

(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
2015年5月28日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/076156 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 31/22 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
C01B 3/22 (2006.01) C07F 17/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/079860
- (22) 国際出願日: 2014年11月11日(11.11.2014)
- (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 2013-238936 2013年11月19日(19.11.2013) 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

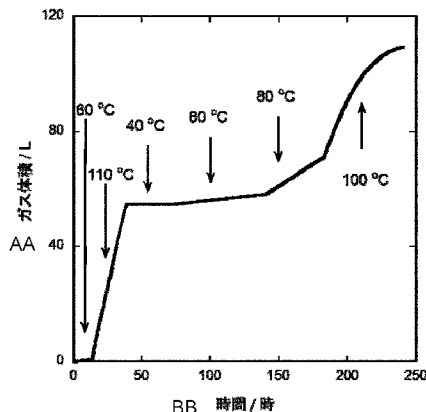
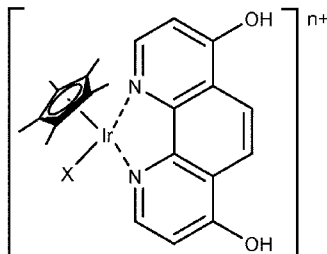
つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 砂 有紀(AMAMOTO Yuki); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 眞中 雄一(MANAKA Yuichi); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

- (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST USED IN DEHYDROGENATION OF FORMIC ACID, METHOD FOR DEHYDROGENATION OF FORMIC ACID, AND METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN

(54) 発明の名称: ギ酸の脱水素化に用いる触媒、ギ酸の脱水素化方法、水素製造方法



AA Gas volume/L
BB Time/hour

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a catalyst which is capable of producing normal pressure or high pressure hydrogen at high efficiency, high energy efficiency, high selectivity, and high durability by dehydrogenating formic acid in a solution such as water. The catalyst is characterised by including a mononuclear complex represented by formula (1), an isomer thereof, or a salt thereof as an active ingredient. In formula (1), X is an arbitrary ligand such as a water molecule, a hydrogen atom, an alkoxide ion, a hydroxide ion, a halide ion, a carbonate ion, a trifluoromethane sulphonate ion, a sulphate ion, a nitrate ion, a formate ion, or an acetate ion, or is absent, and n is a positive integer, 0, or a negative integer.

(57) 要約: 水中等の溶液中でのギ酸の脱水素化による常圧あるいは高圧の水素の製造を高効率・高エネルギー効率・高選択的・高耐久性で行うことのできる触媒の提供を課題とするものであり、その触媒は、式(1)で表される単核錯体、その異性体、または塩を有効成分として含むことを特徴とする。式(1)において、Xは、水分子、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等の任意の配位子であるか、または存在せず、nは、正の整数、0、または負の整数である。

WO 2015/076156 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ギ酸の脱水素化に用いる触媒、ギ酸の脱水素化方法、水素製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ギ酸の脱水素化に用いる触媒、該触媒を用いるギ酸の脱水素化方法、常圧および高圧水素の製造方法、水溶液から水素製造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($HC00H$)は、水素(H_2)/二酸化炭素(CO_2)と相互変換が可能なため、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方法では、ギ酸の脱水素化反応は、一般に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高品質の水素が生成可能な触媒の開発が望まれていた。

[0005] 近年、金属錯体触媒によるギ酸の脱水素化反応が数多く報告されるようになった(特許文献1～2、非特許文献1～8)。これらは、ギ酸の脱水素化による水素の発生の際、一酸化炭素をほとんど副生しない。しかし、これらの大部分は、有機溶媒やアミン添加物が必要であった。一方で、有機添加物を用いない水中での反応例では、低い触媒活性と耐久性が問題であった(特許文献3～7、非特許文献9～12)。これらの報告とは別に、本発明者らが見出した有機添加物フリーの水中でのギ酸の脱水素化触媒は高い触媒性能を示す一方で、高濃度ギ酸溶液や高温反応条件での触媒の耐久性に課題が残されていた。(特許文献12～14、非特許文献13～22)。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：WO2008/047312
特許文献2：WO2012/070620
特許文献3：特許4572393号
特許文献4：特許4875576号
特許文献5：WO2011/108730
特許文献6：特開2010-083730
特許文献7：特開2010-208927
特許文献8：特許3968431号
特許文献9：特許4009728号
特許文献10：特許4822253号
特許文献11：特許5030175号
特許文献12：PCT/US2012/054823
特許文献13：PCT/JP2013/051606
特許文献14：特開2013-193983

非特許文献

[0007] 非特許文献1 : Schaub, T. ; Paciello, R. A. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2011, 50, 7278.

非特許文献2 : Boddien, A. ; Gartner, F. ; Federsel, C. ; Sponholz, P. ; Mellmann, D. ; Jackstell, R. ; Junge, H. ; Beller, M. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2011, 50, 6411.

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

非特許文献4 : 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5 : Loges, B. ; Boddien, A. ; Junge, H. ; Beller, M. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2008, 47, 3962.

非特許文献6 : Zell, T. ; Butschke, B. ; Ben-David, Y. ; Milstein, D. *Chem.-Eur. J.* 2013, 19, 8068.

非特許文献7 : Barnard, J. H. ; Wang, C. ; Berry, N. G. ; Xiao, J. *Chem. Science* 2013, 4, 1234

非特許文献8 : Sponholz, P. ; Mellmann, D. ; Junge, H. ; Beller, M. *ChemSusChem* 2013, 6, 1172.

非特許文献9 : Fellay, C. ; Dyson, P. J. ; Laurenczy, G. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2008, 47, 3966.

非特許文献10 : Papp, G. ; Csorba, J. ; Laurenczy, G. ; Joo, F. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2011, 50, 10433.

非特許文献11 : Fukuzumi, S. ; Kobayashi, T. ; Suenobu, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 1496.

非特許文献12 : Maenaka, Y. ; Suenobu, T. ; Fukuzumi, S. *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 7360.

非特許文献13 : Himeda, Y. ; Onozawa-Komatsuzaki, N. ; Sugihara, H. ; Arakawa, H. ; Kasuga, K. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2003, 195, 95

非特許文献14 : Himeda, Y. ; Onozawa-Komatsuzaki, N. ; Sugihara, H. ; Arakawa, H. ; Kasuga, K. *Organometallics* 2004, 23, 1480.

非特許文献15 : Himeda, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 3927.

非特許文献16 : Himeda, Y. ; Onozawa-Komatsuzaki, N. ; Sugihara, H. ; Kasuga, K. *Organometallics* 2007, 26, 702.

非特許文献17 : Himeda, Y. ; Miyazawa, S. ; Onozawa-Komatsuzaki, N. ; Hirose, T. ; Kasuga, K., *Dalton Transactions*, 2009, (32), 6286-6288.

非特許文献18 : Himeda, Y. *Green Chem.* 2009, 11, 2018.

非特許文献19 : Himeda, Y. ; Miyazawa, S. ; Hirose, T. *ChemSusChem* 2011, 4, 487.

非特許文献20 : Hull, Jonathan F. ; Himeda, Yuichiro ; Wang, Wan-Hui ; Higuchi, Brian ; Periana, Roy ; Szalda, David J. ; Muckerman, James T. ; Fujita, Etsuko, *Nature Chemistry* 2012, 4, 383-388.

