

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）
2016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) 2017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	2,990,584	円		5,990,191 円
(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塩の開発、結晶構造の解析と評価、水素イオン伝導度の測定と評価を行った。

(1) 孤立遊離した水素イオン含有鉄錯塩の合成戦略の確立

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、系統的に物質的展開を図り結晶構造と物性の相関を見る必要があるため、試行錯誤によらず、多くの孤立遊離した水素イオンを含有する鉄錯塩を合成する手法の確立を図った。具体的には、嵩高い高電荷の鉄錯陰イオンと電荷数の異なる嵩高い対陽イオンを組み合わせた塩の合成を数多く手がけた。その結果、孤立遊離した水素イオンを含有する鉄錯塩を数多く合成することができた。本合成戦略が有効であること示すことができた。

また、合成した塩のなかに、湿度に依存して水分子の出入りが起こり、遊離した水素イオンを含む状態と含まない状態（オキシニウムイオンの状態）間で相互に変換する物質もいくつか見出した。これは本研究課題の先にある環境応答型のある水素イオン伝導体群の候補物質として評価できる。

(2) 結晶構造の解析と結晶中の孤立水素イオンの評価

水素イオン伝導度向上の視点から、伝導メカニズムを構造的観点で考察するため、結晶構造を解析して、構造評価を行った。

2015年度はプロトタイプとなった橙色鉄錯塩の単結晶作製、単結晶 X 線構造解析に成功したが、本年度新規に合成した鉄錯塩に関しても、いくつかの塩の単結晶作製に成功し、単結晶 X 線構造解析を行うことができた。いずれもプロトタイプと同様の組成構成であることが構造的に明らかとなった。X 線源の回折（構造解析）法では、孤立した水素イオンを直接的に見ることができないことから、鉄原子の原子価を決定する必要がある。今年度もそのため、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を共同研究先（東京大学）と実施し、鉄の原子価が 2 価であることを確認し、孤立した水素イオンを含む組成であることをいずれも確定させることができた。

さらに、今年度、粉末中性子構造解析を J-PARC において実施することができた。X 線と異なり中性子線の構造解析では原理的に水素イオンを見ることが可能なため、本研究計画の当初は中性子構造解析を予定していたが、J-PARC の事故により一時期運用が停止したため断念していた。再開後、幸運にも、装置の運用チームとの共同研究として実施ができた。まだ確定には至っていないが、解析はほぼ最終段階で、孤立した水素イオンを確認するに至っている。これまで状況証拠的に孤立水素イオンの存在を示していたが、これにより直接的にその存在を示すことができた。

(3) イオン伝導度の測定と評価

前年度初めて実施し会得した交流インピーダンス測定を本年度も実施した。合成した鉄錯塩の粉末試料の成形錠剤について、温度範囲：220～320 K、印加電圧：1 V、周波数：1 Hz～1 MHz で実施した。伝導度に周波数依存性があり、ナイキスト・プロット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。

以上示した通り、孤立した水素イオンを含む物質を数多く合成することができ、有効な合成の知見も得ることができた。加えて、J-PARC での粉末中性子構造解析により、直接的に孤立水素イオンの存在を明らかにすることもできた。本年度は物質展開、構造評価の面で大きく進展したが、物性評価まで十分手が回ったとは言えない。多くの新規

研究【経過・成果】の概要 つづき

物質を得ることができたので、今後、物性評価を実施し、構造（化学的構成）と物性の相関関係について、引き続き解明していく必要がある。孤立水素イオン含有物質群を創製できた点においては大きな成果を得たと判断している。一部、論文として成果を公表した。他についても現在、論文を執筆中である。

2. 酸素還元反応触媒の開発

非白金系の金属錯体を用いた酸素還元触媒の開発を目指して研究を推進した。前年度の研究成果を踏まえ、2016年度は二核コバルト錯体の構造と酸素還元反応に対する触媒活性に関連性の解明、および燃料電池への展開を指向した修飾電極の開発を行った。

(1) 二核コバルト錯体触媒の構造と反応性の関連性

剛直な構造を有する種々の架橋配位子を用いた二核コバルト錯体を合成し、架橋部位の構造が酸素還元反応に及ぼす影響について検討した。有機溶媒中でフェロセンを還元剤とした酸素の還元反応では、架橋部位にアントラセンを用いた錯体は15%ほどの過酸化水素を発生したのに対して、キサンテン及びアントラキノンをを用いた錯体では過酸化水素の生成は2%程度まで低下し、98%以上の選択性で四電子還元のみを触媒することが明らかになった。酸素を二電子還元によって生成する過酸化水素は燃料電池の素子を腐食するばかりでなく起電力の低下の原因なる。一方、酸素の四電子還元では生成物は水のみであり、平衡電極電位もより負側であることから高い起電力を生み出すことができる。したがって、酸素の四電子還元に対して高い選択性を示したことは、燃料電池用触媒として非常に重要である。

