

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550147

研究課題名(和文) ピンサー型ニッケル錯体を用いた高機能電解酸化触媒の開発

研究課題名(英文) Development of high-functional electro-oxidation catalyst using a nickel-pincer complex

研究代表者

小泉 武昭 (Koizumi, Take-aki)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：60322674

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：メタノールの電気化学的酸化触媒として機能するNi錯体の創製について検討した。本研究では、Ni(III)/Ni(II)に基づく酸化還元電位をより負側に設定するため、強い電子供与能を示すピンサー型配位子を有するNi(II)錯体の合成を行い、電気化学的挙動について明らかにした。その結果、第二級チオアミドをアーム部位に持つNi錯体に対して塩基を作用させることで、低い酸化電位を有する錯体の生成に成功した。この錯体を用いてメタノールの電気化学的酸化を試みたところ、約+0.8 Vで酸化反応が進行した。電極上に錯体を固定する方法についても検討を行い、前駆体となる配位子の合成について知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of Ni-pincer complexes which are expected to work as an oxidation catalyst of methanol was investigated. In this work, Ni-pincer complexes were synthesized and their electrochemical properties were clarified. Pincer-type ligands show strong electron-donating ability to the centered metal, therefore they are expected to shift the oxidation potential of the complex lower. (N,C,N)- and (S,C,N)-type Ni-pincer complexes were synthesized, and their electrochemical properties were measured by cyclic voltammetry. Production of the Ni complex which has lower oxidation potential was succeeded by treatment of a base to a Ni complex which has two secondary thioamides in the arm of the pincer ligand. Electrochemical oxidation of methanol using this Ni-pincer complex as a catalyst was tried. As a result, oxidation of methanol was progressed at ca. +0.8 V (vs. Ag+/Ag). The method of fixing the catalyst on an electrode was also examined.

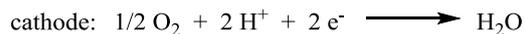
研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：機能触媒 ニッケル錯体 ピンサー型錯体 電気化学 メタノール酸化

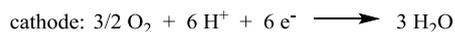
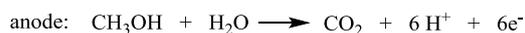
1. 研究開始当初の背景

化石燃料にかわる新しいエネルギーの開発に関する研究は、持続可能社会の実現・確立に向けた取り組みとして最も重要な課題の一つとなっている。特に、発電に関わる研究として燃料電池に大きな注目が集まっており、広く研究が展開されている。現在、水素と酸素による燃料電池が実用化されており、実際に稼動している。この燃料電池は、水の電気分解の逆反応を利用したものであり、その反応は次式で表される。



水素を燃料とする燃料電池は、反応後の生成物が水のみであることから、環境に対して負荷を与えないクリーンなエネルギー産出ができるという点で優れている。しかしながら、問題点も存在する。すなわち、水素は可燃性のガスであり、燃料電池として用いる場合にはガスボンベとして設置しなければならず、例えば自動車に積載する場合等を考えると大きな危険を伴うことになる。また、1分子の水素からは2電子・2プロトンしか放出することができない。このような問題を解決すべく、新しいタイプの燃料電池の開発が行われてきている。その中で、メタノールを燃料として用いる燃料電池についての研究が1960年代から行われてきた。メタノールを燃料とする燃料電池は、大きく分けてメタノール改質型と直接メタノール型の2種類がある。前者はメタノールを改質器を用いて水素へと変換し、燃料電池として用いるものである。一方、後者はメタノールを改質せずに直接燃料として用いるものであり、前者で必要とする改質器を必要としないため、小型化・軽量化が可能であること、液体で取り扱いやすく、流通網が発達しているメタノールをそのまま用いることができるなどのメリットがある。これらのことから、直接メタノール燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) は次世代の電源として大きな期待がもたれており、精力的な研究がなされている。

