

令和元年6月24日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17951

研究課題名(和文) 低環境負荷な水素発生を目指した金属錯体/ポリシルセスキオキサンハイブリッドの開発

研究課題名(英文) Development of metal complex/polysilsesquioxane hybrid for eco-friendly hydrogen generation

研究代表者

塚田 学 (Tsukada, Satoru)

広島大学・工学研究科・共同研究講座助教

研究者番号：60632578

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、低環境負荷な水素発生方法の開発を目指し、酵素ヒドロゲナーゼの活性部位のモデル錯体の合成とこの錯体を担持したコンポジット電極による水素発生について検討した。モデル錯体として鉄-ルテニウム3核錯体の合成に成功した。この錯体には2種類の異性体が存在することを明らかにし、電気化学的物性についても解析を行った。また、モデル錯体/ナフィオン-ポリシロキサンコンポジット電極を作成し、この電極を用いて電気化学的還元により、酢酸存在下で水素を発生させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成などの工業的用途に加え、燃料電池の原料やロケット燃料として、水素はクリーンな次世代エネルギーである。現在の水素生成は化石燃料に大きく依存し、環境負荷が高いため、低環境負荷な水素発生方法の開発が求められている。本研究では、自然界で水素を生成している酵素ヒドロゲナーゼの活性部位を模倣した金属錯体の合成、およびこの錯体を担持した電極を用いることで、電気化学的還元により酢酸存在下で水素を発生させることに成功した。温和な条件で水素を発生できる本手法は、次世代の水素発生方法の一つになる可能性を秘めている。

研究成果の概要(英文)：Development of an eco-friendly hydrogen generation method is desired. In this study, iron-ruthenium trinuclear complex as a model complex of the active site of hydrogenase was successfully synthesized. Crystal structures and electrochemical properties were investigated. Model complex/Nafion-polysiloxane composite electrode was also prepared. This electrode was used to generate hydrogen in the presence of acetic acid by electrochemical reduction.

研究分野：錯体化学、有機-無機ハイブリッド材料

キーワード：水素 ヒドロゲナーゼ モデル錯体 多核錯体 ポリシルセスキオキサン 有機無機ハイブリッド プロトン伝導膜

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成などの工業的用途に加え、燃料電池の原料やロケット燃料として、水素はクリーンな次世代エネルギーであり、その重要性が高まっている。2014年には「水素・燃料電池戦略ロードマップ」が経済産業省から発表されるなど、国の政策として水素社会の実現を目指している。しかし、現在の水素生産は化石燃料に大きく依存しており、また精製プロセスも必要のため、環境負荷が高い。より低環境付加な水素生産法の開発が必要である。

自然界でプロトンと電子から水素を生産している酵素ヒドロゲナーゼの活性部位に関する研究は、反応機構に関する基礎科学的な観点のみならず、クリーンな水素発生反応として興味深いため、活発に行われている。ヒドロゲナーゼの活性部位のモデル錯体を用いて、自然界を模倣したクリーンな水素発生を人工的に行う試みが研究されているが、錯体の安定性や触媒の性能、またコストなどの面からその多くが基礎研究に留まっており、さらなる基礎研究の発展と応用利用への研究が急務である。

申請者は最近、ルテニウムベンゼンジチオラート錯体 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ (1) から鉄-ルテニウム3核ベンゼンジチオラート錯体 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-CO})\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO})_4]$ (2) の合成に成功し、予備的な検討結果として酢酸存在下で電気化学的還元によりこの錯体が水素発生の触媒として働くことを見出した。2はヒドロゲナーゼ活性部位の新たなモデル錯体としての可能性を秘めているが、合成の再現性が低く、詳細な物性解明には至っていない。

また、申請者は固体高分子形燃料電池の電解質膜(プロトン伝導膜)としてスルホン酸基を有するポリシルセスキオキサン(PSQ)の合成とその自立膜をプロトン伝導膜として用いた燃料電池の開発にも成功している(S. Tsukada et al. *Polym. J.*, 2014, 47, 287.)

