

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05260

研究課題名(和文)複合金属錯体結晶を用いた高効率の酸性水電解用電極触媒の創生

研究課題名(英文)Creation of highly efficient electrocatalysts for acidic water electrolysis using complex metal complex crystals

研究代表者

高瀬 聡子(Takase, Satoko)

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：60239275

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)：高効率酸性水電解セル用触媒の開発のために、水分解酵素の活性部位と似た構造で耐酸性が高い金属フタロシアニン錯体の分子結晶中の分子配列制御法の検討と分子配列と触媒特性の関係を検討した。水に溶けない錯体の有機溶液を水溶液に滴下する手法をもとに、溶液組成を検討し、種々の金属複合錯体結晶やアクセプター種と組み合わせた電荷移動錯体結晶を得ることに成功した。これらの触媒特性評価結果より、軌道エネルギーがバンドを形成している密接な分子配列の分子カラムと電気陰性度が大きいアクセプター種を組み合わせた電荷移動錯体は、高い水素生成触媒活性を示すことを明らかにした。CO₂還元反応への水素供給機構としても検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気化学的水分解を生物の中で進める酵素は、マンガンなど安価な金属の錯体を活性点とするが、再生可能エネルギー発電を蓄電するための水電解のようなエネルギー変換デバイスに触媒として利用するには導電性、活性点密度、化学的安定性が低い。これらの課題を解決するために、酵素活性部位に類似し化学的に安定な錯体種の中で自己集積しやすい平面分子の分子結晶を触媒とすることで、活性点密度向上と化学的安定性を改善し、さらに錯体分子結晶内に電気陰性度が高いアクセプターイオンを共存させることで導電性を改善した。得られた触媒が水素生成活性向上を示したことは、錯体触媒設計指針の拡張に寄与する。

研究成果の概要(英文)：To develop a catalyst for acidic water electrolysis cells, we investigated a method for controlling the molecular arrangement in molecular crystals of metal phthalocyanine complexes, which have a structure similar to the active site of water-splitting enzymes and acid resistance, and the relationship between molecular arrangement and catalytic properties. Based on the method of dropping organic solutions of water-insoluble complexes into aqueous solutions, solution compositions were investigated, and various metal complex crystals and charge transfer complex crystals combined with acceptor species were successfully obtained. The results of catalytic characterization of these complexes showed that the charge-transfer complexes combining closely arranged molecular columns with orbital energy bands and acceptor species with high electronegativity exhibit high catalytic activity for hydrogen generation. It was also examined as a hydrogen supply mechanism for the CO₂ reduction reaction.

研究分野：電気化学

キーワード：水電解 電極触媒 導電性錯体結晶

1. 研究開始当初の背景

- (1) 再生可能エネルギー発電による電力の有効利用のための蓄電技術として、高い電力変換効率を示す固体高分子膜水電解セルの工業的実用化が検討され、安価で耐酸性を有する材料を用いた高活性触媒の構築が解決すべき課題である。
- (2) 高瀬らは、高い耐酸性を示す遷移金属錯体結晶中の分子配列を制御する手法として金属錯体の有機系溶液と水溶液を混合する手法を開発しており、それを応用して様々な結晶の作製と触媒特性評価を実施し、酸性水電解に対して触媒活性を示す結晶触媒を見出していた。

2. 研究の目的

- (1) 固体高分子膜型水電解セルの低コスト化に必要な非貴金属触媒開発のために、安価な遷移金属を触媒活性点とする金属錯体結晶触媒中の分子配列制御を目的とした。結晶とすることで化学的安定性の向上と活性点密度の向上が期待され、さらに異種金属の近接配列によって異なる触媒反応点の化学種の相互作用による相乗効果が期待される。
- (2) 錯体分子をドナーとするアクセプター種との電荷移動錯体結晶の構築法を検討し、絶縁体から金属伝導になるような電荷移動の飛躍的な改善が電気化学的触媒反応の電気的抵抗を低下させる効果も検証した。

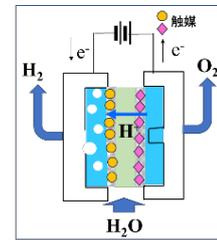


図1 固体高分子膜型水電解セル

3. 研究の方法

- (1) 触媒構築する金属錯体分子として化学的安定な種々の金属フタロシアニン(MPc ; M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)を取り上げ、その市販粉末をトリフルオロ酢酸含有ジクロロメタン溶液に溶解させた。その溶液を貧溶媒である水溶液(NaOH水溶液またはアクセプターの水溶液(KI+I₂、KPF₆、KBF₄等)と混合する界面析出法[1]により、種々のMPc結晶を作製した。得られた各粉末触媒試料の結晶相をX線回折分析によって同定し、電子遷移エネルギーをUV-vis吸収スペクトル測定によって調べた。