非特許文献21 : Wang, Wan-Hui ; Hull, Jonathan F. ; Muckerman, James T. ; Fujita, Etsuko ; Takuji, Hirose ; Himeda, Yuichiro, *Chemistry - A European Journal* 2012, 18, 9397-9404.

非特許文献22 : Himeda, Y. ; Onozawa-Komatsuzaki, N. ; Sugihara, H. ; Kasuga, K. *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, 13118-13119

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、水中等の溶液中でのギ酸の脱水素化による常圧あるいは高圧の水素の製造を高効率・高エネルギー効率・高選択的・高耐久性で行うことのできる触媒を提供することを課題とする。

また、本発明は、該触媒を用い高効率・簡便な操作・安価に実施できる水中等の溶液中でのギ酸の脱水素化による水素の製造方法を提供することとともに、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、一酸化炭素をふくまない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。

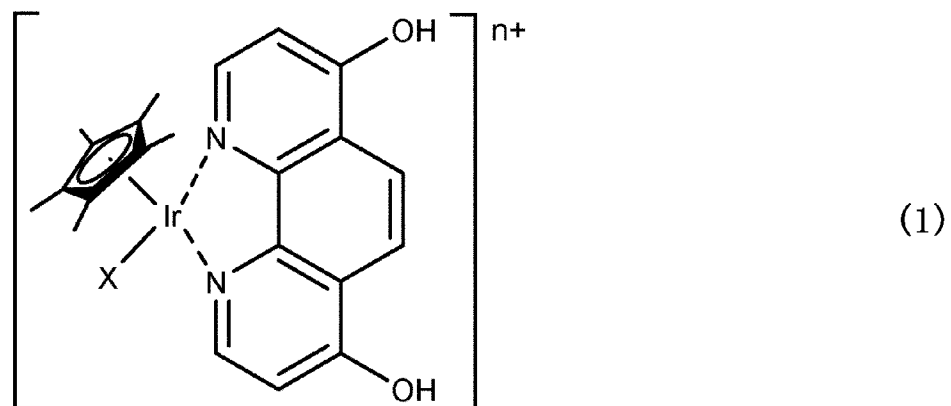
課題を解決するための手段

[0009] 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)で表される金属錯体が高効率・長時間・水中等の溶液中でのギ酸の脱水素化反応に有用であることを見出した。なお、特許文献8～11および非特許文献13～16, 22には、下記式(1)で表されるものを包含する金属錯体が記載されているが、該金属錯体は、二酸化炭素と水素からギ酸等を製造するための触媒として用いられるだけで、ギ酸の脱水素化触媒として用いることは全く記載されていない。なぜなら、下記式(1)で表されるものを包含する金属錯体は、一般に酸性水溶液中極めて難溶性であることが知られていたためである(非特許文献22)。従って、下記式(1)で表される金属錯体をギ酸の脱水素化触媒として用いることや、そのようなギ酸の脱水素化触媒として用いた際に高効率や高耐久性を有することは、本発明者が初めて見出したものである。

本発明は、そのような知見に基づいて完成に至ったものであり、以下の技術手段から構成される。

[1] 式(1)で表される単核錯体、その異性体、または塩を有効成分として含む、ギ酸の脱水素化反応に用いる触媒。

[化1]



式(1)において、

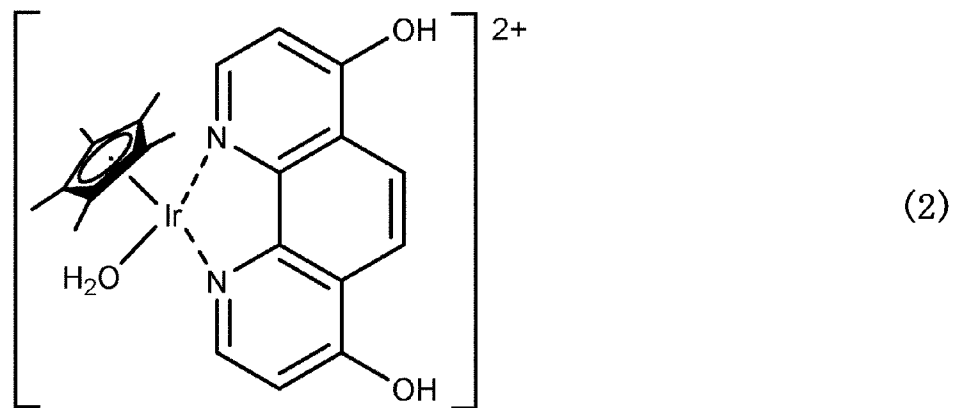
Xは、任意の配位子であるか、または存在せず、

nは、正の整数、0、または負の整数である。

[2] Xが、水分子、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]に記載のギ酸の脱水素化反応に用いる触媒。

[3] 前記単核錯体が下記式(2)で表される構造を有する[1]に記載のギ酸の脱水素化反応に用いる触媒。

[化2]



[4] [1] ~ [3] のいずれか1項に記載の触媒の存在下、ギ酸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。

[5] [1] ~ [3] のいずれか1項に記載の触媒の存在下、ギ酸を含む溶液と反応させることによってギ酸を脱水素化し水素を製造する方法。

[6] [1] ~ [3] のいずれか1項に記載の触媒の存在下、密閉反応容器中でギ酸を含む溶液と反応させることによってギ酸を脱水素化し高圧水素を製造する方法。

本発明は、次のような態様を含むことができる。

[7] 上記反応が、ギ酸の濃度2M以上で行われる[4] ~ [6] のいずれか1項に記載の方法。

[8] 上記反応が70℃以上の条件下で行われる[4] ~ [7] のいずれか1

項に記載の方法。

[9] 上記反応が1MPa以上の条件下で行われる [4] ~ [8] のいずれか 1 項に記載の方法。

[1 0] 前記ギ酸を含む溶液が水溶液である [4] ~ [9] のいずれか 1 項に記載の方法。

[1 1] 上記反応中、前記溶液または前記水溶液にギ酸が追加添加される [4] ~ [1 0] のいずれか 1 項に記載の方法。

[1 2] 前記溶液または前記水溶液がギ酸塩を含むものである [4] ~ [1 1] のいずれか 1 項に記載の方法。

発明の効果

[0010] 本発明の単核錯体、その異性体または塩を触媒として用いれば、高温反応条件、高濃度ギ酸溶液中であっても高効率・高エネルギー効率・一定速度で、環境負荷が極めて小さい水中等の溶液中でギ酸の脱水素化による一酸化炭素を含まない高圧の水素ガスを長時間提供可能である。また、本発明の脱水素化方法を用いれば、輸送・貯蔵に適した液体燃料であるギ酸から容易に水素を再生することが可能である。

[0011] さらに、本発明の単核触媒は、特許文献 1 2 から 1 4 記載の錯体触媒に比べて、極めて耐久性が高く、高温反応条件下高濃度のギ酸溶液中で長期間安定した高い触媒性能を持続できる優れた触媒性能を有している。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図 1 は、単核錯体(2)の硫酸塩(2 μ mol)を触媒として用いて、反応温度 60℃、様々な濃度のギ酸水溶液(20mL)でのギ酸の脱水素化反応のギ酸濃度に依存したTOF(触媒回転効率(h^{-1}))とガス発生量を示したグラフである。

[図2]図 2 は、単核錯体(2)の硫酸塩(2 μ mol)を触媒として用いて、反応温度 60℃、80%のギ酸水溶液(20mL)でのギ酸の脱水素化反応によるガス発生量の時間経過を示したグラフである。

