

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550057

研究課題名(和文)非白金元素による燃料電池触媒の開発

研究課題名(英文)Development of platinum-free catalyst for fuel cells using heteroatoms

研究代表者

野元 昭宏(Nomoto, Akihiro)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：60405347

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池の広範な利用のためには効率的な触媒の開発が欠かせない。酸素還元(ORR)反応に関する触媒は作用環境において安定な白金が主に用いられており、資源面から大きな問題となっている。本研究では白金代替触媒としてバナジウムに着目し、酸素還元反応について燃料成分の酸化特性に基づき、触媒性能を評価した。その結果、合成したバナジウム錯体がアルコールを燃料とする触媒として適用可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：For extensive use of fuel cells, development of efficient catalysts is indispensable. Platinum is an important catalyst in fuel cells because of its high stability and its high catalytic activity for oxygen reduction reaction (ORR). However Pt is rare in the natural resources and thereby expensive, and thus, replacement of platinum catalyst is strongly desired. In this study, vanadium is attracting much attention for ORR catalyst, and catalytic reactivities were investigated by the oxidation of fuel. As results, synthesized vanadium complexes acted as catalyst by using alcohols.

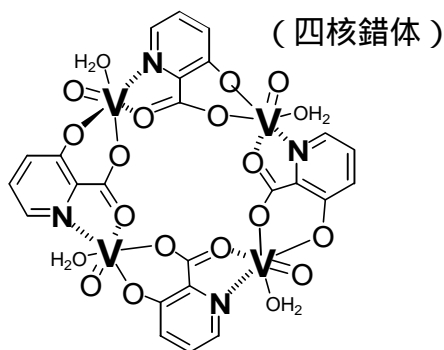
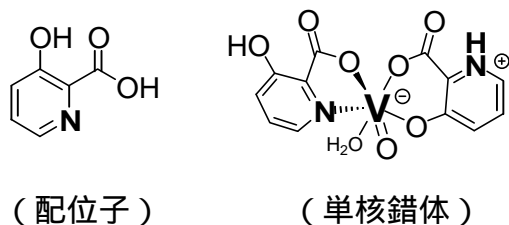
研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機元素化学 燃料電池 非白金元素 バナジウム 錯体触媒

1. 研究開始当初の背景

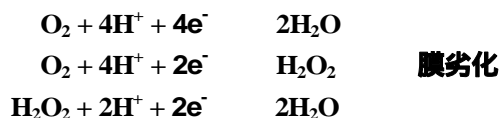
本研究課題は、**基礎有機元素化学の視点**に立ち、酸素還元反応 (ORR) 触媒として、耐酸性、耐熱性に優れた以下のような多核バナジウム錯体触媒を提案する。



本錯体は奈良女子大矢野教授らのグループにより合成され、レドックス特性が調べられているが、反応触媒としての利用には注力されていなかった。

現在、白金、またはその固溶体などを中心に研究がされおり、研究代表者もナノ粒子の作用について研究してきたが (稲葉、野元ら *Electrochimica Acta*, 2006, 52, 1632, 特開 2007-131926 など)、**錯体触媒については、まだ多くの開発の余地が残されている**と考えられる。

PEFC における酸素還元反応では、副成する過酸化水素によって、内部のプロトン透過膜 (Nafion[®]) が著しく劣化することが大きな問題となっている。(稲葉ら *J. Power Source*, 2006, 158, 1222. など)



これは、触媒白金上で酸素が 2 電子還元を受けた後、プロトンと結合してから、酸素-酸素結合を形成しつつ表面から脱離していくためと考えられ、これを防ぐためには、過酸化水素、または OH ラジカル種を保持できるような触媒が必要であると考えられる。従って、触媒としては酸素 1 原子あたり 2 電子をスムーズに受け取ることができる環境を作り出す必要があり、そのために酸素親和性が高く、かつ電子を放出可能なものでなければならない。この相反するような条件を生み出すために、錯体触媒による「酸化的付加-

還元的脱離」の考え方を導入する。**錯体触媒では各反応点における電子放出性、電子求引性を配位子によって比較的容易に制御できることが大きなメリット**である。

もう一つ重要なことは、電子がある程度自由に動くことができなければならないという点である。これには反応点となる金属部位として幅広い価数変化が可能な金属を導入する必要がある。従って、**害が少なく、安価で、耐酸性があり、酸素親和性の高い金属**としてバナジウムの酸化物系が適していると考えられる。