DMFCでは、以下の式にしたがってエネルギー変換を行う。



上記のメリットを有するDMFCではあるが、幾つかの解決すべき問題点がある。

(1) メタノール酸化の過電圧が非常に大きい。メタノールは熱力学的には水素と同程度に酸化され易い物質である。したがって、水素を燃料とする燃料電池と同程度の電圧を示すことが期待される。しかしながら、実際には過電圧が大きく、電圧ロスしてしまう。これは、メタノールが酸化される過程で生成する一酸化炭素などの生成物が触媒の表面に吸着し、

一酸化炭素が二酸化炭素へと酸化される為に過電圧が必要とされるためである。これを改善するためには、一酸化炭素の吸着を起こさない触媒、あるいは一酸化炭素を容易に二酸化炭素へと変換できる触媒の開発が必要となる。

(2) 電解質膜を通過してカソードで酸化してしまうメタノールによる燃料利用率のロスが大きいため、全体のエネルギー効率が低くなる。DMFCでは、水を溶媒とし、燃料極 (メタノール) と空気極 (酸素) を電解膜で仕切っている。メタノールは水と性質が似ているため、電解質膜を透過して空気極側に浸透してしまう「クロスオーバー」と呼ばれる現象が起こる。この現象が起こると、燃料であるメタノールが酸素によって直接酸化されてしまうため、燃料の損失が起こるとともに、空気極側の電位の低下を招いてしまう。これらの問題の解決のためには、低メタノール透過性および高プロトン伝導性の電解質膜の開発が必要とされる。

これらの他にも、解決すべき問題点があるが、特に重要なことは過電圧に関する問題である。

著者は、これまで酸化還元活性な金属、および酸化還元活性な配位子を有する各種遷移金属錯体の合成と電気化学的挙動について研究を行ってきた。三座モノアニオン配位子であるいわゆるピンサー型配位子は、金属に配位する際に金属-炭素σ結合を形成するため、中心金属に対して強い電子供与性を示すこととなり、同型の中性配位子と比較して酸化還元電位がより正側に現れる。すなわち、より酸化が起こりやすいという性質を持つ。著者はこれまで、ピンサー型配位子を有する新規ルテニウムおよびニッケル錯体を種々合成し、それらの電気化学的性質・挙動について研究を行ってきた。その一連の研究の中で、第二級チオアミドをアーム部位に有するピンサー型ニッケル錯体が、メタノールの電気化学的酸化反応を引き起こせると考えられる結果を得るに至った。メタノールの酸化反応触媒の開発は、上記DMFCの問題点の一つである過電圧の抑制と関連して非常に重要である。また、これまでメタノールの電気化学的酸化反応の触媒としては高価な白金が用いられてきており、より安価な触媒系の開発が求められている。以上のことを鑑み、本研究では、ニッケルを中心金属に有するピンサー型錯体を用いた高活性なメタノール酸化触媒の開発を行うことを目指した。

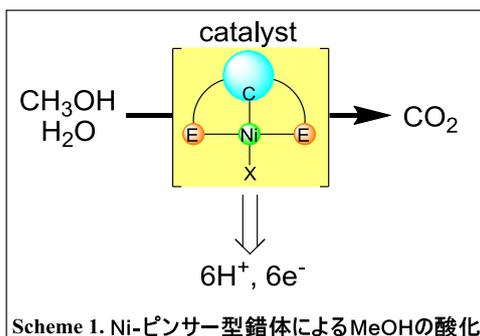
2. 研究の目的

本研究は、メタノールの電気化学的酸化触媒反応を高効率で行うことのできるピンサー型ニッケル錯体の開発を目的とするものである。すなわち、メタノールの酸化による $6\text{H}^+/6\text{e}^-$ および二酸化炭素の生成を達成できるニッケル錯体の創製が目的である。種々の置換基を導入したピンサー型ニッケル錯体を各種合成

