

立教大学学術推進特別重点資金（立教 S F R）
 プロジェクト研究（共同プロジェクト研究）
 2015 年度研究【経過・成果】報告書

研究代表者	所属部局・職		氏 名				
	理学部・教授		松下 信之 印				
研究課題	再生可能エネルギーの有効利用を目指した水素社会技術に資する材料・触媒の開発						
研究組織 (研究代表者・研究分担者) 2016 年 3 月現在	所属研究機関・部局・職		氏 名				
	(研究代表者) 立教大学・理学部・教授		松下 信之				
	(研究分担者) 立教大学・理学部・准教授		和田 亨				
研究期間	2015 年度 ～ 2016 年度						
研究経費※	2015 年度		2016 年度		年度		総計
(上段：支出金額)	2,999,607	円		円		円	2,999,607
(下段：採択金額)	3,000,000		3,000,000				6,000,000

※1 円単位で記入

研究の概要 (200～300 字で記入、図・グラフ等は使用しないこと。)

本プロジェクト研究は材料，触媒を新しく生み出す化学分野の研究で，太陽光（太陽電池）発電や風力発電など変動電源の再生可能エネルギーを，安定的に既存電力網に組み込んで利用するために構築するエネルギーのバッファーストレージのシステムにおける，エネルギー還元を速やかに行うための高効率な水素燃料電池を構成する水素イオン伝導体（固体電解質の材料）と正極の酸素還元反応触媒の開発を目指すものです。

水素イオン伝導体に関しては，効率を向上させる高速な水素イオン伝導を達成するため，これまでにない遊離した水素イオンを含有する物質として金属錯体固体酸が使えないか吟味します。また，電池の電極反応においては正極での酸素還元反応が律速となっていますので，その反応を触媒する物質が必要です。その触媒として，生体内で酸素還元反応を触媒する酵素として機能している二核金属錯体に倣って新規に二核化配位子を設計合成し，新しい金属錯体触媒分子をつくりだすことを目指します。

キーワード (研究内容をよく表しているものを3項目以内で記入。)

[水素燃料電池] [酸素還元反応触媒] [水素イオン伝導体]

研究【経過・成果】の概要 (図・グラフ等は使用しないこと。)

1. 水素イオン伝導体の開発

水素燃料電池の固体電解質として用いられる水素イオン伝導体の高伝導化は、電池性能の向上に大きく寄与する点で重要な課題の一つである。本研究課題では、これまで水素イオン伝導体の研究対象になっていなかった、固体中で水素イオンが孤立遊離した構造をとり高いモビリティが期待できる鉄錯体を取り上げ、未知である水素イオン伝導性を明らかにするとともに、孤立遊離した水素イオンを含有し得る固体構造(結晶構造)としての特徴の解明を行った。

(1) 鉄錯体の合成

着想のもととなった橙色を呈する鉄錯体の合成ルートを2ルート確立し、安定的に試料を得る体制を整えた。

(2) イオン伝導度の測定

合成した橙色鉄錯体粉末試料を錠剤成形し、220~320 K の温度範囲で交流インピーダンス測定(印加電圧: 1 V, 周波数 1 Hz~1 MHz)を行った。伝導度に周波数依存性があり、ナイキスト・プロットと呼ばれるプロットの特徴から電気伝導が電子による伝導ではなくイオンによる伝導であることを明らかにすることができた。

一方で、これに伴い、イオン伝導度を得るのに必要な交流インピーダンス測定が、研究室でこれまで実施していなかった実験測定手法であったため、測定試料のセットアップから始め順々に手順を確立しながら実際のデータ測定に到達し、研究室として新しい実験測定技術が確立した。

(3) プロトン伝導性の評価

交流インピーダンス測定により対象物質の橙色鉄錯体がイオン伝導性を有することが明らかになったので、その伝導の担い手であるイオンが水素イオンか否かの知見を得るため、固体中での水素イオンの運動を知ることができる水素核の固体核磁気共鳴法(固体プロトン NMR 法)による測定を温度範囲 294~380 K で、北海道大学大学院理学研究院化学部門武田研究室との共同研究として実施した。測定シグナルの積分強度と温度変化から、オキソニウムイオンの水素原子と水素イオンの運動が確認された。これにより対象物質のイオン伝導性が水素イオン伝導に由来するものであることを明らかにすることができた。

以上、対象物質の水素イオン伝導性を明らかにするという所期の目的は達成できたが、性能という面では伝導度が最高値で $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ と、期待したほどの高伝導性を有するものではないことも同時に明らかになった。