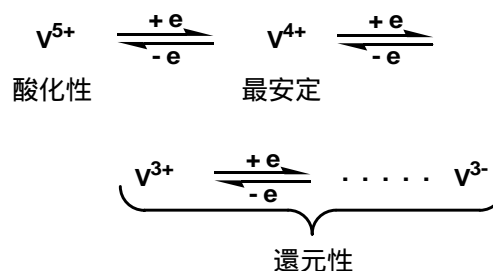
2. 研究の目的

近年のエネルギー問題の改善策として、燃料電池は大きな注目を集めている。多くの研究組織が改良を重ねているが、現実的な実用化までには、まだいくつかの課題が残されている。その一つが触媒として白金が多く使用されている点で、これを改善するためには**代替触媒の開発が不可欠**となっている。本課題では、**元素固有の特質を利用**することで、

- ・白金に代わる安価金属
- ・触媒作用の高効率化による使用量削減
- ・耐久性の向上

について研究開発を推進する。

バナジウムは鉄や銅と同程度のクラーク数を持つ地表存在比の高い元素で、-3 価から +5 価までの幅広い価数を取ることが可能であり、レドックスフロー電池などにも応用されているように、価数間でのエネルギー障壁が高くなく、価数変化を起こしやすい。また、アミン系の電子供与性配位子、カルボニル系の電子求引性配位子のいずれとも錯体形成が可能という特徴がある。これらは ORR 触媒設計において重要な特質と考えられる。



3. 研究の方法

本触媒での酸素還元反応 (ORR) 触媒としての機能評価を回転リングディスク電極を用いて行う。バナジウム-サレン錯体にみられるように、バナジウム錯体はある程度の酸素還元反応活性を示すことが予想されることから、まず、本 4 核錯体触媒を中心にキャストし、触媒能を評価する。

分子構造から、バナジウムに結合するルイス塩基性酸素原子は外に向かって張り出し

ており、このことはプロトンを捕捉する能力を高めると考えられる。そこで、硫酸濃度を下げて触媒特性を評価する。

さらに**効率的な触媒開発のために、配位子の設計合成**を行う。これまでに種々の配位子を合成し、さまざまな金属錯体を新規に合成してきたので、本研究で予想されるほぼ全ての配位子は合成可能と考えられる。**本触媒機能は配位子の電子供与性、電子求引性が大きな要因**となるため、種々の配位子を設計合成し、配位させ、多核錯体を合成する。錯体化学的には、本錯体の中心金属への電子的相互作用が大きいのは、ピリジン環の窒素とフェノキシ酸素であるため、これらの部位に対するオルト、パラ位に置換反応をかけ、電子供与性、電子求引性を制御する。

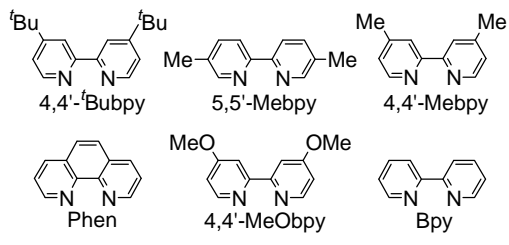
さらに、**大きな撥水特性を示すフッ素化合物の合成**を行う。フッ素官能基の導入や、フッ素化合物の合成はフッ素の持つ独特の電子特性から通常の合成反応をそのまま用いることができず、合成化学においても大きな課題となっているが、研究代表者のグループではフッ素を用いた合成反応も行っており (*Tetrahedron Lett.*, 2005, 46, 7275)、配位子にフルオラス基が導入された錯体を合成する。**元素の特性に基づく合成力量の間われる課題**であるが、合成に成功すれば全く新しい酸素還元反応触媒になる。

4. 研究成果

まず、燃料となるアルコール類の検索および効率的な酸化触媒の開発について検討した。研究代表者らはこれまでに酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction; ORR) の検討として、種々のアルコール酸化反応についてを調べてきた。燃料アルコール類の適正範囲を調べる目的で、大気圧酸素による触媒反応について詳細に調べた。**作動環境を考慮すると、水中において酸素雰囲気下、触媒作用を示すことが必要**であることから、種々のアルコールの反応性を調べた。その結果、水存在下においてフェニル基を有するアルコールでは気体状酸素によって良好に反応が進行し高い触媒回転数が得られたが、メタノールやエタノールなどのアルコールでは反応が進行しなかった (Table 1)。

そこで、反応活性の向上を目的として、新規複核錯体触媒の合成に取り組んだ。ピピリジル配位子を用い、バナジウムとモリブデンまたはタングステンを組み合わせた新しい多核錯体を単離し、得られた錯体の単結晶について X 線構造解析装置および質量分析装置による解析を行い、新触媒の分子構造を明らかにすることに成功した (Figure 1)。いずれの化合物も環状ポリオキソメタレート構造をとっており、異種核のクラスターを形成していた。さらに、このタングステンの複核錯体は、過酸化水素を用いた水中での酸化反応に高い活性を示した (Table 2)。

