、 m は、正の整数、０、または負の整数である。

明　細　書

発明の名称 ：

ギ酸の脱水素化触媒、水素製造方法、重水素ガスまたは重水素化水素の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ギ酸の脱水素化触媒を用いた水素製造方法、および重水や重ギ酸を用いた重水素ガスまたは重水素化水素の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 水素(H_2)は、全世界で約5000億Nm^3製造され、石油の精製、アンモニアの製造等、多様な用途に用いられるとともに、将来のクリーンエネルギーとして注目を集めている。例えば、燃料電池は、外部から水素を供給することで効率良く電力を供給することができる。

しかしながら、水素は、反応性の高い気体であるため、輸送・貯蔵が困難であり、その安定的供給のために、安全かつ低コストの輸送・貯蔵技術が求められている。また、燃料電池では、一酸化炭素による電極触媒表面での被毒物質の副生が問題となるため、一般的に一酸化炭素が10ppm以下の高純度な水素を供給することが求められている。

[0003] 水素の貯蔵方法としては、現在、高圧ガスとしてボンベ等に貯蔵する方法が一般的である。しかし、この方法は、高圧ガス輸送時の安全性、容器の水素脆性等の問題がある。また、水素ガスを極低温下、液体水素の形で貯蔵する方法があるが、液化プロセスにおける大量のエネルギー消費や、１日当たり3～6%の気化による液体水素の損失が問題である。

[0004] 水素の輸送・貯蔵技術の問題を解決するため、二酸化炭素を水素化して得られるメタノール、ギ酸等の液体燃料として貯蔵する方法が考えられている。例えば、常温で液体であり、また比較的毒性の低いギ酸(HCOOH)は、水素(H_2)と二酸化炭素(CO_2)に分解できるため、水素貯蔵材料として最近注目されている。しかし、従来知られている触媒等を用いたギ酸の熱分解では、200℃以上

の高温が必要であり、かつ一酸化炭素が副生するという問題があった。従って、温和な条件でギ酸から選択的に水素を効率的に発生し、必要があれば、高圧の水素を供給できる触媒の開発が望まれていた。

[0005] 金属錯体を用いたギ酸の脱水素化触媒は、一酸化炭素をほとんど副生しない水素発生技術として、近年数多く報告されるようになった(特許文献１～３、非特許文献1～２)。これらは、比較的温和な反応条件であるが、触媒の低い活性が問題であった。ごく最近、80℃で触媒回転数毎時１２万回の報告があったが、反応時間が１分であり、アルコール中アミン添加物が必要であるために、実用化にはほど遠いものであった(非特許文献３)。これらの報告とは別に、本発明者らは、水中でのギ酸の脱水素化触媒を見出したが、実用には不十分な触媒活性、触媒耐久性、高価な触媒配位子を用いている点などが課題として残されていた(特許文献４～６、非特許文献４～７)。

[0006] 最近、本発明者とアメリカ合衆国ブルックヘブン国立研究所との共同開発において、温和な反応条件下、有機添加物を用いることなく、水中でギ酸の脱水素化(触媒回転数毎時２３万回：反応温度90℃)により高効率・高選択的な水素製造できる画期的な触媒を見出すことができた(特許文献７)。しかし、この触媒には、合成が煩雑な触媒配位子を用いているために、経済的問題が残されていた。

[0007] 一方、ギ酸の脱水素化触媒は、高価な重水素化化合物の製造に使用する重水素ガスを発生する技術においても利用することが検討されている。すなわち、重水素化化合物は、反応の追跡による反応機構の解明や生体物質の構造解析などにおいて、標識化合物等として広く利用されている。また、最近では、医薬品、農薬、有機ＥＬ材料、光ファイバ等としても興味を持たれている。しかし、従来、重水素化化合物の製造には多数の工程が必要であったため、重水素化化合物は極めて高価であり、得られる重水素化化合物の種類も限られていた。一般的な重水素化化合物の合成には、極めて高価な重水素ガス(D_2)が用いられる。現在、重水素ガスは、重水の電気分解で製造されているが、極めて高価であるために実験室レベルでの利用は極めて限られていた。

これに対して、入手容易な水素ガス(H_2)と重水(D_2O,T_2O)から、H/D交換反応を利用した重水素ガス(D_2,T_2)が生成することが、知られている。しかし、長時間の前処理が必要である点が問題であった(非特許文献８)。重水素ガス製造技術の一つとして、重水中重ギ酸の脱水素化触媒を用いて、重水素を発生させる方法も検討されたが、きわめて反応速度が遅く、理論的検討にとどまっていた。

さらに、ギ酸の脱水素化を利用して、水またはギ酸(ギ酸塩)のいずれか一つを重水素化されたギ酸水溶液から、水素同位体ガスの製造方法が試みられていたが、十分な触媒性能を示す報告はなかった(特許文献８～９、非特許文献９～１１)。

このような状況下、低コストで、より簡便な操作で、高純度な重水素ガスの製造方法が求められている。

[0008] 非特許文献１２には、ギ酸を用いてケトンの還元によるアルコールの製造用の複核触媒について記載されているが、毎時触媒回転数が最大でも20回と極めて低いため、ギ酸の脱水素化触媒として使用することは全く想定されていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許４５７２３９３号

特許文献2：ＷＯ２０１１／１０８７３０Ａ１

特許文献3：特表２０１０－５０６８１８

特許文献4：特許３９６８４３１号

特許文献5：特許４００９７２８号

特許文献6：特許４８２２２５３号

特許文献7：仮出願(米国)６１－５３３９５０

特許文献8：特開２０１０-８３７３０

特許文献9：特開２０１０-６４０１１

非特許文献

[0010] 非特許文献1：Boddien, A.；Mellmann, D.；Gaertner, F.；Jackstell, R.；Junge, H.；Dyson, P.J.；Laurenczy, G.；Ludwig, R.；Beller, M. Science 2011, 333, 1733.

非特許文献2：Papp, G.；Csorba, J.；Laurenczy, G.；Joo, F. Angew. Chem.-Int. Edit. 2011, 50, 10433.

非特許文献3：Tanaka, R.；Yamashita, M.；Chung, L. W.；Morokuma, K.；Nozaki, K. Organometallics 2011, 30, 6742.

非特許文献4：Himeda, Y. Green Chem. 2009, 11, 2018.

非特許文献5：Himeda, Y.；Miyazawa, S.；Hirose, T. ChemSusChem 2011, 4, 487.

非特許文献6：Himeda, Y.；Onozawa-Komatsuzaki, N.；Sugihara, H.；Arakawa, H.；Kasuga, K. J. Mol. Catal. A-Chem. 2003, 195, 95.

非特許文献7：Himeda, Y.；Onozawa-Komatsuzaki, N.；Sugihara, H.；Arakawa, H.；Kasuga, K. Organometallics 2004, 23, 1480.

非特許文献8：Sajiki, H.；Kurita, T.；Esaki, H.；Aoki, F.；Maegawa, T.；Hirota, K. Org. Lett. 2004, 6, 3521.

非特許文献9：Fukuzumi, S.；Kobayashi, T.；Suenobu, T. ChemSusChem 2008, 1, 827.

非特許文献10：Fukuzumi, S.；Kobayashi, T.；Suenobu, T. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 1496.

非特許文献11：Himeda, Y.；Miyazawa, S.；Onozawa-Komatsuzaki, N.；Hirose, T.；Kasuga, K. Dalton Trans. 2009, 6286.