(2) 修飾電極の開発

陽イオン交換樹脂であるナフィオンのメタノール溶液にカーボンナノチューブとともに錯体触媒を溶解し、これを炭素電極上に塗布することにより修飾電極を作成した。非常に簡便な方法で炭素材料に触媒を担持することが可能になり、ごく少量の触媒で効果的な酸素還元が可能となった。回転リング-ディスク電極(RRDE)を用いたリニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定の結果から、水中ではいずれの錯体触媒も100%の選択性で酸素の四電子還元のみを進行し、過酸化水素の生成は完全に抑制された。有機溶媒中では15%程度の過酸化水素の生成が確認されたアントラセン架橋錯体でも、水中では四電子還元のみを選択的に触媒した。これらの有機溶媒中と水中での反応性の違いは、錯体触媒へのプロトン化の速度に起因していると考えられる。プロトンの伝達速度が著しく速い水中では、錯体触媒から過酸化水素が遊離する前にプロトン化が進行し、プロトンに共役した電子移動(Proton-coupled electron transfer, PCET)反応により高速で四電子還元が進行する。これは、すでに15年度中に明らかにした有機溶媒中での反応機構において、錯体触媒のプロトン化が律速段階であることと一致している。

以上の結果から、本触媒系ではプロトンの伝達速度が重要であることが明らかとなり、本研究のもう一方の柱である金属固体酸と組み合わせることにより、高機能な触媒系の構築が期待出来る。現在、これまでの成果をまとめた論文を作成中であり、さらに耐久性の向上を目指した改良を行っている。また、類似の構造を有する異なるルテニウム錯体も合成し、その反応性について明らかにした。

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. Tohru Wada, Shunsuke Nishimura, Taro Mochizuki, Tomohiro Ando, Yuji Miyazato, "Mechanism of Water Oxidation Catalyzed by a Dinuclear Ruthenium Complex Bridged by Anthraquinone" *Catalysts*, (2017), 7, 56.
2. Rikako Tanaka and Nobuyuki Matsushita, "Crystal structure of bis(1-ethylpyridinium) dioxonium hexacyanidoferrate(II)" *Acta Crystallographica, Sect. E*, (2017), E73, 219-222.
3. Yosuke Konno and Nobuyuki Matsushita, "Dichlorido(o-phenylenediamine)palladium(II)" *IUCrData*, (2017), 2, x170144.
4. Nobuyuki Matsushita, Wataru Noguchi and Rikako Tanaka, "Potassium tetracyanidoaurate(III) monohydrate: a redetermination" *IUCrData*, (2017), 2, x170382.
5. Yuji Miyazato, Tohru Wada, Masaaki Ohba, Nobuyuki Matsushita, "Synthesis and Characterization of an Ru₂(III,IV) Complex Containing Pyrophosphate Bridge" *Chem. Lett.*, (2016), 14, 1388-1390.
6. Tohru Wada, Takahide Hiraide, Yuji Miyazato, "Water Oxidation Catalyzed by a Ruthenium Complex with an Ru-C bond" *Chem. Select*, (2016), 1, 3045-3048.
7. Yuji Miyazato, Eiji Asato, Masaaki Ohba, Tohru Wada, "Synthesis and Characterization of a Di-μ-oxalato Tetracopper(II) Complex with Tetranucleating Macrocyclic Ligand" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (2016), 89, 430-436.

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

Tohru Wada, Shunsuke Nishimura, Yuji Miyazato "Mechanism of Water Oxidation Catalyzed by a Dinuclear Ruthenium Complex Bridged by Anthraquinone" 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2017), March 2-5, 2017, Ristumeikan University, Kyoto, Japan.

「国内学会」発表

1. 田中李叶子, 小中尚, 佐々木明登, 岡澤厚, 小島憲道, 松下信之, 「ビピリジン骨格を有する有機アクセプター分子と鉄錯体電子ドナーからなるベイポクロミック電荷移動塩における構造未知相の粉末 X 線構造解析」日本結晶学会平成 28 年度年会, 茨城県立県民文化センター, 2016 年 11 月 17~18 日
2. 田中李叶子, 岡澤厚, 小島憲道, 松下信之 「ビピリジン骨格を有する有機アクセプターと鉄錯体ドナーからなる電荷移動塩における固相合成相の結晶構造」第 25 回有機結晶シンポジウム, 京都大学, 2016 年 9 月 18~19 日
3. 田中李叶子, 小中尚, 佐々木明登, 岡澤厚, 小島憲道, 松下信之 「ベイポクロミック鉄錯体電荷移動塩の粉末 X 線構造解析による結晶構造解明」錯体化学会第 66 回討論会, 福岡大学, 9 月 10~12 日 2016 年
4. 和田亨, 宮里裕二, "Influence of Bridging Ligands on Oxygen Reduction Catalyzed by Dinuclear Cobalt Complexes" 錯体化学会第 66 回討論会, 福岡大学, 2016 年 9 月 10~12 日
5. 三島かなえ, 和田亨, 「ビス(ターピリジル)アントラセンを有する非対称二核ルテニウム錯体の合成」錯体化学会第 66 回討論会, 福岡大学, 2016 年 9 月 10~12 日
6. 安藤智宏, 和田亨, 「トリゾール骨格を含む配位子を有するルテニウム錯体のプロトン共役酸化還元反応」錯体化学会第 66 回討論会, 福岡大学, 2016 年 9 月 10~12 日