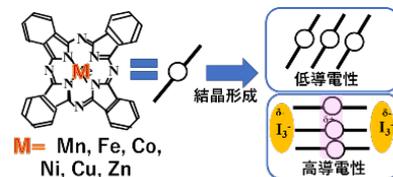


図2 金属フタロシアニン分子とその積層体モデル

- (2) 水電解電極触媒特性評価は、各触媒粉末をグラッシーカーボンディスク電極上に設置し、種々のpHの水溶液中で水電解中の電流と電圧特性の評価を行った。また、H型セルを用いて、生成する水素量をガスクロマトグラフィーで定量した。

4. 研究成果

- (1) XRD分析により界面析出法で得られた粉末の結晶相は中心金属種と析出時に使用する水溶液によって異なることがわかった。NaOH水溶液からは全てα相のMPcが得られ、ヨウ素溶液では、MnPcとFePcはI₂が金属に配位した交互積層体(MPc-I₂)、NiPcとCoPcはMPcとI₃⁻の分離積層体(MPc-I)として得られた。KPF₆とKBF₄の水溶液からは、CoPcでKPF₆とKBF₄で同じパターンが得られ、CoPcIと似ていること、BF₄をI₃⁻と同様にアクセプターとする分離積層体が報告されていることからBF₄およびPF₆で分離積層体が得られたと判断した。一方、FePcでもKPF₆とKBF₄で同じパターンが得られたがCoPcとは異なるパターンであり、結晶構造の同定には至らなかった。また、KPF₆水溶液から得られたMnPc、NiPc、CuPc、ZnPcはそれぞれ異なるXRDパターンであった。UV-Vis分析より、ヨウ素添加系、KPF₆添加系のMnPc、FePc、CoPc系触媒は500nm付近で電荷移動錯体特有の吸収(CT)が見られMPcからアクセプター種への電荷移動が示唆された。しかし、NiPc、CuPc、ZnPc系の場合KPF₆からはCTは見られなかった。CoPc系ではヨウ素溶液、KBF₄およびKPF₆水溶液から得られた系でCTが見られ電荷移動錯体形成を支持し導電性の向上が示唆され、さらに第1遷移の吸収に相当するQ-bandが長波長側に広がっており、第1遷移エネルギーが小さくなっていることがわかった。FePc系ではこのようなQ-bandのシフトは見られなかった。

種々のpHの電解液を用いた水素発生(HER)電流測定より強酸性条件がHERに適していることを確認した。しかし、酸性条件でもα-MPcを触媒とした系のHER電流測定ではいずれも過電圧を小さくする効果は見られなかった。一方、CoPcとFePcの-BF₄および-PF₆系でHER過電圧が小さくなることを見いだした。しかし、他の中心金属のMPcのKPF₆およびKBF₄から得られた系では水素発生過電圧の低下は見られなかった。サイクリックボルタンメトリー(CV)により、触媒の酸化還元電位を調査した結果CoPc系触媒ではPF₆やBF₄のアクセプターと組み合わせると酸化還元電位が卑に移動していることがわかり、UV-visで電子遷移エネルギーの低下が見られたことに一致した。

また、H型セルを用いて一定電位条件での水素生成量をCoPc系とFePc系で比較した。CoPc系ではヨウ素を組み合わせても大きな変化がなかったが、BF₄やPF₆を組み合わせると水素発生量が増加した。中でも検討した触媒の中でCoPc-BF₄触媒で最も多い水素発生量を確認した。この系はHER電流も最も高い値を示した。一方、FePc系では、BF₄やPF₆と組み合わせた系でHER過電圧の低下が見られたにもかかわらず、これらの水素生成量はFePcより少なかった。FePc系ではα-FePc触媒が最も高いHER触媒活性を示した。以上のことからCoPc-BF₄で高いHER触媒活

性が見られたのは、分離積層型の電荷移動錯体形成による導電性の向上と電子遷移エネルギー低下が寄与していると考えられるが、ヨウ素種より大きな効果が発現したのは電荷移動以外の疎水性向上等の効果が考えられる。

<引用文献>

(1) S. Takase, Y. Aoto, Y. Shimizu, *Chem. Lett.* 45(9), (2016) 1066–1068.