[図3]図 3 は、単核錯体(2)の硫酸塩(2 μ mol)を触媒として用いて、反応温度 60℃でのギ酸の脱水素化反応より発生したガス中の一酸化炭素のガスクロマ

トグラフによる分析を示したグラフである。

[図4]図4は、単核錯体(2)の硫酸塩($1\mu\text{mol}$)を触媒として用いて、50%(12.9M)ギ酸の水溶液(200mL)から発生するガス発生量の時間経過を示したグラフである。

[図5]図5は、単核錯体(2)の硫酸塩($2\mu\text{mol}$)を触媒として用いて、硫酸あるいは塩基を添加した1Mギ酸溶液(20mL)に、pHに依存したギ酸の脱水素化反応のガス発生量の時間経過を示したグラフである。

[図6]図6は、単核錯体(2)の硫酸塩($5\mu\text{mol}$)を触媒として用いて、 80°C で8Mのギ酸溶液(50mL)に50%のギ酸溶液を5mL/hで滴下したときの、ガス発生量の時間経過(実線)および1分あたりのガス発生速度の変化(点線)を示したグラフである。

[図7]図7は、背圧弁が付設された密閉ガラスオートクレーブ中反応温度 80°C で、単核錯体(2)の硫酸塩($5\mu\text{mol}$)を含む8Mのギ酸水溶液(50mL)から発生し圧力2MPaに設定された背圧弁を通過したガス量(実線)と、ガラスオートクレーブ内の圧力(点線)の時間経過を示したグラフである。

[図8]図8は、背圧弁が付設された密閉ガラスオートクレーブ中反応温度 80°C で、単核錯体(2)の硫酸塩($5\mu\text{mol}$)を含む8Mのギ酸水溶液(50mL)から発生し、圧力2MPaに設定された背圧弁を通過した二酸化炭素と水素ガスの割合の時間経過を示したグラフである。

[図9]図9は、背圧弁が付設された密閉ガラスオートクレーブ中反応温度 80°C で、単核錯体(2)の硫酸塩($5\mu\text{mol}$)を含む6Mのギ酸水溶液(50mL)から発生し、各種の圧力に設定された背圧弁を通過したガス量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

[0013] 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、ギ酸の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、水中等の溶液中で高選択・高効率でギ酸の脱水素

化反応のみが進行し、一酸化炭素を含まない水素ガスのみを製造することができる。

[化3]



[0014] 一般式(1)で示される単核錯体において、Xで示される配位子としては、水分子、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挙げられる。特に、反応開始時に水中に簡便に溶解させるために、Xは水分子が好ましい。また、一旦水に溶解すれば下記に示されるようにXは限定されない。

[0015] 一般式(1)で示される単核錯体において、Xで示される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、前記配位子Xは、酸性の水溶液中では水分子($-\text{OH}_2$)となり、アルカリ性水溶液中では $-\text{OH}$ となる。また、水素ガスまたはギ酸分子存在下、容易に水素原子となる。アルコール溶媒中ではアルコキシドイオンとなり、また、光や熱により脱離する場合があり得る。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。

[0016] 一般式(1)で示される単核触媒において、nは、正の整数、0、または負の整数である。

[0017] 一般式(1)~(2)で示される単核触媒において、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^-)、テトラフルオロホウ酸イオン(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(OSO₂CF₃⁻)、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートイオン[B(C₆F₅)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。

[0018] 本発明の触媒は、一般式(1)～(2)のいずれかで表される単核錯体、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み、ギ酸の脱水素化方法(乃至水素の製造方法)、水素の製造方法に用いる触媒である。該触媒の有効成分は、一般式(1)～(2)のいずれかで表される単核錯体、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の化合物からなる。例えば、該有効成分の1または複数種の化合物を本発明の単核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、他の成分を適宜(好ましくは、10wt%未満)添加して用いても良い。

[0019] 本発明のギ酸の脱水素化方法(乃至水素の製造方法)は、本発明の単核錯体、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触媒とギ酸を含む溶液を攪拌する工程、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

、ギ酸を含む溶液に本発明の単核触媒を加え、そのまま攪拌するか、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0～300℃、好ましくは20～120℃、より好ましくは60～100℃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。

[0020] さらに、本発明のギ酸の脱水素化方法(乃至水素の製造方法)において、密封可能な反応容器を用いて、加圧下でもギ酸の脱水素化反応が可能である。反応容器内のガス圧は特に限定されないが、例えば、0～100MPa、好ましくは、1～10MPaである。また、反応容器内は自発的に昇圧されるために、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。

[0021] 本発明のギ酸の脱水素化方法(乃至水素の製造方法)において、単核触媒の濃度は特に上限及び下限はないが、反応速度、反応液への錯体の溶解性及び経済性などに依存する。適切な触媒濃度は 1×10^{-9} から 1×10^{-1} Mで、好ましくは 1×10^{-7} から 1×10^{-4} Mである。

[0022] 本発明のギ酸の脱水素化方法(乃至水素の製造方法)において、ギ酸濃度は特に上限及び下限はない。本発明の特徴は、高濃度のギ酸水溶液(8M以上)であっても、触媒が劣化することなくギ酸を脱水素化することができる。常圧条件下では、ギ酸を完全に水素および二酸化炭素に変換することが可能である。適切なギ酸濃度は0.1から20Mで、好ましくは2から8Mである。

[0023] 本発明のギ酸の脱水素化方法(乃至水素の製造方法)において、錯体分子とギ酸分子の物質質量比(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：錯体分子は100：1～1：1000000000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。本発明において、ギ酸塩を含んでもよいが、一般に反応中pHが0～3、特に、好ましくは0.5～2の範囲で用いることが好ましい。特に好ましくは、pH調整する必要のないギ酸水溶液を用いることが望ましい。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、特に限定しないが、例えば、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。

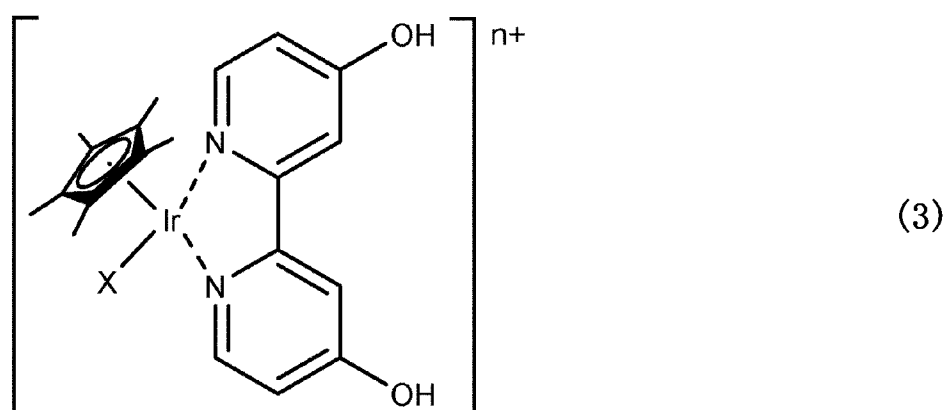
[0024] 本発明の単核錯体、その互変異性体もしくは立体異性体、またはそれらの塩は、ギ酸の脱水素化触媒として、例えば、ギ酸燃料電池等に用いることができる。燃料電池の場合は、例えば、電池内部に本発明のギ酸の脱水素化触媒が含まれるとともに、上記方法によりギ酸を脱水素化して水素を発生させる機構が含まれていれば良い。具体的な構造は特に限定されず、例えば公知の燃料電池の構造等を適宜応用することができる。さらに、本発明のギ酸の脱水素化触媒の用途は上記に限定されず、例えば、水素(H₂)の供給を必要とするあらゆる技術分野に用いることができる。