し、その電気化学的性質を明らかにし、より負側の電位でメタノールの酸化が進行する錯体の探索を行う。メタノールの低電位酸化を実現するためには、ニッケルの酸化還元電位 (Ni(III)/Ni(II)) をより負側に設定する必要があることから、電子供与性の置換基をピンサー型配位子に導入する。合成した錯体の中で最も低電位側に酸化還元を示した錯体について、メタノールの電解酸化反応を試みる。その上で、金属錯体を電極上に固定した修飾電極の作成について検討することも目的とした。

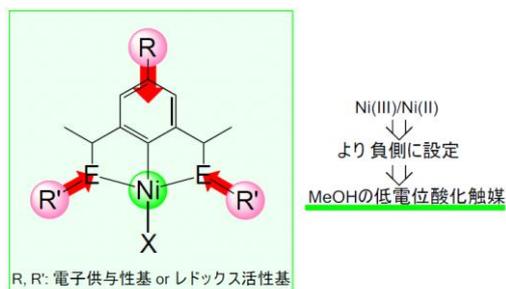
3. 研究の方法

本研究は、Scheme 1 に示す反応を実現すべく、以下の方法により遂行した。



(1) 種々の置換基を有するピンサー型ニッケル錯体の合成と電気化学的挙動の検討

種々の置換基を有するピンサー型配位子を調製し、これを配位子に持つニッケル(II)錯体の合成を行う。種々のアーム部位を有するピンサー型配位子を合成し、ピンサー型ニッケル錯体の構築を行う。メタノールを酸化するためには、二電子の酸化が必要である。したがって、本研究で用いる錯体の設計としては、① 中心金属の酸化還元電位が配位子からの強い電子供与によってより負側に位置していること、② 中心金属に加えて、配位子中にさらに酸化されうる部位を含んでいること、③ メタノールの効率の良い酸化の為に、金属への配位サイトを有していること、が必要となると考えられる。これらを鑑みて、Scheme 2 に示す配位子・錯体の設計を行い、合成する。合成した錯体については、NMR スペクトル、紫外可視吸収スペクトルなどの各種分光学的手法、単結晶 X 線結晶構造解析などにより、その構造を明らかにする。



(2) 錯体の電気化学的特性の解明

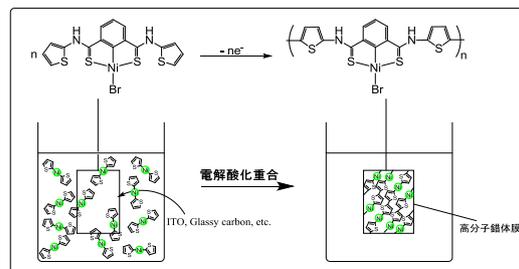
合成した各錯体について、サイクリックボルタメトリー (CV) により電気化学的性質の測定を行う。ニッケルおよび配位子の酸化還元準位、酸化/還元を行った際の電気化学/化学的な可逆性、繰り返し掃引時の波形変化などに注目して測定を行い、電気化学的刺激に対する錯体の安定性に関する情報を得る。さらに、X 線構造解析から求められた Ni-C 結合距離と酸化還元電位の相関について、その関連性を明らかにする。

(3) メタノールの電解酸化触媒機能の検討および反応機構の解明

合成した錯体のうち、最も低電位側で酸化を起こすことのできる錯体について、電解酸化触媒能を調べるため、メタノール中での CV 測定を行う。反応機構を明らかにするため、モデル錯体としてメタノール、あるいはメトキンドを配位子に持つニッケル錯体を合成し、メタノールの電気化学的酸化反応の機構解明のための検討を行う。さらに、DFT 計算などを利用することにより、反応中間体の構造を推定する。以上の検討より得られた結果を分子設計にフィードバックし、より高活性・高効率な電解酸化触媒の創製を行う。