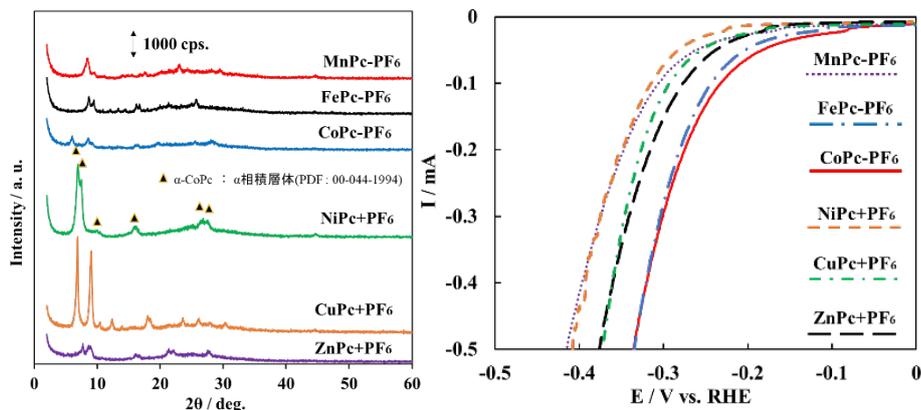


図 3 KPF₆ 水溶液から得られた金属フタロシアニン分子積層体の XRD パターとそれらの水還元電流曲線

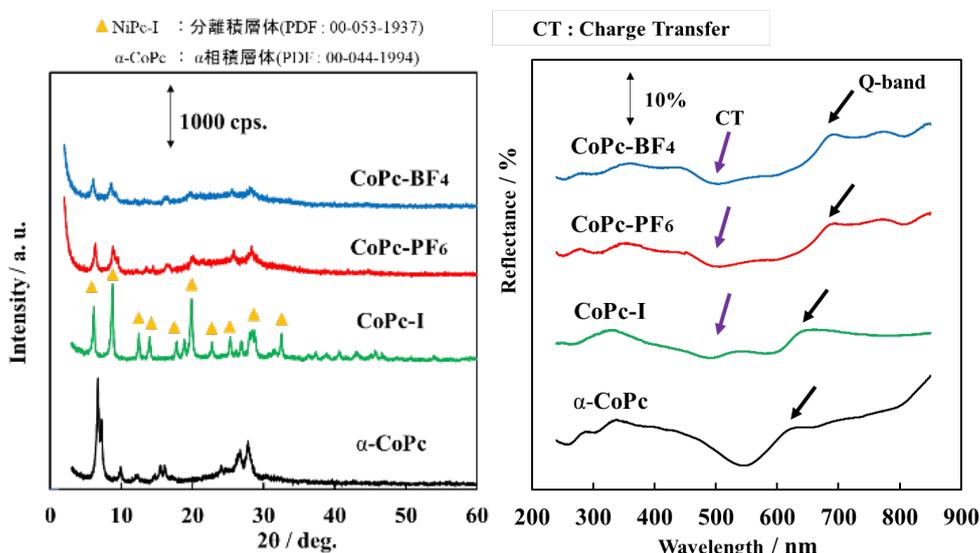


図 4 種々のコバルトフタロシアニン結晶の XRD パターン、UV-vis スペクトル

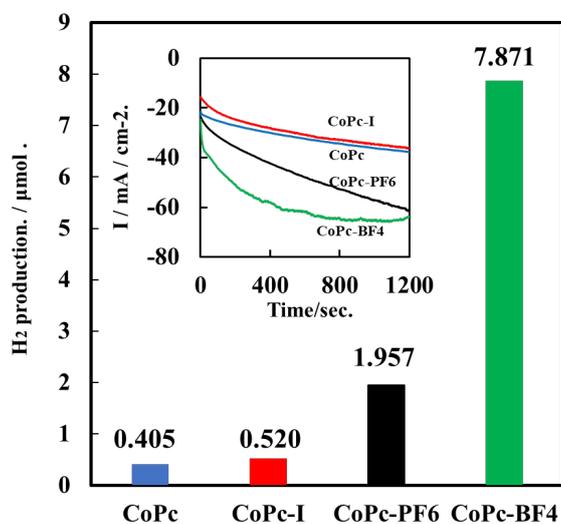


図 5 種々のコバルトフタロシアニン結晶を担持下電極の H 型セルでの水素生成時の電流曲線と水素生成量 (-1200 mV vs SCE, for 20 min.)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 R. Maruyama, S. Takase, Y. Shimizu	4. 巻 53(3)
2. 論文標題 Synergistic effect of phthalocyanine and pyrochlore-type oxide catalysts to enhance activity of electrochemical carbon dioxide reduction	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 upae029
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/chemle/upae029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Y. Tano, M. S. Ahmad, Y. Watase, T. Tsugawa, S. Takase, Y. Inomata, K. Hatakeyama, S. Ida, Q. Armando, Y. Shimizu, T. Kida	4. 巻 7(16)
2. 論文標題 Enhancement of formic acid formation by nitrogen-doped graphene oxide nanosheets decorated with Sn nanoparticles in electrochemical CO ₂ reduction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sustainable Energy and Fuels	6. 最初と最後の頁 3964 - 3971
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d3se00781b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 S. Takase, T. Aritsu, Y. Sakamoto, Y. Sakuno, Y. Shimizu	4. 巻 96(7)
2. 論文標題 Preparation of Highly Conductive Phthalocyaninato-Cobalt Iodide at the Interface between Aqueous KI Solution and Organic Solvent and Catalytic Properties for Electrochemical Reduction of CO ₂	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 649-653
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20230028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 丸山廉・高瀬聡子・清水陽一
2. 発表標題 金属錯体と複合した酸化物触媒を用いた電気化学的炭酸ガス還元
3. 学会等名 2023電気化学秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 加美川裕貴・高瀬聡子・清水陽一
2. 発表標題 高導電性フタロシアニン系触媒の酸素電極特性
3. 学会等名 第64回電池討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 全寅夏・高瀬聡子・清水陽一
2. 発表標題 金属錯体結晶の水分解電極触媒特性
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 全 寅夏、高瀬 聡子、清水 陽一
2. 発表標題 複合金属フタロシアニン系触媒の水分解特性
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------