非特許文献12：Govindaswamy, P.；Canivet, J.；Therrien, B.；Suss-Fink, G.；Stepnicka, P.；Ludvik, J. J. Organomet. Chem. 2007, 692, 3664.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、ギ酸の脱水素化による一酸化炭素を含まない水素(H_2)、重水素ガス(D_2,T_2)、または重水素化水素(HD,HT)を高効率で製造することのできるギ酸

脱水素化触媒を提供することを課題とする。

また、本発明は、重水または／および重ギ酸を用いて、高効率・簡便な操作・安価に重水素ガス(D_2,T_2)、または重水素化水素(HD,HT)を製造する方法の提供を課題とする。

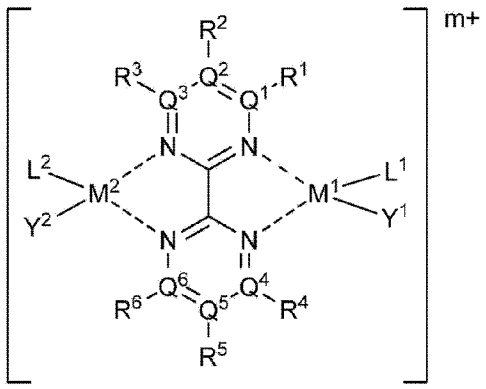
また、本発明は、燃料電池等の水素消費装置に必要な水素量を安定して連続的に供給できるように、高圧水素等の昇圧水素を製造する方法の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究の結果、下記式(１)で表される複核金属錯体がギ酸の脱水素化触媒として有用であることを見出し完成に至ったものであり、本発明は、以下の技術的手段から構成される。

［１］下記式(１)で表される複核金属錯体、その互変異性体もしくは立体異性体、またはそれらの塩を含むギ酸の脱水素化触媒。

[化1]



(１)

前記式(１)において、

M^1およびM^2は、遷移金属であり、同一でも異なっていても良く、

Q^1～Q^6は、それぞれ独立に、炭素または窒素であり、

R^1～R^6は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、フェニル基、ニトロ基、ハロゲン基、スルホン酸基(スルホ基)、カルボン酸基(カルボキシ基)、アルコキシ基、アルキルアミノ基(ただし、Q^iが窒素である場合、その窒素の位置のR^iは存在しない。)であり、

L^1およびL^2は、それぞれ独立に、芳香族性アニオン配位子、もしくは芳香族性配位子であり、置換基を有していても有していなくてもよく、置換基を有している場合は、前記置換基は１つでも複数でも良く、

Y^1およびY^2は、それぞれ独立に、任意の配位子であるか、または存在せず、

mは、正の整数、０、または負の整数である。

［２］M^1およびM^2は、それぞれ独立に、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、コバルト、オスミニウム、ニッケル、鉄、パラジウムまたは白金である［１］記載のギ酸の脱水素化触媒

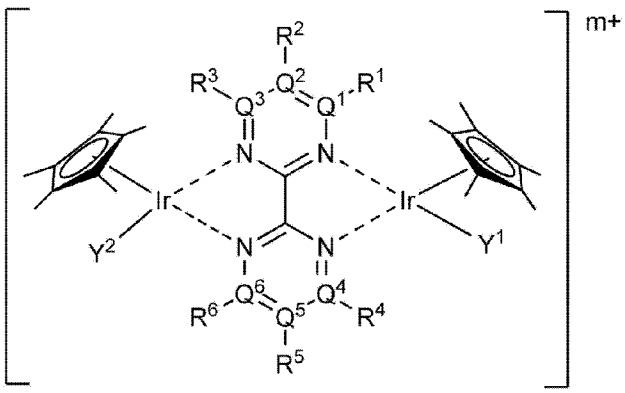
［３］M^1およびM^2が、イリジウムである［１］記載のギ酸の脱水素化触媒。

［４］L^1およびL^2は、それぞれ独立に、ペンタメチルシクロペンタジエニル、またはヘキサメチルベンゼンである［１］～［３］のいずれか１項に記載のギ酸の脱水素化触媒。

［５］Y^1およびY^2は、それぞれ独立に、水分子、水素原子、重水素原子、アルコキシドイオン、水酸化物イオン、ハロゲン化物イオン、炭酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、ギ酸イオン、もしくは酢酸イオンであるか、または存在しない［１］～［４］のいずれか１項に記載のギ酸の脱水素化触媒。

［６］前記式(１)の複核金属錯体が、下記式(２)で表される構造を有する複核金属錯体である［１］～［５］のいずれか１項に記載のギ酸の脱水素化触媒。

[化2]



（２）

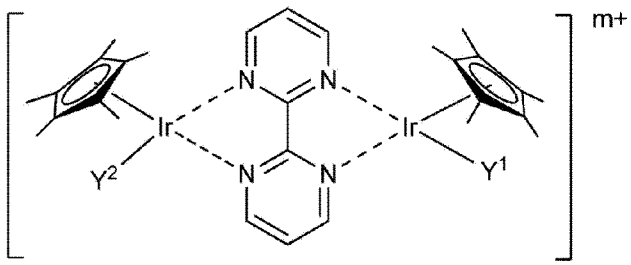
Q^1～Q^6、R^1～R^6、Y^1～Y^2およびmは、前記式(１)と同じである。

［７］Q^1～Q^6が全て炭素原子である［６］記載のギ酸の脱水素化触媒。

［８］R^1～R^6が全て水素原子である［６］記載のギ酸の脱水素化触媒。

［９］前記式（２）の複核金属錯体が、下記式（３）で表されるものである［６］記載のギ酸の脱水素化触媒。

［化3］

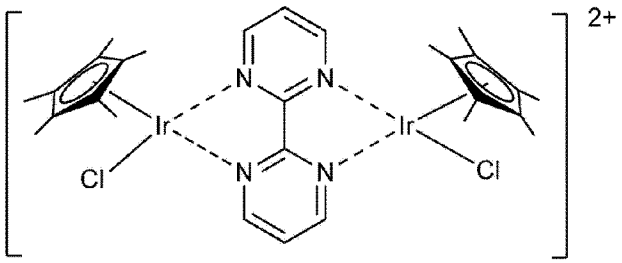


（３）

Y^1～Y^2およびmは、前記式（２）と同じである。

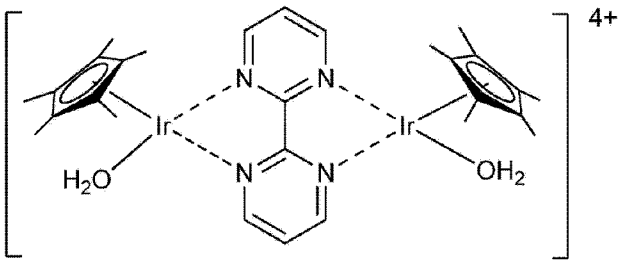
［１０］前記式（３）の複核金属錯体が、下記式（４）～（１０）の１種以上である［９］記載のギ酸の脱水素化触媒。

［化4］



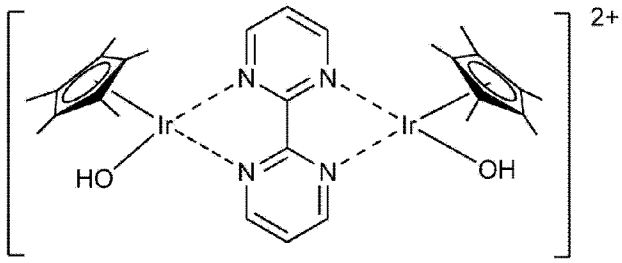
（４）

［化5］



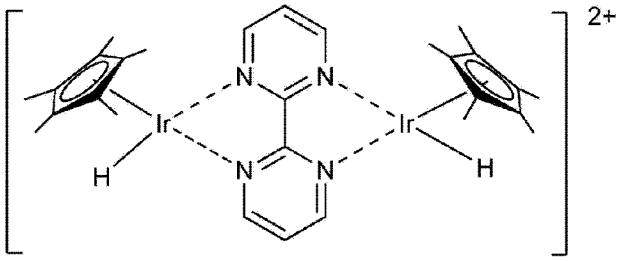
（５）

[化6]



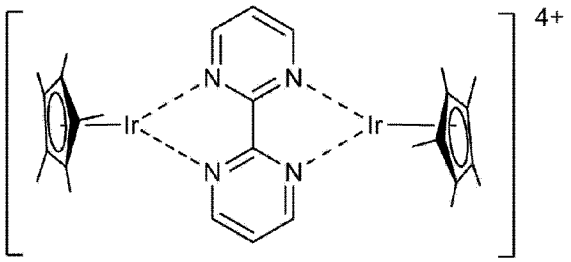
(6)

[化7]



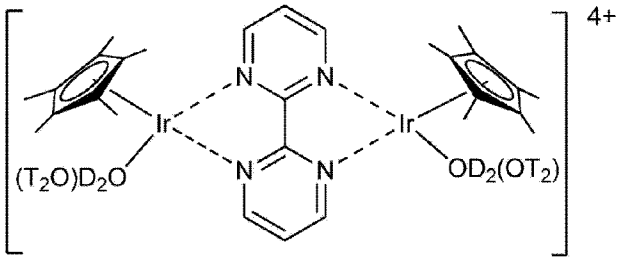
(7)

[化8]