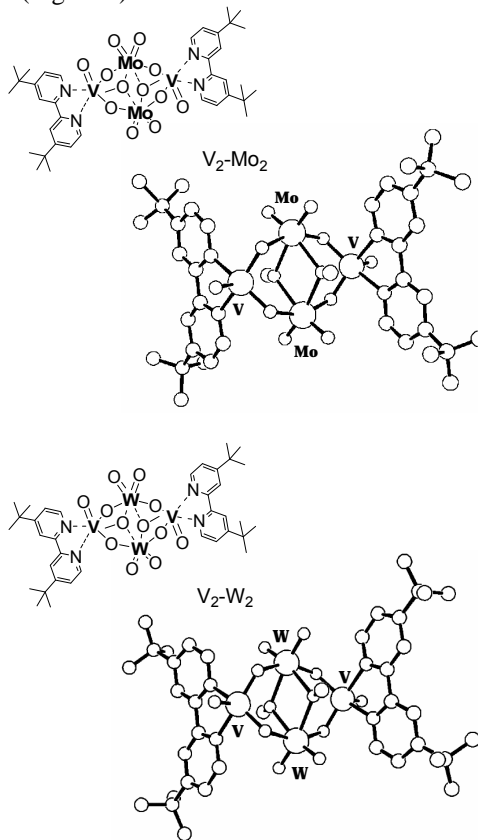
(Table 1)



Reaction scheme: c1ccc(cc1)C(O)c2ccccc2 >> c1ccc(cc1)C(=O)c2ccccc2 using catalyst (5 mol%), ligand (10 mol%), H₂O, O₂ (0.1 MPa), 90 °C, 3 h.

Catalyst	Ligand	Yield of 2a (%)	Recovery of 1a (%)
None	None	ND	>99
VOSO ₄	None	Trace	94
VOSO ₄	H ₂ hpic	Trace	>99
VOSO ₄	4,4'-t-Bubpy	47	40
VOSO ₄	4,4'-t-Bubpy	83	nd
VOSO ₄	5,5'-Me bpy	76	4
VOSO ₄	4,4'-Me bpy	33	56
VOSO ₄	Phen	22	77
VOSO ₄	4,4'-MeObpy	19	76
VOSO ₄	Bpy	17	76

(Figure 1)



また、糖を燃料とする燃料電池への展開を企図し、糖に対する触媒活性についても検討した。用いた原料は糖の発酵処理によって得られる 5-ケト-グルコン酸で、分解生成物と

二酸化炭素としての減量を詳細に調べたところ、酸化分解によって生じるグリコール酸と酒石酸が確認され、大幅な減量が確認された。従って、糖誘導体を原料とする燃料電池への可能性が見出された。

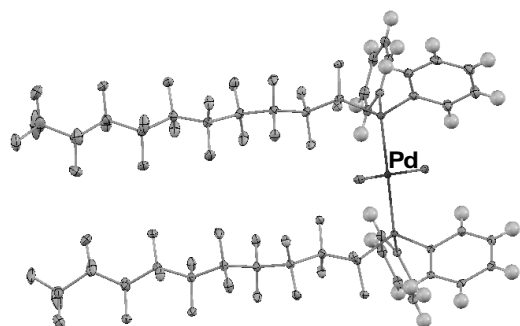
(Table 2)

$\text{R}^1\text{-CH(OH)-R}^2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, 120 }^\circ\text{C}]{\text{cat. V}_2\text{-W}_2\text{ (0.1 mol\%)}\text{H}_2\text{O}_2}$ $\text{R}^1\text{-C(=O)-R}^2$		time	yield (%)	selectivity (%)	TON
R ¹	R ²				
Ph	Me	24 h	63	90	630
	Ph	24 h	25	86	250
4-BrC ₆ H ₄	Me	24 h	33	83	330
4-NO ₂ C ₆ H ₄	Me	24 h	43	83	430
^t Bu-C ₆ H ₄ -OH		90 h	18	55	180

次に、フルオラス配位子の合成反応について検討した。フルオラス置換基を有する錯体は三層界面を形成しやすいことが考えられることから、良好な燃料電池触媒担持配位子となることが期待される。研究代表者らのグループでは種々のヘテロ原子の導入反応を開発しており、その高い電気陰性度や各種溶媒への極端な不溶性から、通常では導入困難なフルオラス（ペルフルオロアルキル）置換基の有機合成化学的導入法について検討した。その結果、ヨウ化フルオラス化合物に対しヘテロ原子-ヘテロ原子単結合を有する化合物を共存させた光照射反応系を用いることで、不飽和結合に対し容易にフルオラス基を導入可能であることが明らかとなった。

フルオラス配位子の錯体形成反応については、錯体を形成しやすいパラジウムとの反応を試みることにした。その結果、パラジウム錯体が生成し、単結晶の取得に成功したことから、X線結晶構造解析により分子構造を明らかにした (Figure 2)。

(Figure 2)