2. 研究の目的

申請者がこれまで行ってきた上記2つの研究を組み合わせ、プロトン伝導性ポリシルセスキオキサン内に水素発生の触媒となる3核錯体が均一に分散した錯体/ポリシルセスキオキサンハイブリッド膜を電極上に固定できれば、Fig. 1に示した水素発生メカニズムにより低環境負荷で高効率な新たな水素発生が可能になると考えた。本申請課題では3核錯体の合成法の確立と物性の解明、モデル錯体/プロトン伝導性ポリシルセスキオキサンハイブリッド電極の開発および水素発生反応の検討を行う。

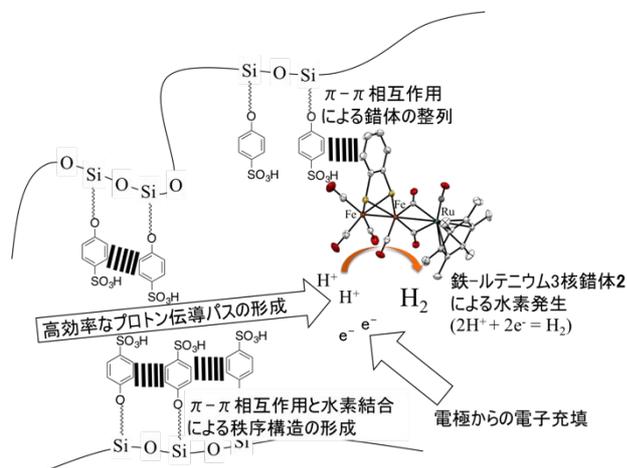


Fig 1. Proposed hydrogen generation mechanism of Fe-Ru complex/proton-conducting polysilsesquioxane hybrid film on an electrode.

3. 研究の方法

平成28年度に鉄-ルテニウム3核ベンゼンジチオラート錯体の合成法を確立し、単結晶X線構造解析や電気化学測定を用いて基礎物性測定を行う。また、平成29年度および30年度は、まず金属錯体/ポリシルセスキオキサンハイブリッドゾルの調製を行う。この調製したポリマーゾルをグラッシーカーボン電極にコーティング膜として担持し、水素発生反応について検討を行う。

4. 研究成果

(1) 鉄-ルテニウム3核ベンゼンジチオラート錯体の合成と物性の解明

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ (1)、 Me_3NO をトルエン中で攪拌する際、 Me_3NO の量および反応時間を最適化することで、再現性良く目的とする3核錯体2を収率13%で合成することに成功した。また、副生成物としてカルボニル錯体 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ (3)が収率35%で生成していた。これらの錯体は単結晶X線構造解析により構造を明らかにした。2は結晶作成条件により2つの異性体が存在した(Fig. 2)。ジクロロメタン/ヘキサンの混合溶媒から-30度で再結晶した場合、Fe-Fe-Ruの角度が152度の2が、室温で再結晶した場合にはFe-Fe-Ruの角度が112度の2'が得られた。2'の結晶を溶媒に溶かし室温で再結晶すると2が得られたことから、溶液中では2が安定な構造として存在していると考えられる。また、2

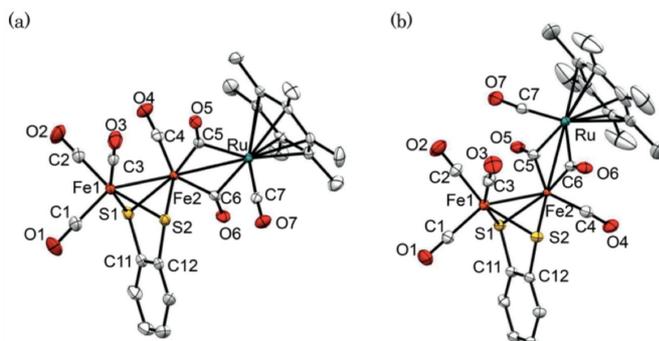


Fig 2. ORTEP drawing of (a) 2 and (b) 2' with thermal ellipsoids shown at 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

の結晶を室温で静置すると2'に変化した。2'の結晶は低温下で静置しても2には変化しなかった (Fig. 3)。次に、2のプロトン還元触媒としての性質を明らかにするためサイクリックボルタンメトリー測定を行った。酢酸存在下での2のアセトニトリル溶液中でのサイクリックボルタモグラムを Fig. 4 に示す。-2.1 V 付近にプロトンの還元起因する触媒電流が観測されたことから、2 は電気化学的還元雰囲気下でプロトンを還元できることがわかった。また、反応終了後には2の分解が見られた。以上の結果から、2 はヒドロゲナーゼ活性部位の新しいモデル錯体であると言える。

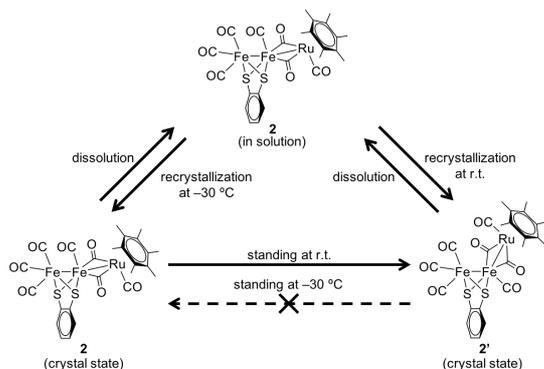


Fig 3. The isomerization between 2 and 2'.