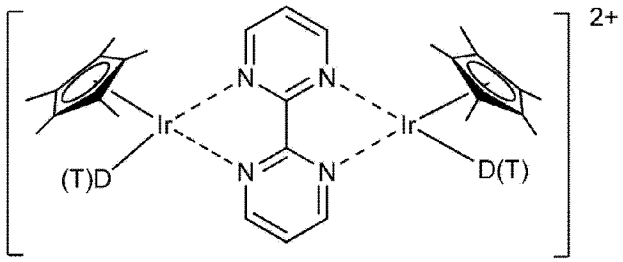
(8)

[化9]



(9)

[化10]



（１０）

［１１］ギ酸の脱水素化の方法であって、［１］～［１０］のいずれか１項に記載のギ酸の脱水素化触媒の存在下、ギ酸または／およびギ酸塩を含む溶液と反応させることによって、ギ酸を脱水素化する方法。

［１２］ギ酸の脱水素化により水素ガス(H_2)を製造する方法であって、［１］～［１０］のいずれか１項に記載のギ酸の脱水素化触媒の存在下、ギ酸または／およびギ酸塩を含む溶液と反応させることによって、水素ガス(H_2)を製造する方法。

［１３］　［１１］に記載のギ酸を脱水素化する方法において、前記溶液の溶媒として、重水(D_2O)または／およびトリチウム水(T_2O)を用い、重水素ガス(D_2,T_2)および重水素化水素ガス(HD,HT)の少なくとも一方を製造する方法。

［１４］　［１１］に記載のギ酸を脱水素化する方法において、ギ酸として重ギ酸(DCOOD)、または／および、ギ酸塩として重ギ酸塩($DCOO^-$)を用い、重水素ガス(D_2,T_2)および重水素化水素ガス(HD,HT)の少なくとも一方を製造する方法。

［１５］　［１１］に記載のギ酸を脱水素化する方法において、ギ酸として重ギ酸(DCOOD)、または／および、ギ酸塩として重ギ酸塩($DCOO^-$)を用い、溶媒として重水(D_2O)または／およびトリチウム水(T_2O)を用いる重水素ガス(D_2,T_2)を製造する方法。

［１６］　［１２］～［１５］のいずれか１項に記載の水素ガス(H_2)、重水素ガス(D_2,T_2)、または重水素化ガス(HD,HT)を製造する方法において、反応溶液のpHを変化させることを特徴とする水素ガス、重水素ガス(D_2,T_2)、または重水素化ガス(HD,HT)を製造する方法。

［１７］ ［１２］～［１５］のいずれか１項に記載の水素ガス(H_2)、重水素ガス(D_2,T_2)、または重水素化ガス(HD,HT)を製造する方法において、内圧が０．１ＭＰａ以上の反応容器内で昇圧された水素ガス(H_2)、重水素ガス(D_2,T_2)、または重水素化ガス(HD,HT)を製造する方法。

発明の効果

[0013] 本発明のギ酸の脱水素化触媒を用いれば、水素貯蔵材料であるギ酸から水素(H_2)を、重ギ酸または／および重水から重水素ガス(D_2,T_2)または／および重水素化水素(HD,HT)を高効率に、しかも燃料電池等の触媒を被毒する一酸化炭素の副生なしに製造することが可能である。

また、本発明により、従来ボンベ等に貯蔵していた水素同位体ガスを、液体であるギ酸に貯蔵することができ、輸送・貯蔵が極めて容易になる。

さらに、本発明のギ酸脱水素化触媒は、特許文献７に記載の触媒よりも安価に入手可能な触媒配位子から調整が可能であるため、大幅な低コスト化が可能であるにも拘わらず、特許文献７に記載の触媒と同等の画期的に優れた触媒性能を有している。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図１は、実施例のギ酸脱水素化触媒を用いた1Mのギ酸／ギ酸ナトリウム(1:1)水溶液下でのガス発生量の時間経過を示したグラフである。

[図2]図２は、実施例のギ酸脱水素化触媒を用いた1Mのギ酸／ギ酸ナトリウム水溶液下での触媒回転効率(h^{-1})および反応終了後の反応溶液中の残ギ酸濃度のpH依存性を示したグラフである。

[図3]図３は、実施例のギ酸脱水素化触媒を用いた１ Mのギ酸水溶液下で密閉したガラスオートクレーブ中の圧力の時間経過を示したグラフである。

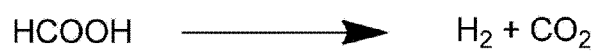
発明を実施するための形態

[0015] 本発明において、重水素とは、ジュウテリウム(D)又はトリチウム(T)を意味し、重水素化とは、ジュウテリウム化及びトリチウム化のことを意味する。水素同位体ガスとは、重水素ガス(D_2,T_2)および重水素化水素(HD,HT)のことを意味する。ギ酸または／およびギ酸塩とは、ギ酸のみ、ギ酸塩のみ、また

はギ酸とギ酸塩の混合物、またはギ酸もしくはギ酸塩と酸もしくは塩基の混合物を示す。また、重ギ酸または／および重ギ酸塩についても、前文と同義である。

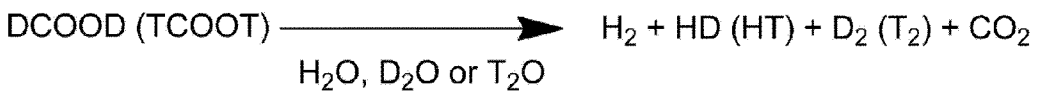
[0016] 本発明において、下記式に示されるギ酸の脱水素化反応によって、水素と二酸化炭素が効率よく発生する。この際、脱カルボニル化反応により、一酸化炭素と水が副生する可能性があるが、本発明のギ酸の脱水素化触媒では、温和な反応条件下、高選択・高効率で一酸化炭素を含まない水素ガスを製造することができる。

[化11]



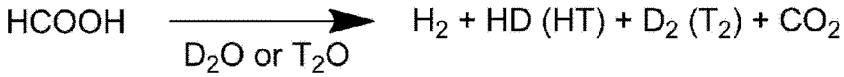
[0017] 本発明において、下記式に示されるギ酸の脱水素化反応によって、重水または/および重ギ酸または/および重ギ酸塩を用いた場合、重水素ガス(D_2,T_2)および重水素化水素(HD,HT)の少なくとも一方を高効率に製造することができる。

[化12]



[0018] 本発明において、下記式に示されるギ酸の脱水素化反応によって、重水中ギ酸または/およびギ酸塩を用いた場合、重水素ガス(D_2,T_2)および重水素化水素(HD,HT)の少なくとも一方を高効率に製造することができる。

[化13]



[0019] 一般式(１)で示される錯体において、Mの遷移金属としては、例えば、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、コバルト、オスミニウム、ニッケル、鉄、パラジウムまたは白金が挙げられるが、特にイリジウムが好ましい。

[0020] 一般式(１)で示される錯体において、R^1～R^6までの置換基としては、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、フェニル基、ニトロ基、ハロゲン基、スルホン酸基(スルホ基)、カルボン酸基(カルボキシ基)、アルコキシ基、アルキルアミノ基(ただし、Q^iが窒素である場合、その窒素の位置のR^iは存在しない。)である。

[0021] 一般式(１)で示される錯体において、Q^1～Q^6までの元素としては、炭素または窒素があげられるが、特に、すべて炭素であることが好ましい。

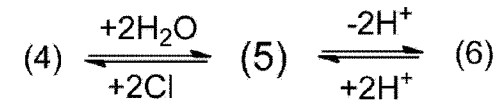
[0022] 一般式(１)で示される錯体において、L^1およびL^2は、芳香族性アニオン配位子、もしくは芳香族性配位子であり、置換基を有していても有していなくてもよいが、好ましくは、シクロペンタジエニル配位子またはベンゼン配位子であり、置換基を有していても有していなくてもよい。その置換基としては、たとえば、アルキル基、芳香族基、水酸基(-OH)、エステル基(-COOR)、アミド基(-CONRR')、ハロゲン(-X)、アルコキシ基(-OR)、アルキルチオ基(-SR)、アミノ基(-NRR')、カルボン酸基(-COOH)、ニトロ基、またはスルホン酸基($-SO_3H$)であり、それらは同一でも異なってもよい。特に好ましくは、すべてメチル基で置換されたペンタメチルシクロペンタジエニル配位子またはヘキサメチルベンゼン配位子が好ましい。

[0023] 一般式(１)または(２)で示される錯体において、Y^1およびY^2の配位子としては、水素原子(-H)、重水素原子(-D,-T)、水分子($-OH_2$)、重水分子($-OD_2$,$-OT_2$)、水酸化物イオン(-OH)、重水酸化物イオン(-OD,-OT)、アルコキシドイオン、ハロゲン化物イオン、炭酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオンあるいはギ酸イオンの配位子であるか、または存在しなくてもよい。アルコキシドイオンとしては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、またはtert-ブチルアルコール等から誘導されるアルコキシドイオンがあげられる。