[0025] 本発明のギ酸の脱水素化方法において使用される反応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。本発明の単核触媒が水に可溶な場合は、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、錯体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。

[0026] 本発明の一般式(1)あるいは(2)で示される単核錯体は、非特許文献18で示される水酸基を持つビピリジン配位子から構成される一般式(3)で示される錯体に較べて、水中でのギ酸の脱水素化反応の反応効率および耐久性が著しく改善する。例えば、一般式(3)で示される単核触媒は、一般式(2)で示される単核触媒の7割程度の反応速度と10万回程度の触媒回転数しか示さない。一方、フェナントロリン系配位子はビピリジン系配位子に比べて、ギ酸の脱水素化反応に適している酸性条件下での水溶性が極めて低いために(非特許文献16)、これまで酸性水溶液中でのギ酸脱水素化反応への利用が困難であった。今回、この問題を解決するために発明者の鋭意研究の結果、一般式(2)で示される水分子を配位子にもつ単核触媒が水溶性を示すことが分かった。これにより、一般式(2)で示される単核触媒が、水中でのギ酸の脱水素化反応に利用可能になった。以上の結果から、ギ酸の脱水素化反応による実用的な水素供給には、ビピリジン系配位子からフェナントロリン系配位子が極めて有効であることを見出した。

[化4]



実施例

[0027] 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。

[0028] [実施例1]

[錯体合成]

(一般式(2)で示される単核錯体の硫酸塩の合成)

4,7-ジヒドロキシ-1,10-フェナントロリン(530mg, 2.5mmol)を水80mLに懸濁させ、 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ (1193mg, 2.5mmol)を加えて、アルゴン気流下50℃で12時間攪拌した。析出した黄色固体をろ取し、水中で再結晶したのち、減圧下50℃で12時間乾燥した(980mg, 収率60%)。以下、得られた単核触媒のスペクトルデータを示す。

^1H NMR(500MHz, D_2O) : δ = 9.06(d, J = 0.8Hz, 2H), 8.14(s, 2H), 7.39(d, J = 0.8Hz, 2H), 1.72(s, 15H) ; ^1H NMR(500MHz, $\text{KOD}/\text{D}_2\text{O}$) : δ = 8.54(d, J = 0.8Hz, 2H), 7.94(s, 2H), 6.78(d, J = 0.8Hz, 2H), 1.61(s, 15H) ; IR (KBr) : 1583, 1375, 1108 cm^{-1} ; ESI-MS(m/z) : $[\text{M}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{H}]^+$; found, 538 ; Elemental analysis calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{IrN}_2\text{O}_7\text{S}$: C, 40.42 ; H, 3.85 ; N, 4.29. Found : C, 40.03 ; H, 4.08 ; N, 4.05.

[0029] [実施例2] ギ酸の脱水素化反応

一般式(2)で示される単核錯体の硫酸塩を水に溶かした触媒溶液を脱気した。各種濃度のギ酸の水溶液(20mLまたは40mL)を脱気し、先に調整した触媒溶液を加えて、加熱攪拌した。発生するガス量をガスメーター(Shinagawa W-NK-05)で測定した。また、反応終了後反応溶液のギ酸濃度を高速液体クロマトグラフィーで調べるため、2mMのリン酸水素溶液を展開液とするカラム(TSK gel SCX(H^+) : TOSOH)に通し、流出する液を波長210nmで測定した結果、すべての場合でギ酸が検出できなかった。この結果は、すべてのギ酸分子が水素と二酸化炭素に変換されていることを示す。反応の結果を表1に示す。図1にギ酸濃度に依存したTOF(触媒回転効率(h^{-1})) : 1時間当たり触媒1分子が作用する基質(ギ酸)分子数。ただし、ここでのTOFは、反応開始後30分間測定して算出したもの)と発生するガス量を示す。一般式(2)で示される単核錯体の硫酸塩は、3Mギ酸水溶液で最も反応速度が速いが、1Mから8Mの濃度範囲で高い反応速度を示す。また、12.9M(50%)あるいは20.3M(80%)のギ酸水溶液でも完全にギ酸を分解できる。この際、反応初期のギ酸濃度が高いときは反応速度

が低い、ギ酸濃度が最適条件に低下すると反応速度が上昇する。20.3M(80%)のギ酸水溶液でのガス発生時間経過を図2に示す。また、4Mギ酸水溶液を用いて、98.8℃の高温条件でも高い反応効率とともに、高い耐久性を示すことが分かった。また、発生したガス成分を、ガスクロマトグラフィーGLサイエンス(GC390)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)を用いて測定した結果、一酸化炭素は検出できなかった(図3参照：検出限界10ppm以下)。また、水素と二酸化炭素は1：1の割合で発生した。

[0030] [表1]

単核錯体(2)の硫酸塩を用いたギ酸の脱水素化反応						
触媒濃度 (mM)	ギ酸濃度 (M)	時間 (h)	温度 (°C)	TOF (h ⁻¹)	触媒回 転数	変換率 (%)
0.1	1	5	60	3010	10000	100
0.1	0.5	3	60	2430	5000	100
0.1	2	8	60	3420	20000	100
0.1	3	12	60	3640	30000	100
0.1	4	14	60	3450	40000	100
0.1	5	18	60	3300	50000	100
0.1	6	20	60	3220	60000	100
0.1	8	28	60	2910	80000	100
0.1	12.9	45	60	2380	129000	100
0.1	20.3	178	60	910	203000	100
0.025 ^{a)}	4	12	79.8	17000	160000	100
0.025 ^{a)}	4	7	89.3	33800	160000	100
0.0125 ^{a)}	4	6.5	98.8	62900	320000	100

反応条件：反応溶液 20 mL, TOF = 触媒回転効率 (h⁻¹) (反応開始後 30 分間測定したもの)

^{a)} 反応条件：反応溶液 40 mL

[0031] [実施例3]

一般式(2)で示される単核錯体の硫酸塩(1 μmol)を50%(12.9M)ギ酸の水溶液(200mL)に溶解し、真空脱気した。反応溶液をオイルバスで40から110℃で

加熱攪拌し、ガス発生 の時間経過を図4に示す。200時間以上の触媒反応が進行し、反応後ギ酸は完全に分解されたことから、触媒回転数は250万回を上回った。ギ酸濃度が一定以上であれば、反応温度に応じたガス発生速度を示している。なお、200時間以降は反応溶液中のギ酸濃度の低下によって、ガス発生速度が低下した。

[0032] [実施例4] (他の酸や塩基を添加した場合の影響)

一般式(2)で示される単核錯体の硫酸塩を水に溶かした触媒溶液を脱気した。硫酸を加えた1Mのギ酸水溶液(pH1.6)あるいは1Mのギ酸/ギ酸ナトリウム水溶液(pH1.7, 2.0, 3.5)(20mL)を脱気して、先に調整した触媒溶液(2 μ mol)を加えて、60℃で攪拌した。pHに依存したガス発生量の時間経過を図5に示す。その結果、1Mギ酸水溶液(pH1.7)が最も反応速度(単位時間当たりのガス発生量)が速く、かつギ酸を完全に分解することが分かった。一方、ギ酸塩を含有したギ酸/ギ酸塩溶液(pH2.0, 3.5)は反応進行に伴ってpHが上昇し、単核触媒(2)が析出するため、反応速度が急激に低下する。また、硫酸を加えてより酸性(pH1.6)にしても、反応速度の改善は見られなかった。