(4) 修飾電極作成用触媒の合成および修飾電極の調製

修飾電極の調製は、触媒となる錯体を電極上に酸化重合させることによって行う。メタノールの低電位電解酸化に対して高い活性を有する錯体を選び、アーム部位にチオフェンあるいはピロールユニットを導入したピンサー錯体を合成する。合成した錯体を用いて電解酸化を行うことにより、電極上に金属錯体を含んだ高分子膜を生成させる (Scheme 3)。

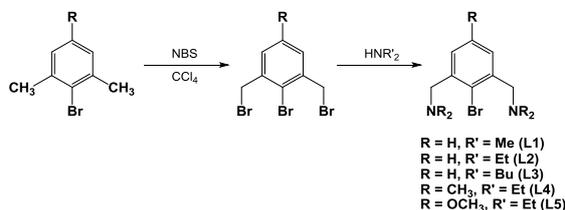


(4) 修飾電極作成用触媒の合成および修飾電極の調製

電極としては、ITO、多孔質グラッシーカーボンなどを用いる。調製した電極の電気化学的性質を CV、DPV などによって明らかにする。調製した修飾電極を用いて、バルクでのメタノールの電解酸化を行い、酸化電位および触媒活性を明らかにする。生成物を質量スペクトル、ガスクロマトグラフィー、GC-MS、NMR スペクトルなどにより定性・定量解析することで、反応の全貌を明らかにする。得られた知見により、DMFC の酸化触媒電極としての機能を探り、ユビキタス金属元素を活用した新エネルギー開発の実現を目指す。

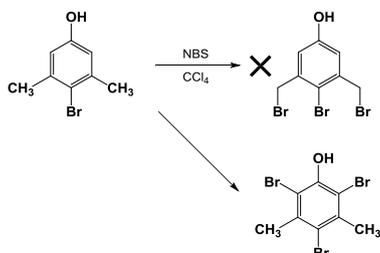
4. 研究成果

本研究によって得られた成果を次に示す。
 (1) 新規ピンサー型ニッケル錯体の合成
 本研究で用いるピンサー型配位子の合成について以下に示す。
 アーム部位にアミンを有するピンサー型配位子は、以下に示す Scheme 4 にしたがって合成した。



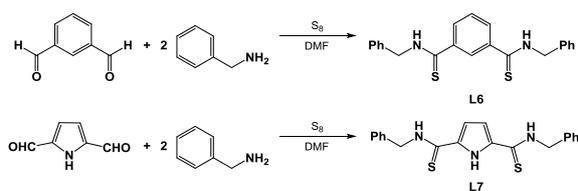
Scheme 4. Synthesis of pincer ligands.

これらの化合物については、¹H-NMR によりその生成を確認した。一方、R = OH の配位子の合成を同様の方法を用いて試みたところ、メチル基が臭素化された化合物を得ることはできず、芳香環に臭素が導入された化合物が生成することが明らかになった (Scheme 5)。



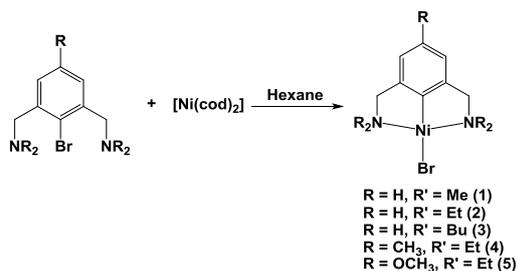
Scheme 5. Reaction of 4-bromo-3,5-dimethylphenol with NBS.

第二級チオアミドをアーム部位に有するピンサー型配位子については、以下の Scheme 6 に示す、アルデヒドとアミンおよび硫黄を用いた Wilgerodt-Kindler 反応により合成を行った。



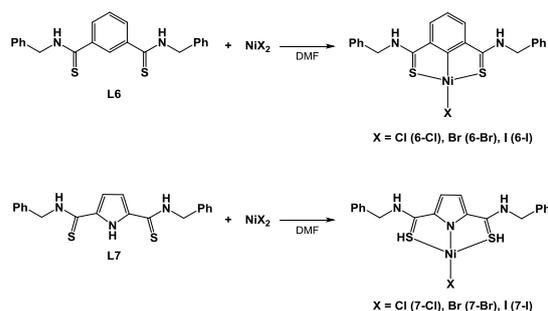
Scheme 6. Synthesis of pincer ligands L6 and L7.