以上のように、本研究では白金に代替可能な燃料電池触媒についてバナジウム錯体触媒を中心に検討を行ったところ、種々のアルコール、糖を空気酸化可能であることが示され、これらを燃料とする触媒として利用可能であることが明らかとなった。さらに、三層

界面を形成しやすいことが考えられるフルオラス導入配位子の合成と錯体形成についても検討し、生成した錯体の分子構造を明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 16 件)

A. Nomoto, Y. Higuchi, Y. Kobiki, A. Ogawa, "Synthesis of Selenium Compounds by Free Radical Addition Based on Visible-Light-Activated Se-Se Bond Cleavage", *Mini-Rev. Med. Chem.*, **13**(6), 178-190 (2013). [査読有]

T. Tamai, A. Nomoto, K. Tsuchii, Y. Minamida, T. Mitamura, M. Sonoda, A. Ogawa, "Highly selective perfluoro-alkylchalcogenation of alkynes by the combination of iodoperfluoroalkanes and organic dichalcogenides upon photo-irradiation", *Tetrahedron*, **68**(51), 10516-10522 (2012). [査読有]

S. Kodama, A. Nomoto, S. Yano, M. Ueshima, A. Ogawa, "Novel Heterotetranuclear V₂Mo₂ or V₂W₂ Complexes with 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridine: Syntheses, Crystal Structures, and Catalytic Activities", *Inorg. Chem.*, **50**(20), 9942-9947 (2011). [査読有]

A. Nomoto, S. Yano, M. Ueshima, A. Ogawa, "Vanadium-catalyzed atmospheric oxidation of benzyl alcohols using water as solvent", S. Kodama, S. Hashidate, *Chem. Lett.*, **40**(5), 495-497 (2011). [査読あり]

T. Ozaki, A. Nomoto, A. Ogawa, "Crystal structures of β -chalcogeno- α,β -saturated chalcogenoesters synthesized by regio- and stereoselective addition and carbonylation reactions of terminal alkynes catalyzed by Pd(PPh₃)₄", *Heteroatom. Chem. (Special Issue)*, **22**(3-4), 579-585 (2011). [査読あり]

〔学会発表〕(計 20 件)

A. Nomoto, "Development of Vanadium Complex Catalysts for Environmentally Benign Oxidation" (invited), 20-th International The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry Symposium (SPACC-20), 11-14th September, 2013 (Changchun, China).

野元昭宏, "ヘテロ元素を有する共役系化合物の合成と錯体化学への応用" (招待講演), ヘテロ原子部会第2回懇話会, 2013年10月13日(神戸)。

圓井邦昌, 東浦祐樹, 野元昭宏, 植島陸男, 矢野重信, 小川昭弥, "ベンジルアルコール誘導体のグリーン酸化反応: バナジウム錯体触媒による水溶液中での常圧空気酸化法の開発", 錯体化学会第63回討論会, 2013年11月2-4日(沖縄)。

圓井邦昌, 東浦祐樹, 野元昭宏, 植島陸男, 小川昭弥, “銅塩を触媒とする水溶液中でのベンジルアミン誘導体の過酸化水素酸化反応”, 日本化学会第94春季年会, 2014年3月27-30日(名古屋).

A. Nomoto, T. Ozaki, S. Hayashi, W. Nakanishi, A. Ogawa, “Crystal Structure of β -Unsaturated Chalcogenoethers and Interactions between the O-Ch Atoms”, The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), 20-25th May 2012 (Kyoto, Japan).

A. Nomoto, S. Kodama, S. Yano, M. Ueshima, A. Ogawa, “Synthesis and X-ray Crystal Analysis of Heterotetranuclear V_2Mo_3 or V_2W_2 Complexes”, 19th International SPACC Symposium, 3rd-4th Augst 2012 (Sapporo, Japan).

K. Marui, S. Kodama, S. Hashidate, A. Nomoto, S. Yano, M. Ueshima, A. Ogawa, “Oxidation of Benzyl Alcohols Using Vanadium Catalysts in Water under the Atmosphere of Oxygen”, 5th Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC-5) 25-26th September, 2011 (Shirahama, Japan).

野元昭宏, 小玉晋太郎, 白井正充, 小川昭弥, “水溶液におけるアルコール酸化のためのバナジウム錯体触媒の合成と分子構造”, 第62回有機合成化学協会関東支部シンポジウム 2011年11月26日, (新潟).

〔図書〕(計1件)

A. Nomoto, A. Ogawa, “Preparative Uses of Organoselenium and Organotellurium Compounds”, In *Organic Selenium and Tellurium Compounds Volume 3*. Ed by Z. Rappoport, Wiley-VCH, pp.623-688 (2012).

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://jstshingi.jp/abst/2007/osakfu1025/program.html#609>

<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka8/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

野元 昭宏 (NOMOTO, Akihiro)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号: 60405347