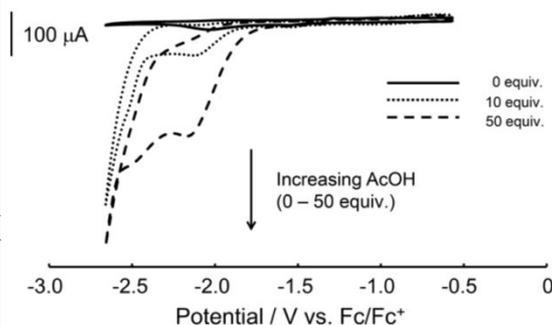


Fig 4. CVs of 2 (0.5 mM) in 0.1 M TBAP in CH_3CN under argon at a scan rate of $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ with increments of AcOH (0, 10, 50 equiv.) per amount of molar 2 (vs. Fc/Fc^+).

(2) モデル錯体/プロトン伝導性ポリシルセスキオキサンハイブリッド電極の開発および水素発生反応の検討

モデル錯体/プロトン伝導性ポリシルセスキオキサンハイブリッドの作成に先立ち、ヒドロゲナーゼ活性部位の代表的なモデル錯体の1つである鉄2核ジチオレン錯体 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ (4) とポリシロキサンを用いて条件検討およびその物性について調査した。なお、ポリシロキサンのみではプロトン伝導性がないため、ナフィオンを混合した系で行うことにした。ナフィオン (950 mg) とオルトケイ酸テトラエチル (50 mg) の混合物を室温で加水分解重縮合することで、ナフィオン/ポリシロキサンゾルを調製した。

このゾルに4を2.1 mg 溶かし、グラッシーカーボン電極を含浸後、150 度で1時間乾燥することでコンポジット電極を作成した。コンポジット電極を用いてアセトニトリル中酢酸存在下、サイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、モデル錯体を溶液に溶かし、電極に担持していない分散系に比べて、大きな触媒電流が観測されたことから、固定系のほうがプロトン還元に優位であることが分かった (Fig. 5)。また、ポリシロキサンを含まないナフィオン/4 コンポジット電極では、測定するにつれて性能が低下した。

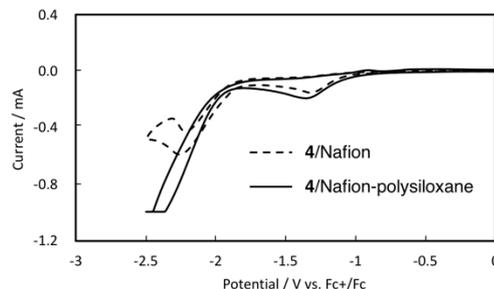


Fig 5. CVs of 4 (0.5 mM)/Nafion or 4/Nafion-polysiloxane supported glassy carbon electrode in 0.1 M TBAP in CH_3CN under argon at a scan rate of $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ with increments of AcOH (0, 10, 50 equiv.) per amount of molar 4 (vs. Fc/Fc^+).

紫外可視吸収スペクトルにより電解液の時間変化を追ったところ、時間が経つにつれて4が溶出していることが分かった (Fig. 6)。一方で、ポリシロキサンを混合したコンポジット電極では、4の溶出が抑えられており、ポリシロキサンを混合してないコンポジット電極に比べ性能を長時間維持した (Fig. 7)。これらの結果より、ポリシロキサンの混合が電極の性能を維持する上で重要であることを見出した。

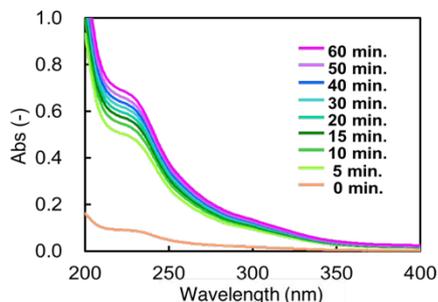


Fig 6. UV-Vis spectra change of electrolyte after cyclic voltammetry measurements using 4/Nafion supported glassy carbon electrode.

