



# 燃料電池用触媒を目指したコバルト錯体触媒の開発

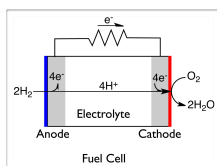
立教大学理学部化学科 和田 亨

エネルギー・環境問題の観点から、燃料電池が注目されている。燃料電池が普及する上で大きな問題となっているのが、触媒として用いられている白金の価格高騰である。白金に替わる金属触媒の探索は重要な研究課題となっている。本研究で開発した複核コバルト錯体は、化学的および電気化学的な酸素還元反応に対して触媒活性を示すことが明らかとなった。特に、回転リングーディスク電極を用いた電気化学測定から、本反応系では過酸化水素を生成することなく、水の四電子酸化反応による水の生成を選択的に触媒することが分かった。

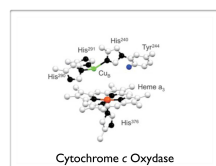
## 1. 酸素の四電子還元反応



Cathodic reaction of fuel cells



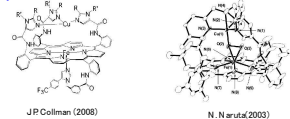
Reduction process of respiration



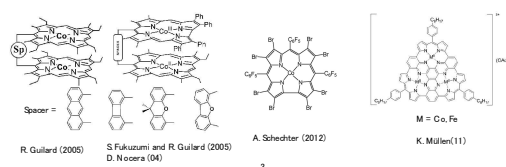
T. Tsukihara, et al., Science, 1995, 269, 1069.  
S. Iwata, et al., Nature, 1995, 376, 660.

## 2. これまでの錯体触媒

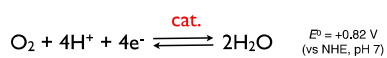
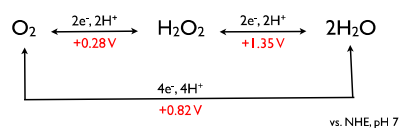
Models of Cytochrome c Oxidase



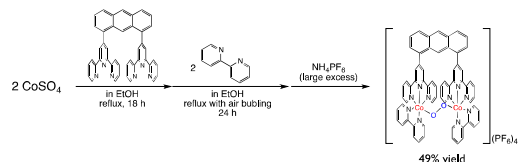
Functional Models



## 3. 酸素還元反応の平衡電極電位



## 4. 合成



Elemental Analysis

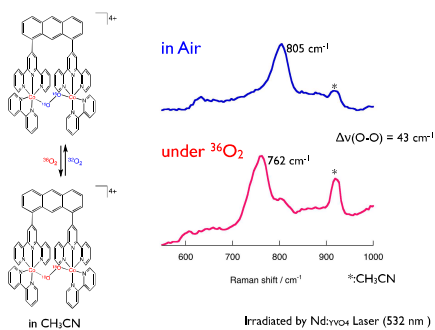
	C	H	N
[M](PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	43.25	3.19	7.54
exp.	43.15	3.08	7.57
Δ	0.15	0.11	0.03

IR (KBr): 860, 559 cm<sup>-1</sup> (PF<sub>6</sub>)

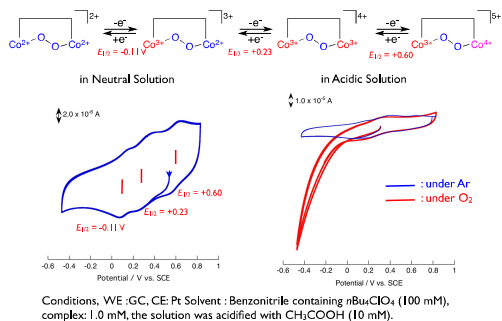
ESI-MS: m/z = 275.6 ([M]<sup>2+</sup> · O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O)

UV-vis (in CH<sub>3</sub>CN, λ<sub>max</sub> (ε)): 370 (8460), 438 nm (4530 cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>)

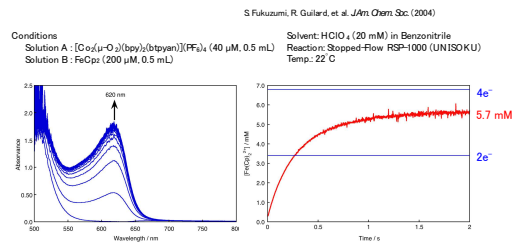
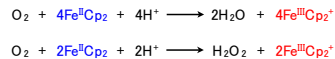
## 5. 共鳴ラマンスペクトル



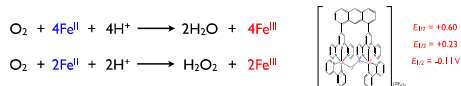
### 6. サイクリック・ボルタンメトリー



### 7. 化学的還元反応

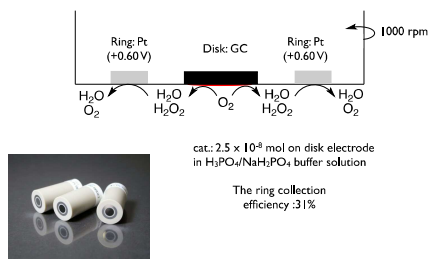


### 8. 還元電位の依存性

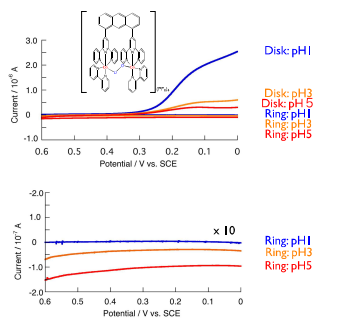


Ferrocenes	Potentials / V vs. SCE	e <sup>-</sup>	Four-electron reduction / %	Two-electron reduction / %
	-0.08	3.6	80	20
	0.32	3.5	76	24
	0.50	3.3	65	35
	0.67	0	NR	NR
	0.80	0	NR	NR

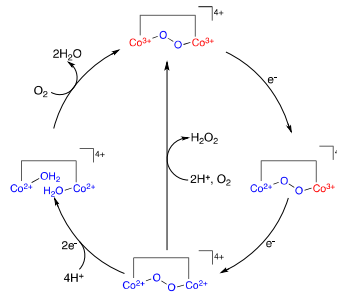
### 9. 回転リングディスク電極測定



### 10. 電気化学的酸素還元反応



### 11. 反応機構



現状では基礎研究の初期段階ではあるが、白金以外の金属を用いた触媒であること、過酸化水素を副生しないという特徴は、分子性錯体触媒の可能性を示すものだと考えている。錯体触媒は精密に分子設計できることから、鉄など他の金属元素への展開や高活性化も可能である。