(4) 結晶構造(固体構造)の精査と評価

水素イオン伝導度向上の視点から伝導メカニズムに関する知見を構造的観点から得るため、単結晶 X 線構造解析を実施すべく、まず橙色鉄錯体の単結晶作製を試行錯誤し、再現良く単結晶試料を得る手法を確立した。得られた橙色単結晶を用いて X 線結晶構造解析を行った。X 線を線源とした回折法では遊離孤立した水素イオンを直接的に見ることができないが、結晶学的に得られた対象物質・橙色鉄錯体結晶の組成は、想定される鉄原子の原子価からすると、遊離した水素イオンを含むと推定できる妥当な組成・構造をとっていることを明らかにすることができた。さらに、超伝導量子干渉計を用いた磁化率測定ならびにメスバウアー測定(東京大学大学院総合文化研究科小島研究室との共同研究)により、橙色鉄錯体の鉄の原子価が想定していた通り 2 価であることを実験的に確かめることも行った。伝導度が期待ほど高くないことへの構造面での評価は、推定される水素イオンの結晶中の配置(居場所)をみると、伝導パスをつかさどるほどには連続的ではないことがあげられる。

(5) 類似鉄錯体の開発

より高い水素イオン伝導性を発現する物質開発に当たり、物質的展開を図るための合成的試行錯誤を行った。基本的には橙色鉄錯体の化学構造の特徴を参考に、嵩高い対イオンをいくつか組み合わせて塩を合成した。この物質的展開や伝導性、構造的評価は 2016 年度に継続させる。

一方、その物質的展開の中、湿度に依存して、遊離した水素イオンを含む状態と含まない状態間で相互に変換する物質を新規に合成することができた。これは本研究課題の先にある環境応答型のスイッチング性のある水素イオン伝導体開発の糸口として価値がある物質的発見と評価できるものである。

研究【経過・成果】の概要 つづき

2. 酸素還元反応触媒の開発

酸素は四電子還元されると水が、二電子還元されると過酸化水素が生成するが、四電子還元か二電子還元かの反応選択性を制御することは、燃料電池デバイスの構築には極めて重要であるとの視点のもと、燃料電池のカソード反応である酸素還元反応を触媒する二核コバルト錯体の構造と反応性の相関を明らかにするとともに、反応機構の解明を行った。

(1) 二核コバルト錯体の新規合成

燃料電池のカソード反応である酸素還元反応を触媒する二核コバルト錯体の候補として、アントラセン、キサンテン、アントラキノンをそれぞれ架橋部位とする二核コバルト錯体を新規に合成した。

(2) 触媒活性の評価と比較

新規に合成したアントラセン架橋、キサンテン架橋、アントラキノンを架橋の各二核コバルト錯体について、酸素還元反応に対する触媒活性について比較検討を行った。

- ①アントラセン架橋二核コバルト錯体を触媒として用いた場合：80%の割合で四電子過程の還元反応が進行し、主生成物は水であった。
- ②キサンテン架橋二核コバルト錯体を触媒として用いた場合：99%という高い選択性で四電子還元反応のみが進行することが分かった。
- ③アントラキノンを架橋二核コバルト錯体を触媒として用いた場合：選択性が逆転した。99%の割合で二電子還元反応が進行し、ほぼ過酸化水素のみが生成することが分かった。

アントラセン、キサンテン、アントラキノンを各架橋錯体における構造の違いは極わずかであり、2つのコバルト金属原子間距離は0.4 Å程度異なるだけである。そのようなわずかな違いにより、大きな反応性の違いが見られるという大変興味深い知見を得ることができた。

触媒、還元剤、酸素、プロトンの各濃度と反応速度の関係性を検討することにより、酸素還元反応の律速段階が、錯体触媒に対するプロトン化であることを明らかにすることができた。これまでに報告されている酸素還元を触媒する錯体では、酸素分子が触媒へ結合する段階が律速段階であった。酸素分子と触媒の結合が律速段階とならなかった本結果は、この研究で開発した二核コバルト錯体の高い酸素親和性を示すものであり、燃料電池の触媒としての有用性を示している。これらの研究結果は現在論文作成中である。また、関連するコバルト錯体による酸素発生反応(酸素還元反応の逆反応)に関する論文を *Inorganic Chemistry* 誌に発表した(様式3研究発表①-3)。

(3) 過酸化水素生成反応としての評価

過酸化水素は工業的に付加価値が高い物質であり、特に近年では水素に代わる燃料電池のエネルギー源としても期待されている。現在、過酸化水素は水素と酸素からアントラキノンを法で合成されるが、今回のような温和な条件下で酸素と還元剤から過酸化水素が生成されたことは、将来的には光化学反応により過酸化水素を生成させる得ることを示唆している。