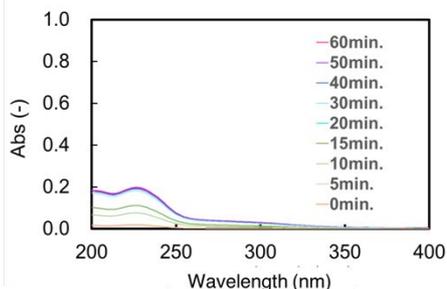


Fig 7. UV-Vis spectra change of electrolyte after cyclic voltammetry measurements using 4/Nafion-polysiloxane supported glassy carbon electrode.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計11件)

- (1) “Preparation of Ruthenium Dithiolene Complex/Polysiloxane Films and Their Responses to CO Gas”, Satoru Tsukada, Takuya Sagawa, Kazuki Yamamoto, Takahiro Gunji, *Molecules*, **23**, 845 (2018). DOI: 10.3390/molecules23040845 査読あり
- (2) “Synthesis and reactivity of hydride-bridged ruthenium dithiolene complexes”, Takuya Sagawa, Satoru Tsukada, Kazuki Yamamoto, Takahiro Gunji, *Polyhedron*, **139**, 196-200 (2018). DOI: 10.1016/j.poly.2017.10.023 査読あり
- (3) “Structure and Electrochemical Properties of a Ruthenium-Diiron Dithiolene Complex”, Takuya Sagawa, Satoru Tsukada, Kazuki Yamamoto, Takahiro Gunji, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3823-3828 (2017). DOI: 10.1002/ejic.201700783 査読あり

〔学会発表〕(計44件)

- (1) 渡辺雄、塚田学、山本一樹、郡司天博、プロトン還元能を有する鉄錯体/プロトン伝導体コンポジットフィルムの調製と性質、日本化学会第99春季年会、2019年3月
- (2) 阿部高之、塚田学、山本一樹、郡司天博、鉄-モリブデンジチオレン二核錯体の合成と性質、日本化学会第99春季年会、2019年3月
- (3) Satoru Tsukada, Takuya Sagawa, Takahiro Gunji, Preparation of Ruthenium Dithiolene Complex/Polysiloxane Films and Their Responses to CO Gas, The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018), 2018年12月
- (4) Takayuki Abe, Naoya Abe, Satoru Tsukada, Kazuki Yamamoto, Takahiro Gunji, Synthesis and properties of Fe-Mo dithiolene complexes, 43rd International Conference of Coordination Chemistry, 2018年8月
- (5) Takuya Sagawa, Satoru Tsukada, Kazuki Yamamoto, Takahiro Gunji, Synthesis and reactivity of ruthenium complex containing benzene-dithiolate ligand, 日本化学会第98春季年会, 2018年3月
- (6) 武正翠、塚田学、山本一樹、郡司天博、水素生成を目指した金属錯体/プロトン伝導体ハイブリッドの調製、日本化学会98春季年会、2018年3月
- (7) 阿部高之、塚田学、山本一樹、郡司天博、鉄-モリブデンジチオレン二核錯体の合成と構造、日本化学会98春季年会、2018年3月
- (8) 阿部高之、山本一樹、塚田学、郡司天博、Synthesis and properties of Fe-Mo dithiolene complexes、錯体化学会第67回討論会、2017年9月
- (9) Takuya Sagawa, Satoru Tsukada, Kazuki Yamamoto, Takahiro Gunji, Synthesis and reactivity of ruthenium complex including bridged hybrid, 錯体化学会第67回討論会、2017年9月
- (10) Satoru Tsukada, Takuya Sagawa, Midori Takemasa, Takahiro Gunji, Preparation of metal comoplex-containing polysiloxane or polysilsesquioxane films, 19th International Sol-Gel Conference, 2017年9月
- (11) 塚田学、金属錯体およびクラスターを用いたハイブリッド材料の開発、日本セラミックス協会2017年年回サテライトプログラム、2017年3月
- (12) 佐川拓也、塚田学、郡司天博、架橋ヒドリドを有するルテニウム二核ジチオレン錯体の合成、日本化学会第97春季年会、2017年3月
- (13) Satoru Tsukada, Development of Polymeric Materials with Metalladithiolene complexes as Element Block, the 2nd International Symposium on Polymeric Materials Based On Element-Blocks, 2017年1月
- (14) 塚田学、金属錯体を元素ブロックとした高分子材料の開発、第65回高分子討論会、2016年9月

〔図書〕(計1件)

- (1) Gunji, T.; Tsukada, S. Metalloxane Cage Compounds as an Element-Block. In *New Polymeric Materials Based on Element-Blocks*; Chujo, Y., Eds.; Springer Singapore: Singapore, 2019; pp 199-217. DOI: 10.1007/978-981-13-2889-3. ISBN 978-981-13-2888-6.

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。