[0033] [実施例5]

一般式(2)で示される単核錯体の硫酸塩(5 μ mol)を含む8Mのギ酸水溶液(50mL)を脱気して、80℃で攪拌した。1時間後、脱気した50%のギ酸溶液を5mL/hで10時間滴下した。図6に、ガス発生量の時間経過(実線)およびガス発生速度(=1分あたりのガス発生量)の変化(点線)で示す。高温・高濃度のギ酸水溶液に対しさらにギ酸溶液を連続的に滴下しても、触媒が劣化することなくガスがほぼ一定速度で発生することが分かった。

[0034] [実施例6]

一般式(2)で示される単核錯体の硫酸塩(5 μ mol)を含む8Mのギ酸水溶液(50mL)を脱気して、背圧弁が付設されたガラスオートクレーブに入れ、80℃で攪拌した。図7に、2MPaに設定した背圧弁を通過したガス量とガラスオートクレーブ内の圧力の時間経過を、図8に、背圧弁を通過したガスにおける水素と二酸化炭素の割合の時間経過を示す。この結果、ギ酸の脱水素化反応によ

って、ガラスオートクレーブ内が昇圧するとともに、ガスが一定速度で発生していることが分かった。また、水素と二酸化炭素は、ほぼ 1 : 1 の割合で発生していることが分かった。

[0035] [実施例 7]

一般式(2)で示される単核錯体の硫酸塩(5 μmol)を含む6Mのギ酸水溶液(50 mL)を脱気して、安全用ポリカーボネイト容器に囲まれ背圧弁が付設されたガラスオートクレーブに入れ、二酸化炭素：水素(1 : 1)のガスを所定の圧力に充てんし、水浴80℃で攪拌した。所定の圧力に設定した背圧弁を通過したガス量を測定した(図9)。反応開始1時間後から4時間後までのTOF(h^{-1})と7時間反応後反応溶液中の残留ギ酸濃度をまとめた結果を表2に示す。その結果、TOFと残留ギ酸濃度は、反応容器内の圧力にあまり影響されないことが分かった。特に、3MPaまでの圧力では、ギ酸は99.8%以上ガスへ変換されていることが分かった。

[0036] [表2]

加圧下における錯体触媒(2)を用いたギ酸の脱水素化反応			
ゲージ圧力/ MPa	TOF / h^{-1}	残留ギ酸濃度/mM	変換率
0	12 800	0.0	100%
1	13 600	1.0	99.98%
2	13 500	5.4	99.92%
3	12 500	6.5	99.89%

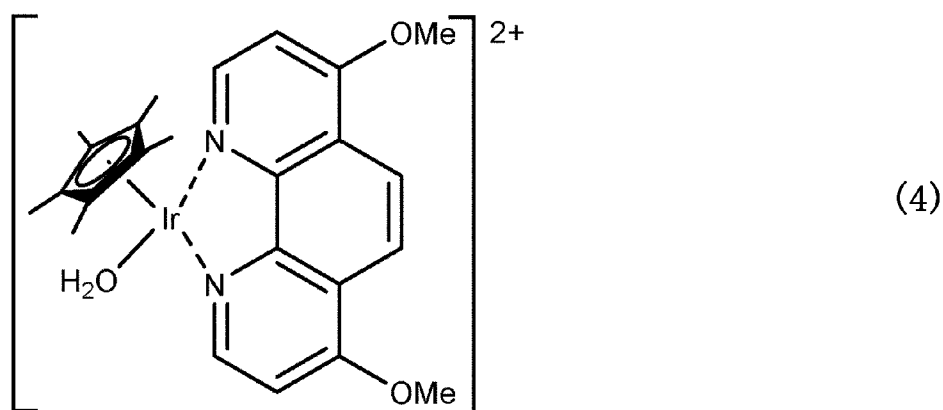
[0037] [比較例 1]

(一般式(4)で示される単核錯体の硫酸塩の合成)

4,7-メトキシ-1,10-フェナントロリン(48mg, 0.2mmol)を水20mLに懸濁させ、 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ (94mg, 0.2mmol)を加えて、アルゴン気流下室温で12時間攪拌した。析出した黄色固体を濾過し、減圧化濃縮したのち、水中で再結晶した(69mg, 収率50%)。以下、得られた単核触媒のスペクトルデータを示す。

^1H NMR (500MHz, D_2O) : δ = 9.29(d, J = 0.5Hz, 2H), 8.32(s, 2H), 7.60(d, J = 0.5Hz, 2H), 4.30(s, 3H), 1.74(s, 15H) ; IR(KBr) : 1581, 1303, 1115 cm^{-1} ; ESI-MS(m/z) : $[\text{M}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{H}]^+$; found, 567 ; Elemental analysis calcd . for $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{IrN}_2\text{O}_7\text{S} + \text{H}_2\text{O}$: C, 40.27 ; H, 4.31 ; N, 3.91. Found : C, 40.64 ; H, 4.45 ; N, 3.63.

[化5]



[0038] [比較例 2]

実施例 2 に従って、一般式 (3) (4) に示される類似単核触媒を用いたギ酸の脱水素化反応では、TOF がそれぞれ 2060, 1360 であった。この結果は、フェナントロリンに水酸基が置換した配位子から構成される一般式 (1) または (2) で示される触媒が、水中でのギ酸脱水素化反応の反応効率の向上に有効であることを示している。

[0039] [比較例 3]

一般式 (3) に示される類似単核触媒を用いて、8M ギ酸水溶液、90℃ 以上でギ酸の脱水素化反応を行ったところ、30 分程度で触媒が劣化し、ガス発生速度が著しく低下した。この結果は、一般式 (1) ~ (2) で示される錯体触媒は、90℃ 以上の高温かつ 8M 以上の高濃度のギ酸水溶液条件でも触媒が劣化することなくギ酸の脱水素化反応が進行することが分かった。

[0040] [比較例 4]

実施例 7 に従って、一般式 (3) に示される類似単核触媒を用いたギ酸の脱

水素化反応では、1MPaで加圧した密閉容器中のギ酸の脱水素化反応のTOFが10 600h⁻¹であった。この結果は、一般式(2)で示される触媒が、ギ酸脱水素化反応による高圧水素発生における反応効率の向上に有効であることを示している。

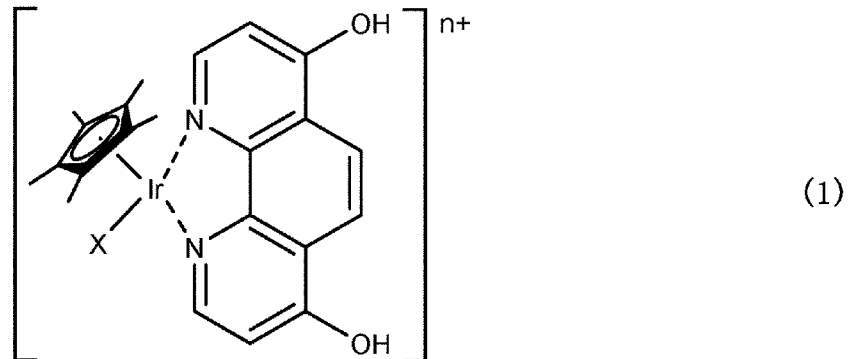
産業上の利用可能性

[0041] 本発明において、一般式(1)または(2)で示される金属錯体は、水中でのギ酸の脱水素化による水素製造において、高温反応条件かつ高濃度のギ酸水溶液からでも、極めて高い触媒活性と耐久性を示した。そのため、本発明の金属錯体を用いれば、貯蔵・輸送が容易なギ酸から簡便に水素を製造することができる。特に、選択的ギ酸の脱水素化反応により、一酸化炭素の副生なしに高圧の水素を発生させることができるために、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。