[0024] 一般式(１)または(２)で示される錯体において、Y^1およびY^2の配位子の種類により、置換、脱離等が比較的容易な場合がある。一例として、下記式に示

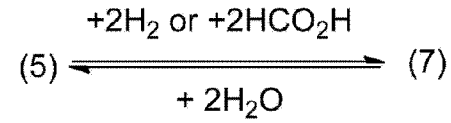
すように、式(４)で示されるクロロ体は、水中で水分子と交換し、式(５)で示されるアクア体が生成する。さらに、式(５)で示されるアクア体は、塩基性条件下脱プロトン化して、式(６)で示されるオキシ体が生成する。

[化14]



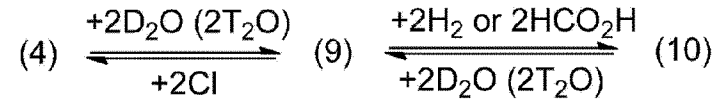
[0025] また、式(５)で示されるアクア体は、水素ガスまたはギ酸／ギ酸塩存在下、容易に式(７)で示されるヒドリド錯体が生成する。

[化15]



[0026] また、式(４)で示されるクロロ体は、重水中では重水分子(-D_2O,-T_2O)に置換された式(９)で示される錯体になる。また、塩基性条件下、脱プロトン化して、重オキシ体(-OD,-OT)が生成する。さらに、水素ガスまたはギ酸分子存在下、容易にジューテライド錯体(１０)になる。

[化16]



[0027] 式(１)～(１０)で示される錯体において、互変異性体または立体異性体(例：幾何異性体、配座異性体および光学異性体)等の異性体が存在する場合は、それら異性体も本発明に使用可能である。たとえば、それぞれの金属に配位している配位子L^1とL^2、Y^1とY^2のそれぞれが、シス位またはトランス位にある2つの異性体が考えられる。

[0028] 式(１)～(３)で示される錯体において、mは、例えば０～５であることが好ましく、２、３または４であることがより好ましい。

[0029] 式(１)～(１０)で示される複核錯体において、そのカウンターイオンは、

特に限定されないが、陰イオンとしては、例えば、六フッ化リン酸イオン(PF_6^-)、テトラフルオロほう酸イオン(BF_4^-)、水酸化物イオン(OH^-)、酢酸イオン、炭酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、ハロゲン化物イオン(例えばフッ化物イオン(F^-)、塩化物イオン(Cl^-)、臭化物イオン(Br^-)、ヨウ化物イオン(I^-)等)、次亜ハロゲン酸イオン(例えば次亜フッ素酸イオン、次亜塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、次亜ヨウ素酸イオン等)、亜ハロゲン酸イオン(例えば亜フッ素酸イオン、亜塩素酸イオン、亜臭素酸イオン、亜ヨウ素酸イオン等)、ハロゲン酸イオン(例えばフッ素酸イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、ヨウ素酸イオン等)、過ハロゲン酸イオン(例えば過フッ素酸イオン、過塩素酸イオン、過臭素酸イオン、過ヨウ素酸イオン等)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン($OSO_2CF_3^-$)、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートイオン[$B(C_6F_5)_4^-$]等が挙げられる。陽イオンとしては、特に限定されないが、リチウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、ストロンチウムイオン、イットリウムイオン、スカンジウムイオン、ランタノイドイオン、等の各種金属イオン、水素イオン等が挙げられる。また、これらカウンターイオンは、一種類でも良いが、二種類以上が併存していても良い。ただし、この記述は、可能な機構の例示に過ぎず、本発明を限定するものではない。

[0030] なお、本発明において、アルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基およびtert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等が挙げられる。アルキル基から誘導される基や原子団(アルコキシ基等)についても同様である。アルコールおよびアルコキシドイオンとしては、特に限定されないが、例えば、前記各アルキル基から誘導されるアルコールおよびアルコキシドイオンが挙げられる。また、本発明において、「ハロゲン」とは、任意のハロ

ゲン元素を指すが、例えば、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素が挙げられる。さらに、本発明において置換基等に異性体が存在する場合は、特に制限しない限り、どの異性体でも良い。例えば、単に「プロピル基」という場合はn-プロピル基およびイソプロピル基のどちらでも良い。単に「ブチル基」という場合は、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基およびtert-ブチル基のいずれでも良い。ただし、この記述は、可能な機構の例示に過ぎず、本発明を限定するものではない。

[0031] ［ギ酸の脱水素用触媒］

本発明のギ酸の脱水素化触媒は、式(１)～(１０)のいずれかで表される複核金属錯体、その互変異性体もしくは立体異性体、またはそれらの塩を有効成分として含むギ酸の脱水素化触媒である。該脱水素化触媒の有効成分は、式(１)乃至(１０)で表される複核金属錯体、その互変異性体、立体異性体、およびそれらの塩からなる群から選択される少なくとも１つの化合物からなる。例えば、該有効成分の１又は複数種の化合物を本発明のギ酸の脱水素化触媒としてそのまま用いても良いし、これらの異性体の混合物を用いてもよい。また、前記有効成分の化合物以外に他の成分を適宜添加して用いても良い。本発明のギ酸の脱水素化触媒は、その作用により、ギ酸を脱水素化して水素(H_2)と二酸化炭素(CO_2)を発生させる。

[0032] 本発明のギ酸の脱水素化の方法は、前記本発明のギ酸の脱水素化触媒とギ酸または／およびギ酸塩を含む溶液を撹拌する工程、および前記溶液を加熱する工程からなる群から選択される少なくとも一つの工程を含む。すなわち、例えば、化合物(１)～(１０)いずれかの溶液にギ酸または／およびギ酸塩を加え、そのまま静置するか、必要に応じ加熱すれば良い。加熱する場合、温度は特に限定されないが、例えば0～200℃、好ましくは20～100℃、より好ましくは40～80℃である。発生した水素を捕集する方法も特に限定されず、例えば、水上置換、上方置換等、公知の方法を適宜用いることができる。

[0033] 本発明のギ酸の脱水素化方法において、前記溶媒は特に限定されず、例えば水でも有機溶媒でも良いし、一種類のみ用いても二種類以上併用しても良

い。化合物(１)～(１０)のいずれの触媒が水に可溶な場合は、水または重水を用いることが簡便であることから好ましい。前記有機溶媒としては特に限定されないが、触媒の溶解度等の観点から高極性溶媒が好ましく、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール等の第１級アルコール、イソプロピルアルコール、s-ブチルアルコール等の第２級アルコール、t-ブチルアルコール等の第３級アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル等のエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド、酢酸エチル等のエステル等が挙げられる。さらに、原料のギ酸は、例えば、溶液、塩等の形態であっても良い。

[0034] 本発明のギ酸の脱水素化方法において、前記溶液中における化合物(１)～(１０)のいずれの触媒の濃度は特に限定されないが、例えば0.0001～50mmol/L、好ましくは0.005～20mmol/Lである。

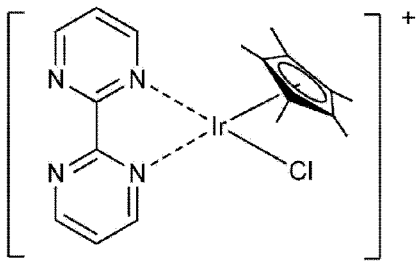
[0035] 本発明のギ酸の脱水素化の方法および水素の製造方法において、触媒分子とギ酸分子の物質量比(分子数比)も特に限定されないが、例えば反応開始時、ギ酸分子：触媒分子は100：1～1：100000000であるが、これに限定されるものではない。また、反応中にギ酸分子を追加添加、あるいは、継続的に滴下することにより、連続的な水素製造も可能である。本発明におけるギ酸分子とは、ギ酸およびギ酸塩を含み、単独またはこれらの混合物を用いてもよい。混合する場合、一般にpHが１～９の範囲で用いるが、さらに酸あるいは塩基を加えて、この範囲外でギ酸の脱水素化を行ってもよい。ギ酸塩を用いる場合、カウンターカチオンとして、特に限定しないが、たとえば、陽イオンとしては、リチウムイオン、マグネシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、ストロンチウムイオン、イットリウムイオン、スカンジウムイオン、またはランタノイドイオン等の各種金属イオンまたはアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウム、