次に、これらを配位子として持つニッケル錯体の合成を行った。配位子 L1-L5 を有する錯体は、[Ni(cod)₂] (cod = 1,5-cyclooctadiene) との反応により合成した (Scheme 7)。



Scheme 7. Synthesis of pincer complexes 1-5.

L6 および L7 を持つ錯体については、NiX₂ (X = Cl, Br, I) との反応により合成した (Scheme 8)。



Scheme 8. Synthesis of complexes 6 and 7.

合成した各錯体は、¹H-NMR スペクトルにより同定した。6-Br および 7-Br については良好な結晶が得られたため、X線結晶構造解析によりその構造を決定した。6-Br および 7-Br の ORTEP 図を Figure 1 および 2 にそれぞれ示す。

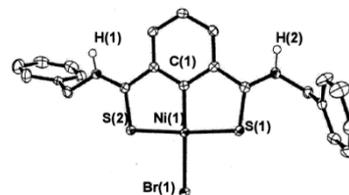


Figure 1. ORTEP drawing of complex 6-Br.

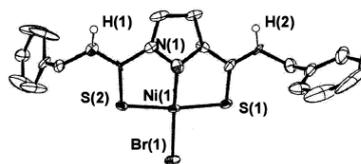


Figure 2. ORTEP drawing of complex 7-Br.

いずれの錯体も中心金属である Ni に対してチオアミド基の S 原子が配位している。これに加えて 6-Br ではベンゼンの炭素、7-Br ではピロリル基の窒素が配位し、三座モノアニオン配位子として結合していることが明らかになった。また、いずれの錯体もチオアミド上の N-H プロトンが残留している。これは、ハロゲンを変えた他の錯体 (6-Cl, 6-I, 7-Cl, 7-I) においても同様の構造をとっていることが ¹H-NMR の測定より明らかになった。このことから、それぞれの錯体上のピンサー型配位子は 1 価アニオン性であることがわかり、Ni(II)で対アニオンが無い X 線結晶構造の結果と合致している。

(2) 錯体の電気化学的性質の解明

次に、合成した各錯体の電気化学的性質について検討した。各錯体の CV を測定した結果を Table 1 に示す。Ni(III)/Ni(II)酸化還元対の電位は、いずれの錯体も $E^{1/2} = -0.1-0.5$ V (vs. Fc⁺/Fc) の範囲にあることがわかった。

第二級チオアミドは、脱着が可能な N-H プロトンを有しており、塩基によりこのプロトンの除去が可能である。そのため、第二級チ

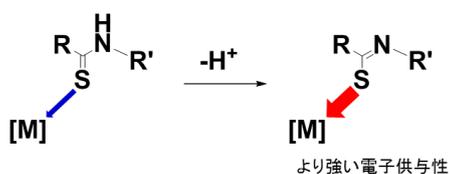
Table 1. $E^{1/2}(\text{Ni(III)/Ni(II)})$ value of Ni-pincer complexes.

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $E^{1/2}_{\text{Ni(III)/Ni(II)}}$ | -0.016 | -0.023 | -0.035 | -0.026 | -0.031 |

| | 6-Cl | 6-Br | 6-I | 7-Cl | 7-Br | 7-I |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $E^{1/2}_{\text{Ni(III)/Ni(II)}}$ | 0.055 | 0.040 | 0.021 | 0.336 | 0.344 | 0.413 |

Sample: 1 mM
Solvent: CH_2Cl_2 -0.1 M Bu_4NPF_6
Scan rate: 50 mV s^{-1}

オアミドを配位子に持つ錯体に対して塩基を作用させると、配位子の電子密度が上昇し、その結果中心金属への電子供与性が強くなり、酸化還元電位の負側へのシフトを促すと期待される (Scheme 9)。



Scheme 9.