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表される単核錯体、その異性体、または塩を有効成分として含む、ギ酸の脱水素化反応に用いる触媒。

[化1]



式(1)において、

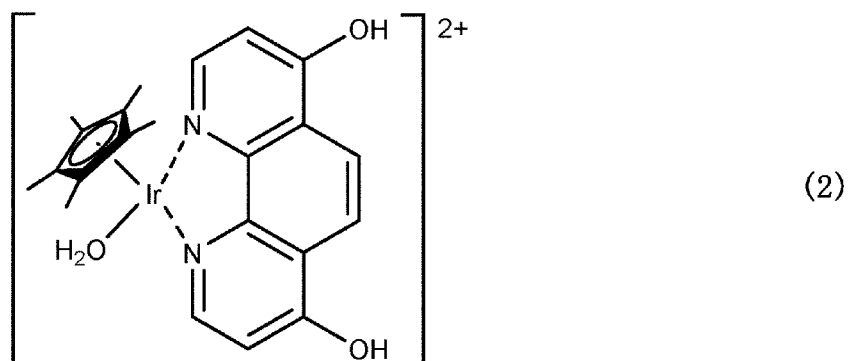
Xは、任意の配位子であるか、または存在せず、

nは、正の整数、0、または負の整数である。

[請求項2] Xが、水分子、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に記載のギ酸の脱水素化反応に用いる触媒。

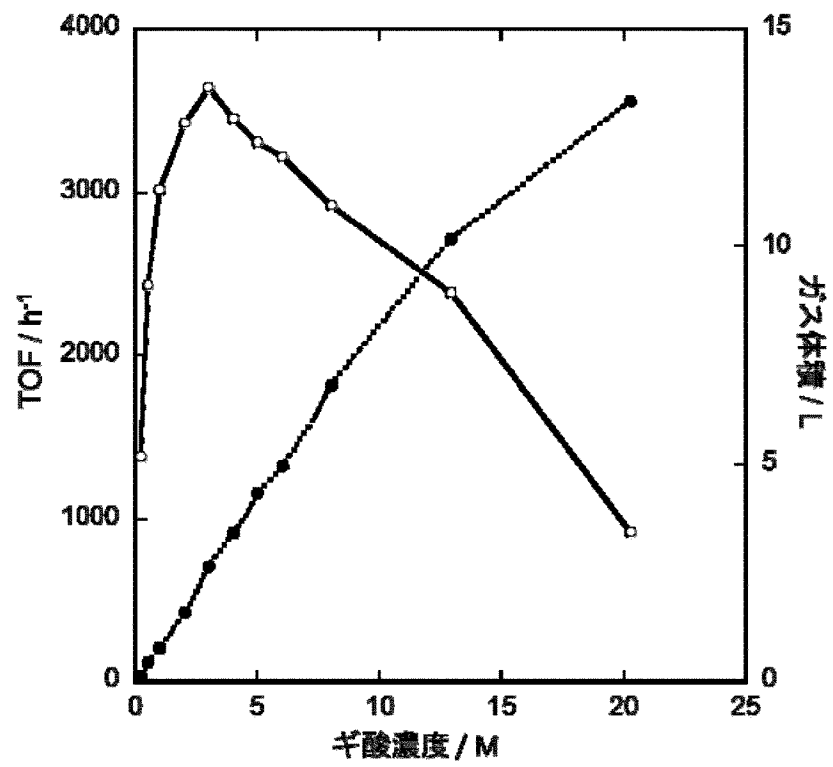
[請求項3] 前記単核錯体が下記式(2)で表される構造を有する請求項1に記載のギ酸の脱水素化反応に用いる触媒。

[化2]

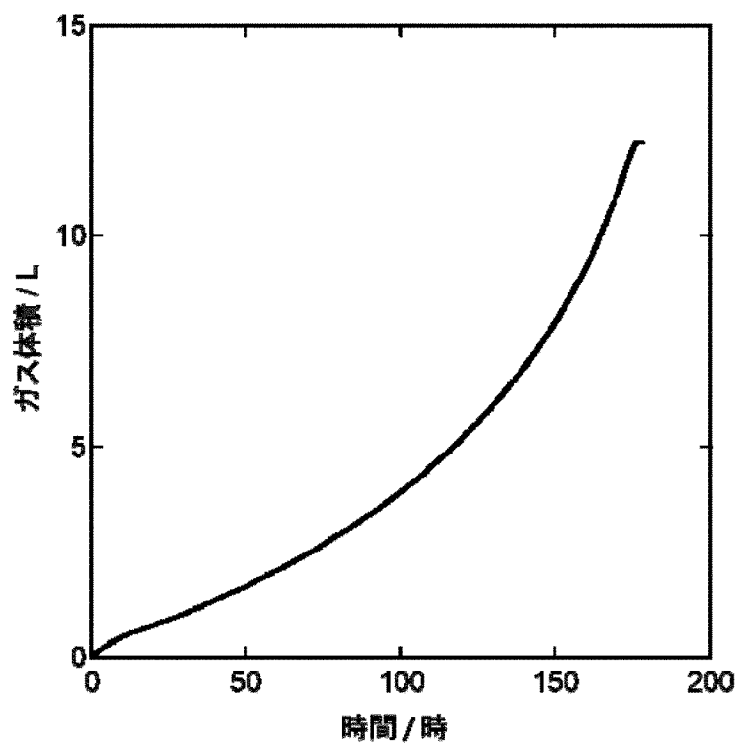


- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒の存在下、ギ酸を含む溶液と反応させることによってギ酸を脱水素化する方法。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒の存在下、ギ酸を含む溶液と反応させることによってギ酸を脱水素化し水素を製造する方法。
- [請求項6] 請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒の存在下、密閉反応容器中でギ酸を含む溶液と反応させることによってギ酸を脱水素化し高圧水素を製造する方法。

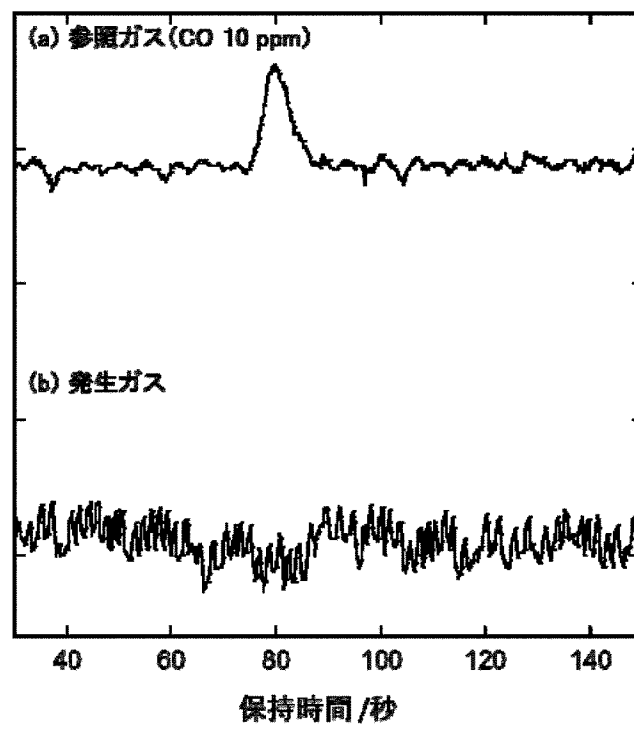
[図1]