テトラエチルアンモニウム等が挙げられる。またこれらのカウンターイオンは、一種類でもよいが、二種類以上併存していても良い。

[0036] 本発明のギ酸の脱水素化方法または水素の製造法において、通常は大気圧下でギ酸を脱水素化させ、大気圧の二酸化炭素ガスおよび水素ガスを製造させる。密封された反応容器を用いた場合、その反応器がガスで加圧されていてもよい。反応容器内のガス圧は特に限定されないが、たとえば、0～100MPa、好ましくは、1～10MPaである。さらに、ギ酸の脱水素化反応は、高圧下でも阻害されることなく、ガスを放出するために、反応の進行によって、反応容器内が自発的に昇圧される。これにより、外部エネルギーによって加圧することなく、自発的に高圧の水素ガスの供給が可能である。

[0037] 本発明のギ酸の脱水素化触媒は、二つの金属の協奏的効果により、ギ酸の脱水素化が著しく促進する。たとえば、式(４)で示されるイリジウム複核触媒に類似した下記式(１１)で示されるイリジウム単核触媒は、ほとんど触媒性能を示さない。また、特許文献２あるいは特許文献８において示される単核触媒を用いた本発明と類似したギ酸の脱水素化反応あるいは水素同位体ガスの製造方法においても、本発明の複核イリジウム触媒の性能のほうが明らかに優れている。以上の結果から、ギ酸の脱水素化反応の促進には、二つの金属が必要であることを見出した。

[化17]



(１１)

[0038] 本発明の触媒は、ギ酸の脱水素化触媒として、例えば、ギ酸燃料電池等に用いることができる。燃料電池の場合は、例えば、電池内部に本発明のギ酸の脱水素化触媒が含まれるとともに、上記方法によりギ酸を脱水素化して水素を発生させる機構が含まれていれば良い。具体的な構造は特に限定されず

、例えば公知の燃料電池の構造等を適宜応用することができる。さらに、本発明のギ酸の脱水素化触媒の用途は上記に限定されず、例えば、水素(H_2)の供給を必要とするあらゆる技術分野に用いることができる。

[0039] (重水素ガスまたは重水素化水素の製造方法)

本発明の重水素ガスあるいは重水素化水素の製造方法は、一般式(１)で示される複核金属触媒、その互変異性体、立体異性体およびその塩からなる群から選択される単離された有効成分の化合物からなる触媒、あるいはそれらの混合物、または、該有効成分の化合物を含む触媒を用いる。本発明では、ギ酸(ギ酸塩)および水の少なくとも１方が重水素化されたギ酸水溶液から水素同位体ガスを製造することができる。

[0040] 本発明の重水素ガスあるいは重水素化水素の製造方法において、重ギ酸および／または重ギ酸塩を用いる場合、一般にpHが1～9の範囲で用いるが、さらに酸あるいは塩基を加えて、この範囲外でギ酸の脱水素化を行ってもよい。

実施例

[0041] 以下、本発明の実施例についてさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例のみには限定されない。

[0042] [触媒合成１]

メタノール(20mL)に、市販品である2,2'-ビピリミジン(79mg)とジクロロ(ペンタメチルシクロペンタジエニル)イリジウム(III)ダイマー(398mg)を加えて、40℃で12時間撹拌した。不溶物をろ別し、ろ液を減圧下留去すると、空気中で安定な式(４)で示されるcis-trans混合物(4：5)の塩化物が得られた。この触媒のスペクトルデータを以下に示す。

^{1}H NMR (400 MHz,D_2O) δ (DSS,ppm) cis体：9.61(d,J=5.8Hz,4H),8.46(dd,J=5.8, 5.8Hz,4H), 1.75(s,C_5Me_5,30H).Trans体:9.55(d,J=5.8Hz,4H), 8.41(dd,J=5.8, 5.8Hz,4H), 1.79(s,C_5Me_5,30H).

[0043] [実施例１]

触媒合成１で製造したイリジウム複核錯体(４)のシス、トランス混合物の

塩化物9.6mgを2mlの水に溶かした溶液を脱気した。脱気した1Mのギ酸/ギ酸ナトリウム(1:1)水溶液(10mL)を、60℃で撹拌しながら、先に調整した触媒溶液100μL(0.5μmol)を加えたところ、ただちに紫色に変わった。これは、イリジウム(Ｉ)特有の色であり、式(８)に相当する化合物が生成したことを強く示唆している。発生するガス量をガスメーター(Shinagawa W-NK-05)で測定した(図１)。この結果、触媒回転効率は１時間あたり32000回と、この反応温度において世界最高の触媒性能を示した。また、発生したガス成分は、ガスクロマトグラフィーGLサイエンス(GC390)で、水素は熱伝導度検出器(TCD)で、二酸化炭素および一酸化炭素はメタナイザーおよび水素炎イオン検出器(FID)を用いて測定した。その結果、水素と二酸化炭素は１：１の割合で発生し、一酸化炭素は検出できなかった(検出限界10ppm以下)。また、7時間後の反応溶液中のギ酸分子の濃度を、高速液体クロマトグラフィーで用いて、2mMのリン酸水溶液を展開液とするカラム(TSKgel SCX(H^+):TOSOH)に通し、流出する液を波長210nmで測定したところ、0.5Mであることがわかった。これらの結果から、ギ酸に対応する量の脱水素化反応は効率よく進行することが分かった。

[0044] ［実施例２］

触媒合成１で製造したイリジウム複核錯体(４)のシス、トランス混合物の塩化物9.6mgを2mlの水に溶かした溶液を脱気した。pH調整した1Mのギ酸/ギ酸ナトリウム水溶液(10mL)を脱気し、先に調整した触媒溶液100μL(0.5μmol)を加えて、60℃で撹拌した。種々のpH値における１時間あたりの触媒１分子あたりのターンオーバー数(TOF)と反応終了後に残ったギ酸の濃度を、図２に示す。その結果、pH2.5～4の範囲、特に、pH3.5付近が最も活性が高いことが分かった。また、ギ酸のみを用いたpH1.8付近でも十分に高い触媒活性を示し、反応後のギ酸はほとんどないことが分かった。これらの結果から、ギ酸に対応する量の脱水素化反応は効率よく進行することが分かった。

[0045] ［実施例３－１］

触媒合成１で製造したイリジウム複核錯体(４)のシス、トランス混合物の塩化物9.6mgを2mlの水に溶かした溶液を脱気した。pH調整した1Mのギ酸/ギ酸

ナトリウム水溶液(30mL)を脱気し、先に調整した触媒溶液100μL(0.5μmol)を加えて、80℃で撹拌した。１時間あたりの触媒１分子あたりのターンオーバー数(TOF)は、102000回毎時であった。また、反応終了後に残ったギ酸の濃度は約0.5Mであった。

[0046] ［実施例３－２］

触媒合成１で製造したイリジウム複核錯体(４)のシス、トランス混合物の塩化物9.6mgを2mlの水に溶かした溶液を脱気した。pH調整した1Mのギ酸/ギ酸ナトリウム水溶液(20mLあるいは40mL)を脱気し、先に調整した触媒溶液200μL(1μmol)を加えて、加熱撹拌した。反応結果を表１に示す。

[0047] [表1]

イリジウム複核錯体（４）を用いたギ酸の脱水素化反応

溶液量 / mL	触媒濃度	反応時間 /分	反応温度 /℃	TOF /h^{-1}	TON	残ギ酸濃度 /M
20	50 μM	150	50	11900	10100	0.495
20	50 μM	90	60	27600	10400	0.48
40	25 μM	60	70	59000	20200	0.495
40	25 μM	30	80	107000	20200	0.495

反応溶液　1 M HCOOH/HCOONa (1:1) pH 3.5

[0048] ［実施例４－１］

触媒合成１で製造したイリジウム複核錯体(４)のシス、トランス混合物の塩化物9.6mgを2mlの水に溶かした溶液を脱気した。2Mのギ酸水溶液(10mL)を脱気し、先に調整した触媒溶液100μL(0.5μmol)を加えて、オートクレーブ中60℃で撹拌した。８時間撹拌後、反応容器内の圧力は1.2MPaであった。

[0049] ［実施例４－２］

触媒合成１で製造したイリジウム複核錯体(４)のシス、トランス混合物の塩化物9.6mgに、脱気した1Mのギ酸水溶液(10mL)を加え、密閉したガラスオートクレーブ中60℃で撹拌した。反応容器内の圧力は図３に示す。７時間撹拌後、反応容器内の圧力は3.7MPaに達した。また、反応溶液の残留ギ酸濃度は7.3mMで99.3%のギ酸を分解することができた。