(4) 酸素還元能を有する白金錯体の開発

酸素還元能を有する白金錯体に関しても研究を行った。白金の微粒子は市販の燃料電池にも用いられているが、白金錯体が酸素還元に対する触媒活性を示した例はない。白金微粒子では酸素還元反応は微粒子の表面でのみ反応が進行するため、微粒子内部の白金原子は直接反応に関与しないことがわかっている。一方、錯体分子が触媒反応を行うことができれば、用いた白金原子を余すことなく利用することが出来るため白金の使用量を飛躍的に減少させることが可能となる。しかし、一般的に白金錯体は酸化還元不活性である。白金錯体に触媒能を付与するためには酸化還元活性な錯体を構築する必要がある。本研究において、環状配位子であるトリアザシクロノナン(tacn)を白金錯体に導入することにより、酸化還元活性な錯体の構築に成功し Pt(II)/Pt(IV)の可逆的な二電子酸化還元反応が可能になることを見出した。この反応の酸化還元電位は溶液中に共存する陰イオンの濃度により制御することが可能であるということが大きな特徴である。これらの成果は *The Bulletin of the Chemical Society of Japan* 誌に発表し、Selected paper に選出された(様式3研究発表①-4)。さらに、この機構を利用することにより酸素還元反応に対する触媒活性が発現することを明らかにした。2016年度に触媒の高活性化を目指して研究を継続する。

研究発表 (研究によって得られた研究経過・成果を発表した①～④について、該当するものを記入してください。該当するものが多い場合は主要なものを抜粋してください。)

- ①雑誌論文 (著者名、論文標題、雑誌名、巻号、発行年、ページ)
- ②図書 (著者名、出版社、書名、発行年、総ページ数)
- ③シンポジウム・公開講演会等の開催 (会名、開催日、開催場所)
- ④その他 (学会発表、研究報告書の印刷等)

① 雑誌論文

1. Nobuyuki Matsushita and Ayako TAIRA, "A one-dimensional chloride-bridged Pt^{II}/Pt^{IV} mixed-valence complex with a 4-[(4-hydroxyphenyl)diazenyl]benzenesulfonate counter-ion" *Acta Crystallographica, Sect. C*, **C71**, (2015), 1033-1036.
2. Nobuyuki Matsushita, "Redetermination of the crystal structure of *catena*-poly[[[bis(ethylenediamine)platinum(II)]- μ -iodido-[bis(ethylenediamine)platinum(IV)]- μ -iodido] tetrakis(octane-1-sulfonate) dihydrate]" *Acta Crystallographica, Sect. E*, **E71**, (2015), 1155-1158.
3. Tomoya Ishizuka, Atsuko Watanabe, Hiroaki Kotani, Dachao Hong, Kenta Satonaka, Tohru Wada, Yohihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Kazuaki Ohara, Kentaro Yamaguchi, Satoshi Kato, Shunichi Fukuzumi, Takahiro Kojima, "Homogeneous Photocatalytic Water Oxidation with a Dinuclear CoIII-Pyridylmethylamine Complex" *Inorganic Chemistry*, **55**, (2016), 1154-1164.
4. Tohru Wada, Koki Enami, Ryohei Kojima, Tomoki Okada, Yuki Ishikawa, Yuji Miyazato, Ernst Horn, Yuji Mochizuki, "Reversible structural changes accompanying the two-electron redox reaction of $Pt(tacn)$ ($tacn$ = 1,4,7-triazacyclononane) complexes" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 1230-1237 (2015).

② 図書: なし

③ シンポジウム・公開講演会等の開催: なし

④ その他

「国際会議」発表

1. Rikako TANAKA, Nobuyuki MTSUSHITA, "Acid-induced vapochromism on a charge-transfer salt composed of an organic acceptor and an iron(II)complex" 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2015
2. Akane KATO, Waka UENOHARA, Nobuyuki MTSUSHITA, "Humidity-dependence of luminescent property on a charge-transfer salt composed of tetracyanidoplatinate(II) and an organic acceptor cation" 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2015
3. Haruki Tokinobu, Yuji Miyazato, Tohru Wada, "Synthesis and characterization of a pyrophosphate-bridged dinuclear ruthenium complex with 1,4,7-triethyl-1,4,7-triazacyclononane" 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2015
4. Yuji Miyazato, Tohru Wada, "Construction of new water oxidation catalyst with a pyrophosphate-bridged $Ru_2(III, IV)$ framework", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2015
5. Misato Wada, Yuji Miyazato, Tohru Wada, "Four-electron reduction of dioxygen catalyzed by dinuclear cobalt complex", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, 2015

「国内学会」発表: 17 件