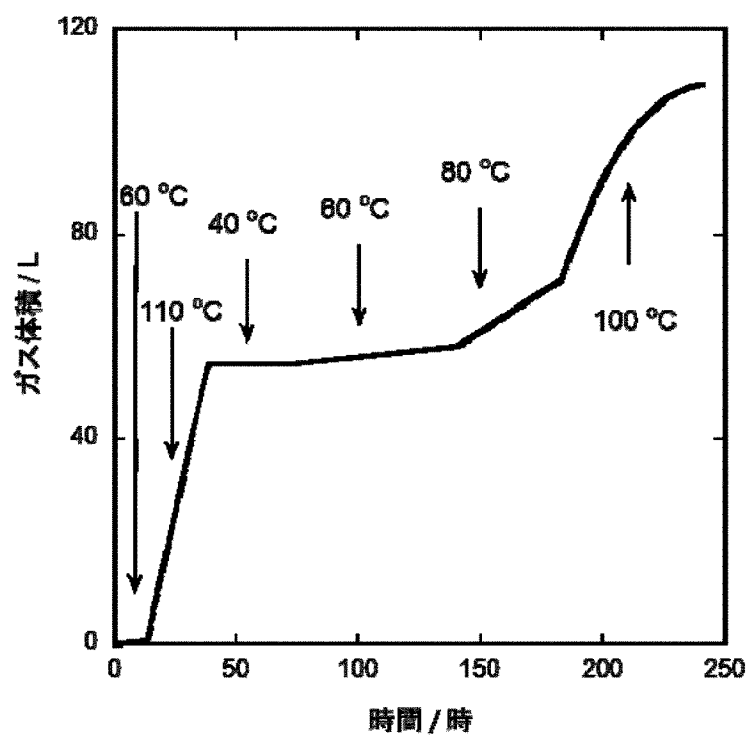
[図2]



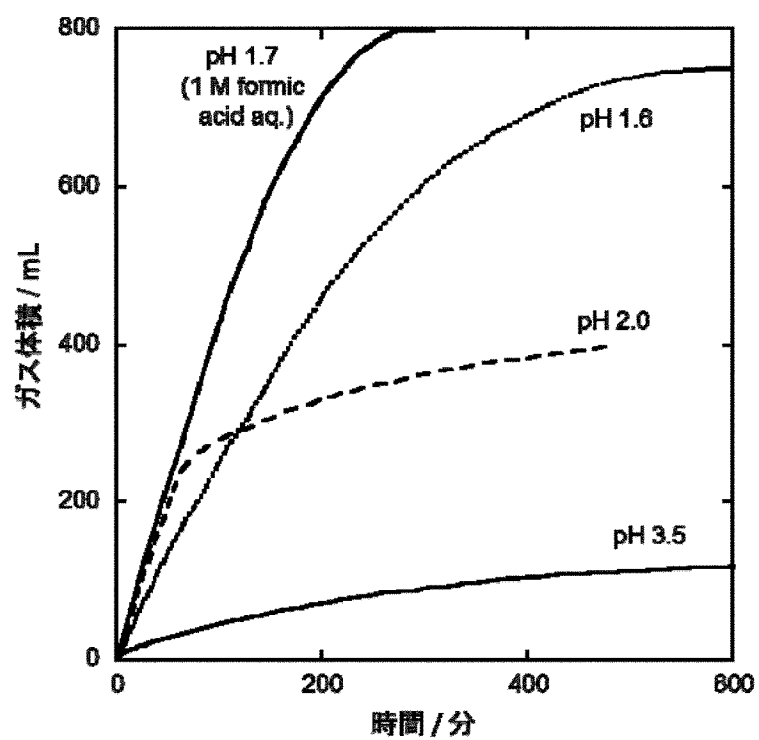
[図3]



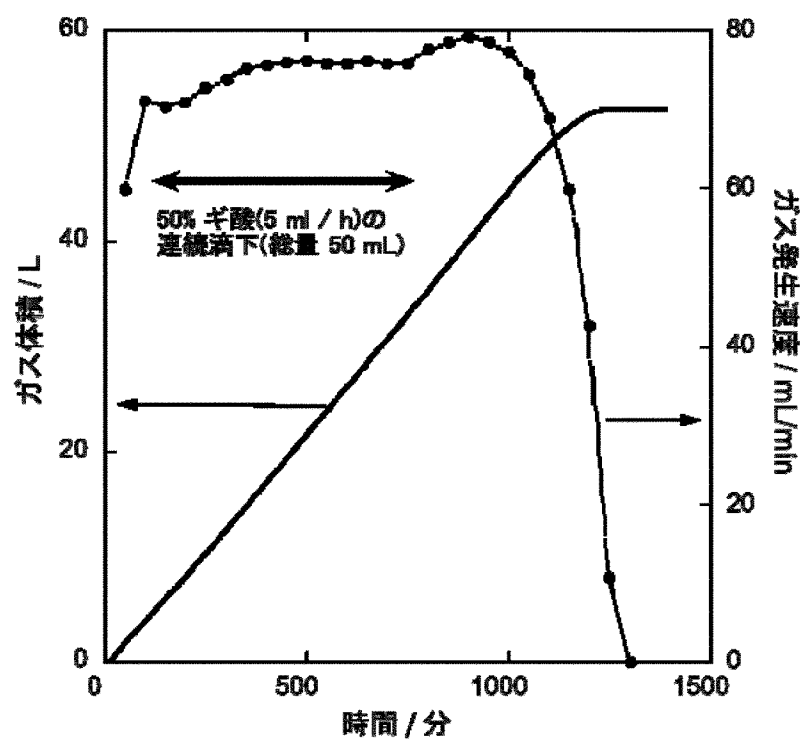
[図4]



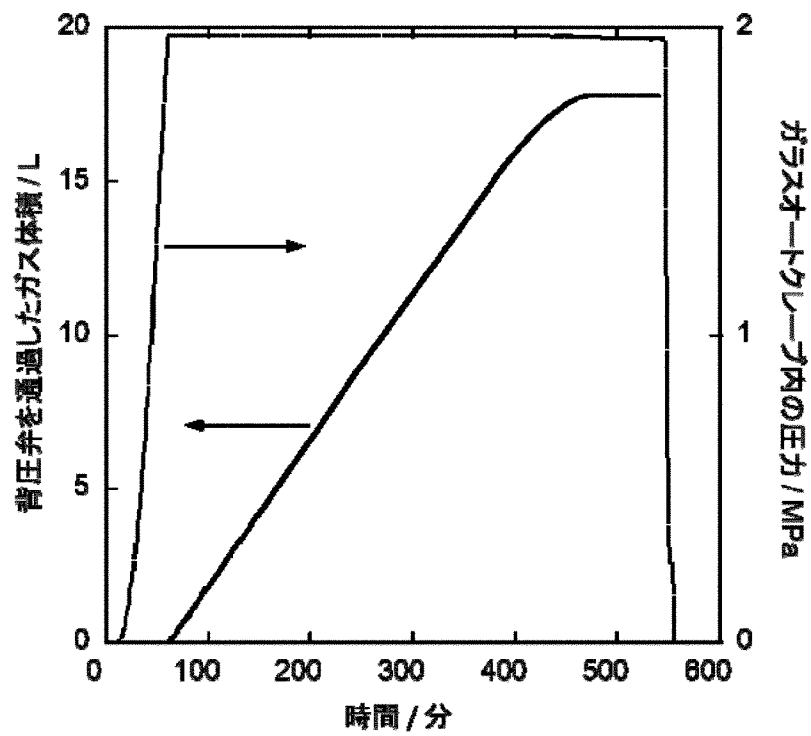
[図5]



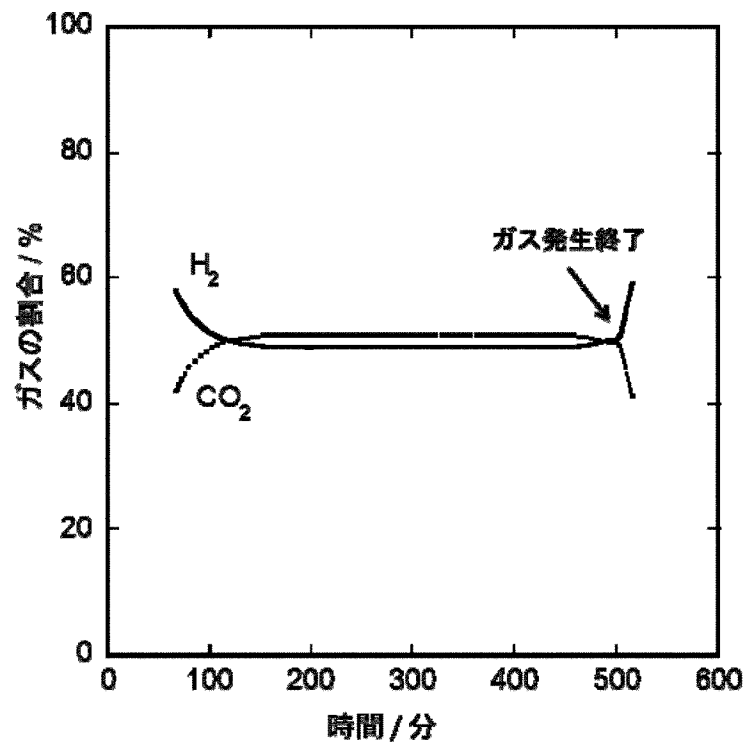
[図6]



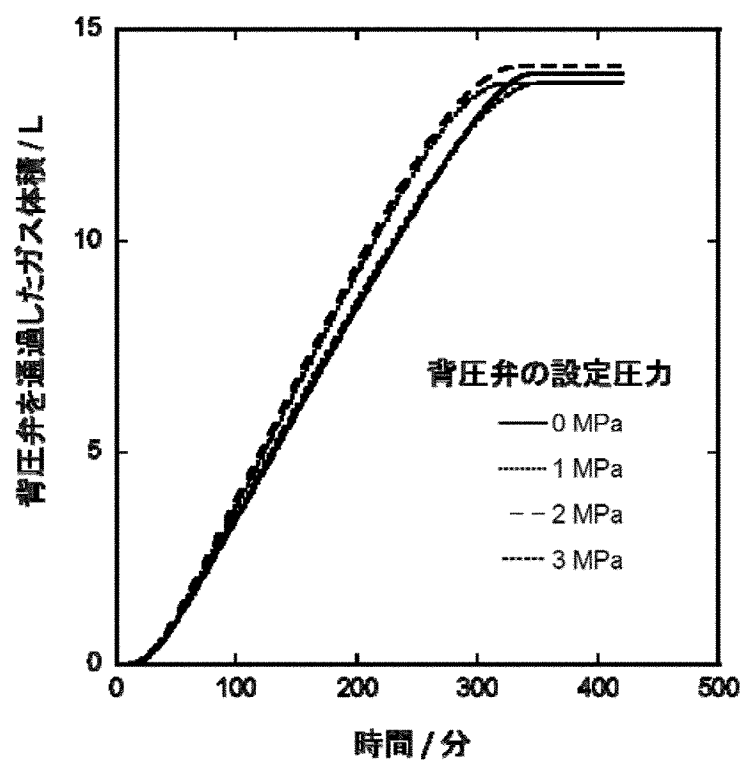
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J31/22(2006.01)i, C01B3/22(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n, C07F17/02(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)

B01J31/22, C01B3/22, C07F15/00, C07F17/02

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), MARPAT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Y. HIMEDA et al., Simultaneous Tuning of Activity and Water Solubility of Complex Catalysts by Acid-Base Equilibrium of Ligands for Conversion of Carbon Dioxide, Organometallics, 2007, 26, 702-712., 2. Results and Discussion, 4. Experimental Section, Chart 1	1-5
Y		6
Y	JP 2010-208927 A (Osaka University), 24 September 2010 (24.09.2010), paragraph [0067] (Family: none)	6
X	WO 2011/108730 A1 (Osaka University), 09 September 2011 (09.09.2011), paragraphs [0175] to [0180] & US 2012/0321550 A1 & EP 2543675 A1	1-3

☐ 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
06 January 2015 (06.01.15)

Date of mailing of the international search report
20 January 2015 (20.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079860

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 does not have novelty, since the invention is disclosed in the document 1 (Y. HIMEDA et al., Organometallics, 2007, 26, 702-712.) and the document 3 (WO 2011/108730 A1 (Osaka University), 09 September 2011 (09.09.2011)) which have been cited in this international search report.

Consequently, it is considered that two invention groups indicated below are involved in claims.

(Invention group 1) the inventions of claims 1-3

(Invention group 2) the inventions of claims 4-6

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.

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ろの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、国際調査報告で引用された文献1（Y. HIMEDA et al., Organometallics, 2007, 26, 702-712.）、文献3（WO 2011/108730 A1（国立大学法人大阪大学）2011.09.09）に記載されているから、新規性を有しない。

よって、請求の範囲には、以下の2群の発明が存在すると認められる。

（発明1）請求項1～3に係る発明

（発明2）請求項4～6に係る発明

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ため、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ため、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。

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J31/22(2006.01)i, C01B3/22(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n, C07F17/02(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（I P C））

Int.Cl. B01J31/22, C01B3/22, C07F15/00, C07F17/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus(STN), REGISTRY(STN), MARPAT(STN)

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 Y	Y. HIMEDA et al., Simultaneous Tuning of Activity and Water Solubility of Complex Catalysts by Acid-Base Equilibrium of Ligands for Conversion of Carbon Dioxide, Organometallics, 2007, 26, 702-712., 2. Results and Discussion, 4. Experimental Section, Chart 1	1-5 6
Y	JP 2010-208927 A（国立大学法人大阪大学）2010.09.24, [0067]（ファミリーなし）	6

☒ 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

0 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

山口 俊樹

4 G

5 0 7 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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	WO 2011/108730 A1 (国立大学法人大阪大学) 2011.09.09, [O 1 7 5] ~ [O 1 8 0] & US 2012/0321550 A1 & EP 2543675 A1	1-3