[0050] ［実施例５］

触媒合成１で製造したイリジウム複核錯体(４)のシス、トランス混合物の塩化物9.6mgを2mlの重水(D_2O)に溶かした溶液を脱気した。脱気した1Mのギ酸/ギ酸ナトリウム(1：1)の重水溶液(10mL)に、先に調整した触媒溶液200μL(1μmol)を加えて、60℃で撹拌した。発生した水素、重水素化水素、重水素は、熱伝導度検出器(TCD)および同位体ガス分離カラム(Hydro Isopak,GTR TEC Co.,Ltd.)を用いてGC分析を行った結果を下記に示す。

水素：2.8%

重水素化水素：78.5%

重水素：18.7%

また、一酸化炭素は検出できなかった(検出限界10ppm以下)。

[0051] ［実施例６］

触媒合成１で製造したイリジウム複核錯体(４)のシス、トランス混合物の塩化物9.6mgを2mlの重水(D_2O)に溶かした溶液を脱気した。脱気した1Mの重ギ酸/重ギ酸ナトリウム(1:1)の重水溶液(10mL)に、先に調整した触媒溶液200μL(1μmol)を加えて、60℃で撹拌した。発生した水素同位体ガスの比率を下記に示す。

水素：0%

重水素化水素：1.9%

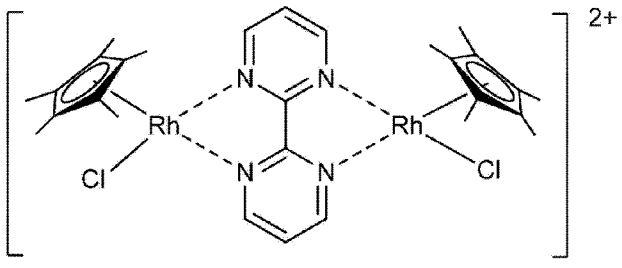
重水素：98.1%

また、一酸化炭素は検出できなかった(検出限界10ppm以下)。

[0052] ［実施例７］

触媒合成１に従って、ジクロロ(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ロジウム(III)ダイマーを用いて、下記式(１２)を合成した。脱気した1Mのギ酸/ギ酸ナトリウム(1:1)水溶液(10mL)に、下記式(１２)のロジウム複核錯体の塩化物(3.9mg,5μmol)を加えて、60℃で撹拌した。発生したガス量を測定したところ、１時間あたりの触媒１分子あたりのターンオーバー数(TOF)は、1200回毎時であった。

[化18]

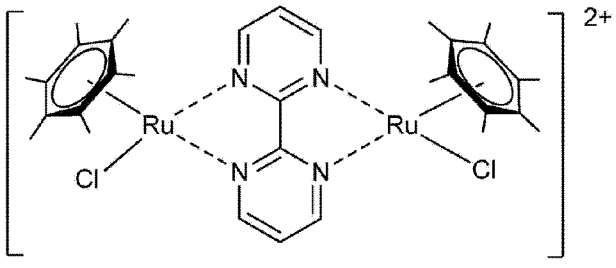


（１２）

[0053] [実施例８]

触媒合成１に従って、ジクロロ(ヘキサメチルベンゼン)ルテニウム(II)ダイマーを用いて、下記式(１３)を合成した。脱気した1Mのギ酸/ギ酸ナトリウム(1:1)水溶液(10mL)に、下記式(１３)のルテニウム複核錯体の塩化物(3.5mg,4μmol)を加えて、60℃で撹拌した。反応溶液中にガスが発生することを確認した。

[化19]

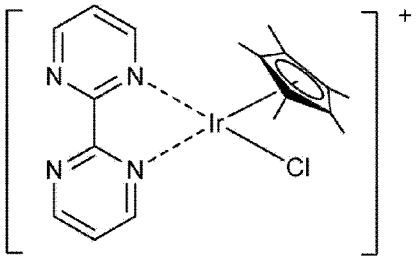


（１３）

[0054] [比較例１]

上記式(４)と類似する下記式(１１)に示す単核イリジウム錯体の塩化物からなる触媒を非特許文献１２に従って合成した。下記式(１１)に示す単核イリジウム触媒の塩化物を5.6mgを2mlの水に溶かした溶液を脱気した。脱気した1Mのギ酸/ギ酸ナトリウム(1:1)水溶液(10mL,pH3.5)に、先に調整した触媒溶液100μL(0.5μmol)を加えて、60℃で撹拌したが、ガスの発生は測定感度以下だった。

[化20]



(11)

産業上の利用可能性

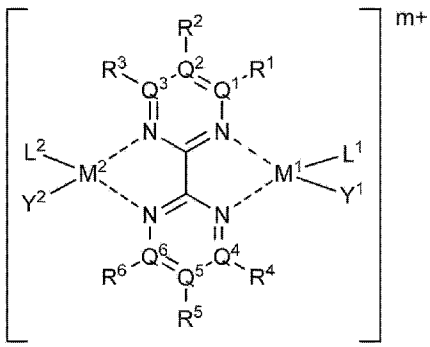
[0055] 本発明により、水素ガス(H_2)、重水素ガス(D_2,T_2)、または重水素化水素(HD, HT)を、高効率・簡便な手段・低コストで製造が可能になった。すなわち、ギ酸を水素貯蔵材料として利用し、本発明のギ酸の脱水素化触媒によりギ酸を効率良く脱水素して水素を得ることができる。また、本発明のギ酸の脱水素化触媒は、安価で市販されている触媒配位子を用いるため、簡便に触媒を調整できる。さらに、選択的反応であるために一酸化炭素の副生なしに水素を得ることもできる。このため、ガス改質装置を用いることなく、燃料電池の燃料として、水素を供給できる。

また、重ギ酸または／および重水を用いることで、簡便・安価に水素同位体ガスを供給できる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(１)で表される複核金属錯体、その互変異性体もしくは立体異性体、またはそれらの塩を含むギ酸の脱水素化触媒。

[化1]



(１)

前記式(１)において、

M^1およびM^2は、遷移金属であり、同一でも異なっていても良く、

Q^1～Q^6は、それぞれ独立に、炭素または窒素であり、

R^1～R^6は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、フェニル基、ニトロ基、ハロゲン基、スルホン酸基(スルホ基)、カルボン酸基(カルボキシ基)、アルコキシ基、アルキルアミノ基(ただし、Q^iが窒素である場合、その窒素の位置のR^iは存在しない。)であり、

L^1およびL^2は、それぞれ独立に、芳香族性アニオン配位子、もしくは芳香族性配位子であり、置換基を有していても有していなくてもよく、置換基を有している場合は、前記置換基は１つでも複数でも良く、

Y^1およびY^2は、それぞれ独立に、任意の配位子であるか、または存在せず、

mは、正の整数、０、または負の整数である。

[請求項2] M^1およびM^2は、それぞれ独立に、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、コバルト、オスミニウム、ニッケル、鉄、パラジウムまたは白金である請求項１記載のギ酸の脱水素化触媒。

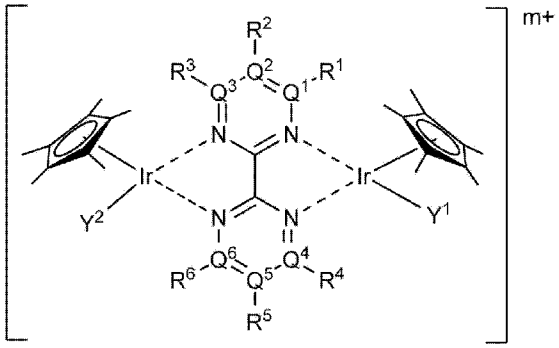
[請求項3] M^1およびM^2が、イリジウムである請求項１記載のギ酸の脱水素化触媒。

[請求項4] L^1およびL^2は、それぞれ独立に、ペンタメチルシクロペンタジエニル、またはヘキサメチルベンゼンである請求項１～３のいずれか１項に記載のギ酸の脱水素化触媒。

[請求項5] Y^1およびY^2は、それぞれ独立に、水分子、水素原子、重水素原子、アルコキシドイオン、水酸化物イオン、ハロゲン化物イオン、炭酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、ギ酸イオン、もしくは酢酸イオンであるか、または存在しない請求項１～４のいずれか１項に記載のギ酸の脱水素化触媒。

[請求項6] 前記式(１)の複核金属錯体が、下記式(２)で表される構造を有する複核金属錯体である請求項１～５のいずれか１項に記載のギ酸の脱水素化触媒。

[化2]



(２)

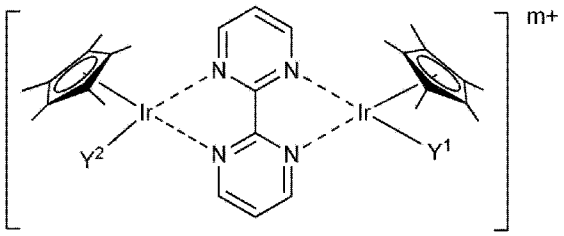
Q^1～Q^6、R^1～R^6、Y^1～Y^2およびmは、前記式(１)と同じである。

[請求項7] Q^1～Q^6が全て炭素原子である請求項６記載のギ酸の脱水素化触媒。

[請求項8] R^1～R^6が全て水素原子である請求項６記載のギ酸の脱水素化触媒。

[請求項9] 前記式(２)の複核金属錯体が、下記式(３)で表されるものである請求項６記載のギ酸の脱水素化触媒。

[化3]

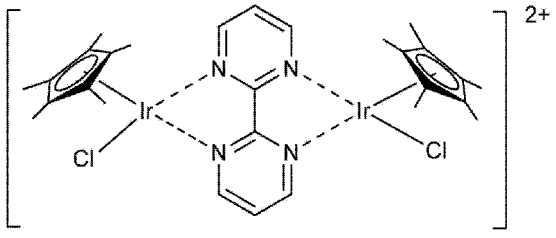


（3）

Y^1～Y^2およびmは、前記式（２）と同じである。

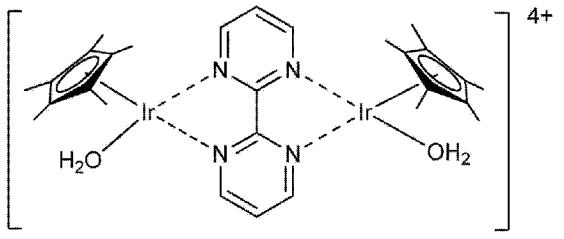
[請求項10] 前記式（３）の複核金属錯体が、下記式（４）～（１０）の１種以上である請求項９記載のギ酸の脱水素化触媒。

[化4]



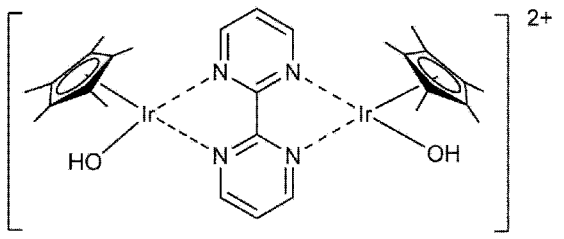
（4）

[化5]



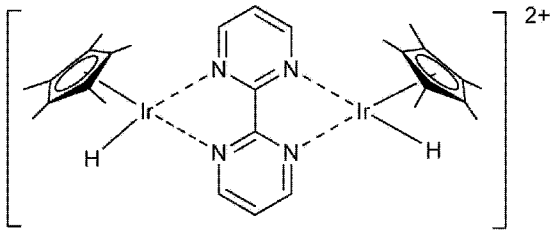
（5）

[化6]



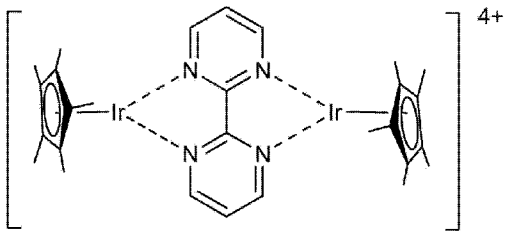
（6）

[化7]



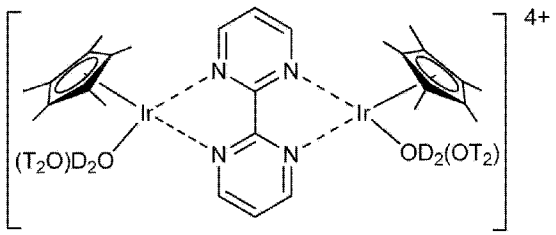
(7)

[化8]



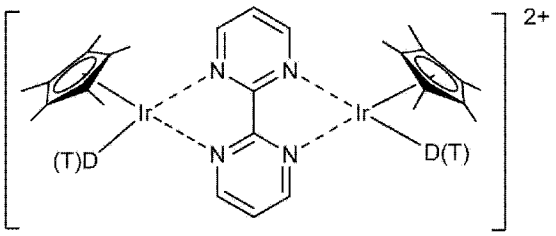
(8)

[化9]



(9)

[化10]



(10)

[請求項11] ギ酸の脱水素化の方法であって、請求項１～１０のいずれか１項に記載のギ酸の脱水素化触媒の存在下、ギ酸または／およびギ酸塩を含む溶液と反応させることによって、ギ酸を脱水素化する方法。

[請求項12] ギ酸の脱水素化により水素ガス(H_2)を製造する方法であって、請求項１～１０のいずれか１項に記載のギ酸の脱水素化触媒の存在下、ギ酸または／およびギ酸塩を含む溶液と反応させることによって、水素

ガス(H_2)を製造する方法。

[請求項13] 請求項１１に記載のギ酸を脱水素化する方法において、前記溶液の溶媒として、重水(D_2O)または／およびトリチウム水(T_2O)を用い、重水素ガス(D_2,T_2)および重水素化水素ガス(HD,HT)の少なくとも一方を製造する方法。

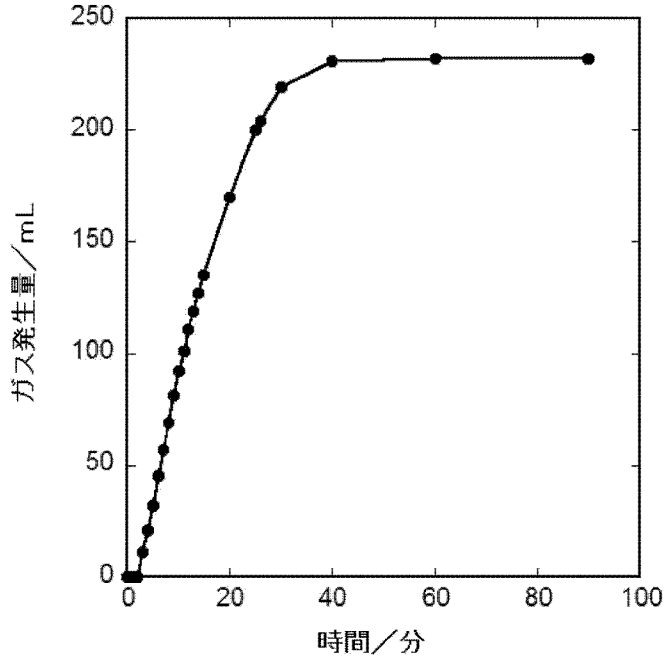
[請求項14] 請求項１１に記載のギ酸を脱水素化する方法において、ギ酸として重ギ酸(DCOOD)、または／および、ギ酸塩として重ギ酸塩($DCOO^-$)を用い、重水素ガス(D_2,T_2)および重水素化水素ガス(HD,HT)の少なくとも一方を製造する方法。

[請求項15] 請求項１１に記載のギ酸を脱水素化する方法において、ギ酸として重ギ酸(DCOOD)、または／および、ギ酸塩として重ギ酸塩($DCOO^-$)を用い、溶媒として重水(D_2O)または／およびトリチウム水(T_2O)を用いる重水素ガス(D_2,T_2)を製造する方法。

[請求項16] 請求項１２～１５のいずれか１項に記載の水素ガス(H_2)、重水素ガス(D_2,T_2)、または重水素化ガス(HD,HT)を製造する方法において、反応溶液のpHを変化させることを特徴とする水素ガス、重水素ガス(D_2,T_2)、または重水素化ガス(HD,HT)を製造する方法。

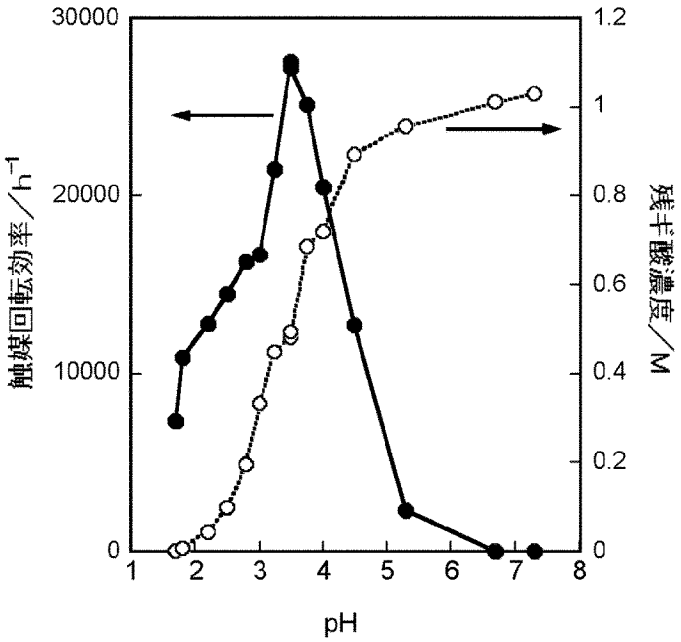
[請求項17] 請求項１２～１５のいずれか１項に記載の水素ガス(H_2)、重水素ガス(D_2,T_2)、または重水素化ガス(HD,HT)を製造する方法において、内圧が0.1MPa以上の反応容器内で昇圧された水素ガス、重水素ガス(D_2,T_2)、または重水素化ガス(HD,HT)を製造する方法。

[図1]



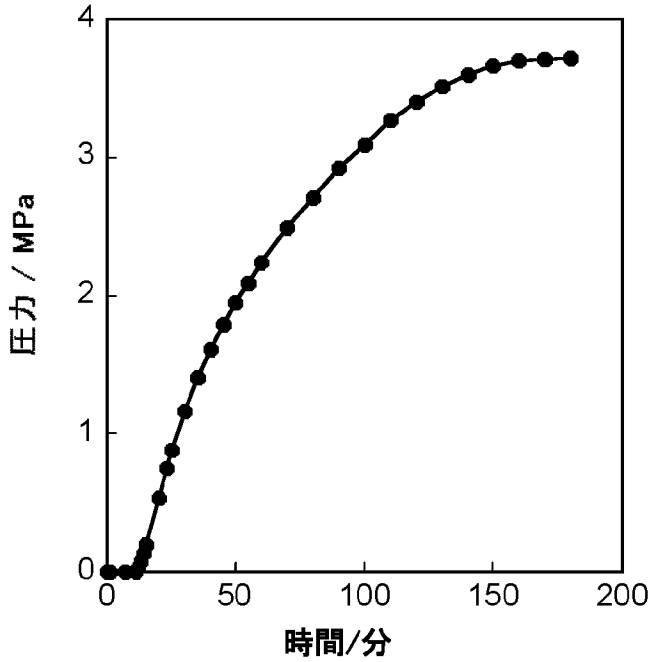
触媒（４）：0.5 μmol、反応温度 60 ℃、
1 M HCOOH/HCOONa（1:1）10 mL

[図2]



触媒（４）：0.5 μmol、反応温度 60 ℃、1 M HCOOH/HCOONa を用いて pH を調整した水溶液 10 mL

[図3]



触媒（4）：1 mmol、反応温度 60 ℃、1 M HCOOH 水溶液 10 mL で密閉したガラスオートクレーブ中の圧力

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/051606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J31/22(2006.01)i, *C01B3/22*(2006.01)i, *H01M8/06*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J21/00-38/74, C01B3/00-6/34, 31/00-31/36, H01M8/00-8/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-208927 A (Osaka University), 24 September 2010 (24.09.2010), claims; paragraphs [0001], [0019] to [0036], [0053] to [0055], [0061] to [0066], [0086]; examples; fig. 1, 4, 15 (Family: none)	1-3,11-17
X	WO 2008/059630 A1 (Osaka University), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; paragraphs [0001], [0012] to [0021], [0031], [0032], [0051]; examples; fig. 3 & JP 4572393 B2 & US 2010/0034733 A1	1-3,11,12, 16,17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 February, 2013 (19.02.13)	05 March, 2013 (05.03.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/051606

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Shunichi FUKUZUMI et al., "Unusually Large Tunneling Effect on Highly Efficient Generation of Hydrogen and Hydrogen Isotopes in pH-Selective Decomposition of Formic Acid Catalyzed by a Heterodinuclear Iridium-Ruthenium Complex in Water", Journal of the American Chemical Society, 2010, Vol.132, No.5, p.1496-1497	1,2,11-16
X	Padavattan GOVINDASWAMY et al., "Mono and dinuclear rhodium, iridium and ruthenium complexes containing chelating 2,2'-bipyrimidine ligands: Synthesis, molecular structure, electrochemistry and catalytic properties", Journal of Organometallic Chemistry, 2007, Vol.692, p.3664-3675	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/051606

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the inventions disclosed in the following respective documents 1-4, and does not have a special technical feature.

Among the inventions of claims 1-17, the inventions of claims 1-10 are relevant to a main invention group.

Document 1: JP 2010-208927 A (Osaka University), 24 September 2010 (24.09.2010)

Document 2: WO 2008/059630 A1 (Osaka University), 22 May 2008 (22.05.2008)

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 3: Shunichi FUKUZUMI et al., "Unusually Large Tunneling Effect on Highly Efficient Generation of Hydrogen and Hydrogen Isotopes in pH-Selective Decomposition of Formic Acid Catalyzed by a Heterodinuclear Iridium-Ruthenium Complex in Water", Journal of the American Chemical Society, 2010, Vol.132, No.5, p.1496-1497

Document 4: Padavattan GOVINDASWAMY et al., "Mono and dinuclear rhodium, iridium and ruthenium complexes containing chelating 2,2'-bipyrimidine ligands: Synthesis, molecular structure, electrochemistry and catalytic properties", Journal of Organometallic Chemistry, 2007, Vol.692, p.3664-3675

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５１６０６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J31/22(2006.01)i, C01B3/22(2006.01)i, H01M8/06(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J21/00-38/74, C01B3/00-6/34,31/00-31/36, H01M8/00-8/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2010-208927 A (国立大学法人大阪大学) 2010.09.24, 特許請求の範囲, 段落【0001】,【0019】-【0036】,【0053】-【0055】, 【0061】-【0066】, 【0086】, 実施例, 図 1,4,15 (ファミリーなし)	1-3,11-17
X	WO 2008/059630 A1 (国立大学法人大阪大学) 2008.05.22, 請求の範囲, 段落[0001],[0012]-[0021],[0031],[0032],[0051], 実施例, 図 3 & JP 4572393 B2 & US 2010/0034733 A1	1-3,11,12, 16,17

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １９．０２．２０１３	国際調査報告の発送日 ０５．０３．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３８３６ 田澤　俊樹 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	Shunichi FUKUZUMI et al., "Unusually Large Tunneling Effect on Highly Efficient Generation of Hydrogen and Hydrogen Isotopes in pH-Selective Decomposition of Formic Acid Catalyzed by a Heterodinuclear Iridium-Ruthenium Complex in Water", Journal of the American Chemical Society, 2010, Vol.132, No.5, p.1496-1497	1,2,11-16
X	Padavattan GOVINDASWAMY et al., "Mono and dinuclear rhodium, iridium and ruthenium complexes containing chelating 2,2'-bipyrimidine ligands: Synthesis, molecular structure, electrochemistry and catalytic properties", Journal of Organometallic Chemistry, 2007, Vol.692, p.3664-3675	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５１６０６

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
　請求項1に係る発明は、以下の各文献1-4に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有さない。
　そして、請求項1-17に係る発明のうち、主発明は請求項1-10に係る発明である。
文献1：JP 2010-208927 A (国立大学法人大阪大学) 2010.09.24
文献2：WO 2008/059630 A1 (国立大学法人大阪大学) 2008.05.22
文献3：Shunichi FUKUZUMI et al., "Unusually Large Tunneling Effect on Highly Efficient Generation of Hydrogen and Hydrogen Isotopes in pH-Selective Decomposition of Formic Acid Catalyzed by a Heterodinuclear Iridium-Ruthenium Complex in Water", Journal of the American Chemical Society, 2010, Vol.132, No.5, p.1496-1497
文献4：Padavattan GOVINDASWAMY et al., "Mono and dinuclear rhodium, iridium and ruthenium complexes containing chelating 2,2'-bipyrimidine ligands: Synthesis, molecular structure, electrochemistry and catalytic properties", Journal of Organometallic Chemistry, 2007, Vol.692, p.3664-3675

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。