このような観点から、**6** に対して塩基を作用させ、酸化還元電位の変化について検討した。Figure 3 に、**6-Br** に対して塩基である DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) を添加していったときの CV の変化を示す。

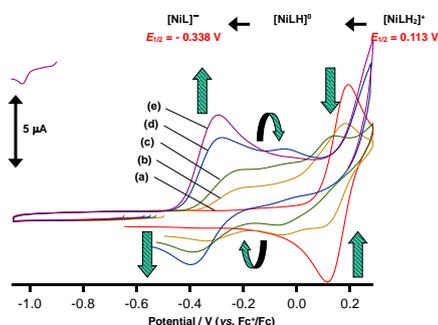
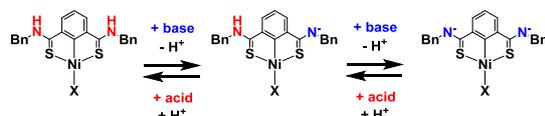


Figure 3. Effects of DBU on cyclic voltammogram of **6-Br** (1 mM) in DMF containing $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (0.1 M) under N_2 at sweep rate of 100 mV s^{-1} . The amount of DBU, (a) 0, (b) 2.5, (c) 5.0, (d) 7.5, and (e) 10.0 mol per 1 mol of **6-Br**.

DBU の添加量が増えるにしたがって、最初に $E^{1/2} = 0.113 \text{ V}$ (in DMF, vs. Fc^+/Fc) に観測されていた Ni(III)/Ni(II) に基づく酸化還元波が消失し、新たに負側にピークの出現が見られ、最終的に $E^{1/2} = -0.338 \text{ V}$ (vs. Fc^+/Fc) のピークのみとなった。これは、塩基を加えることにより、配位子上の 2 個の N-H プロトンが引き抜かれ、それに伴い中心金属の電子密度の上昇が促進されたために、 Ni(III)/Ni(II) に基づく酸化還元電位がより負側にシフトしたものと考えられる。

この溶液に対してメタンスルホン酸を加えると、CV の波形は完全にもとの状態へと回復

した。この変化は、**6-Cl** および **6-I** を用いた場合にも同様に観測された。すなわち、酸-塩基の作用により、Scheme 10 に示す変化が起こったものと理解できる。



Scheme 10. Deprotonation-protonation reaction of complex **6**.

さらに、ピロリル基を有する錯体 **7** でも同様の可逆的な変化が見られたことから、チオアミド基は酸-塩基の作用に対して安定であることがわかった。この結果より、錯体 **6** は塩基の作用により低酸化電位を有する化学種を生成可能であることが明らかとなった。

ここで得られた酸化電位 $E_{\text{pa}} = -0.293 \text{ V}$ (vs. Fc^+/Fc) は、**1-5** と比べてより負側に位置していることから、この錯体を用いてメタノールの電気化学的酸化反応の検討を行うこととした。

(3) メタノールの電解酸化触媒機能の検討および反応機構の解明

上記で得られた結果より、錯体 **6** がメタノールの酸化に対して有効であるとの知見を得た。そこで、錯体 **6** のメタノール酸化能について、CV による検討を行った。

Figure 4 にメタノール中における **6-Cl** の CV チャートを示す。 $E_{\text{pa}} = +0.2 \text{ V}$ (vs. Fc^+/Fc) に Ni(III)/Ni(II) の酸化還元波が見られ、約 $+0.7 \text{ V}$ 付近から酸化電流の増大が観測された。バックグラウンドの電流値 (Figure 4 の黒いライン) と比べて非常に大きな電流が流れていることがわかる。これは DMF 中での CV 測定では観測されていないことから、メタノールの酸化による触媒電流であると考えられる。過去の報告における電気化学的メタノール酸化反応における電流値の増大と比べても遜色ないことから、高い活性を有していると判断できる。

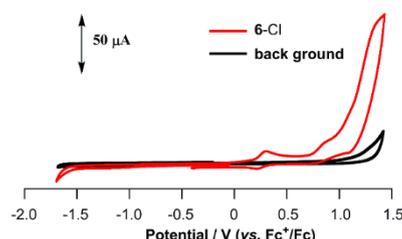


Figure 4. CV charts of complex **6-Cl** (red line) and background (black line).

次に、この溶液に対して塩基である DBU を添加して CV の測定を行った。 **6-Cl** に対して DBU を 0.5、1、1.5、2 倍モル量加えたときの CV チャートを Figure 5 に示す。

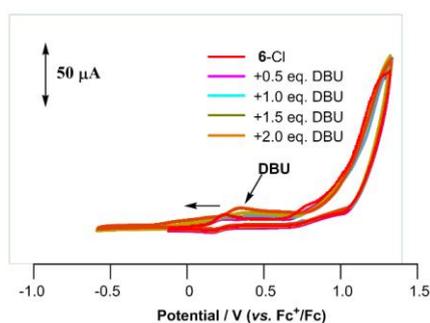


Figure 5. Effects of DBU on cyclic voltammogram of **6-Cl** (1 mM) in methanol containing [(*n*-Bu)₄N][PF₆] (0.1 M) under N₂ at sweep rate of 100 mV s⁻¹. The amount of DBU, 0, 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0 mol per 1 mol of **6-Cl**.

DBUの添加量を増すにつれて、Ni(III)/Ni(II)に基づく酸化還元波が負側にシフトしていく様子が観測された。しかしながら、メタノールの酸化によるものと考えられる電流の増大が起こる電位はほとんど変化が見られなかった。この理由は次のように考えられる。メタノールの酸化が起こるためには、少なくとも2電子の移動が必要である。そのため、Ni(II)錯体がNi(III)錯体へと酸化された後もう1電子分の酸化反応が起こらなければメタノールの酸化を起こせない。この酸化はピンサー型配位子の酸化反応により稼ぐことができると考えられ、実際にその電位からメタノールの酸化が起こっていると考えられるチャートを与えている。Ni(III)/Ni(II)の酸化還元電位を負側に設定すれば、2電子目の酸化電位も負側へとシフトすると考えていたが、実際にはほとんど変化がなかった。これは、第二級チオアミドがプロトンの引き抜きを受けてアニオン性の配位子に変換されたときに、イミンチオラート型に構造が変化し、酸化が起こりにくくなったために、メタノールの酸化電位にほとんど変化がなかったものと思われる。したがって、2電子目の酸化がより低電位側で起こるための更なる分子設計が必要である。

以上、本研究の成果をまとめると、

(1) 種々のピンサー型配位子を有するニッケル錯体を合成し、電気化学的性質を明らかにした。これまで、ピンサー型ニッケル錯体の電気化学的な検討は、van Kotenらによる報告のみに限られており、ニッケル錯体を応用する上で重要な知見を与えるものである。

(2) ピンサー型ニッケル錯体を用いたメタノールの電気化学的酸化反応について、触媒能の検討を行い、電気化学反応が起こっていることを明らかにした。今回の検討では、メタノールの酸化電位を当初の目的通りに低電位へと効果的に下げることはできなかったが、この点を改善することで、効率的な触媒を作成できると考えられる知見を得られた。なお、修飾電極への展開は、重合の為の置換基の導入の検討を行っているところであり、実現に向けた取り組みを進行中である。

本研究により、より安価な金属を用いる効率的な電解酸化触媒の開発への足掛かりとなる結果を得ることができた。今後さらにこの研究を進展させていく所存である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 件)

[学会発表] (計 件)

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://fuku.res.titech.ac.jp/members/koizumi.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小泉 武昭 (Koizumi, Take-aki)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号: 60322674

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: