

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05808

研究課題名(和文) 特殊な分子捕捉・反応場を利用した電気化学的水素生成触媒システムの開発

研究課題名(英文) Development of catalytic system for electrochemical hydrogen evolution using specific reaction field

研究代表者

小澤 智宏 (OZAWA, TOMOHIRO)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70270999

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：次世代エネルギーである水素を作り出すために、自然エネルギーにより蓄えられる電力を使用して作動する電気化学的な水素生成触媒系を考えた。その中核となるのが触媒分子である。事前研究により高い触媒能力が示された金属イオンを含む化合物の最大の欠点である不安定性を改善するための分子設計、並びに電極表面での高効率な反応場の構築を試みた。その際同時に、金属イオンの正電荷を制御可能な分子設計を行ったが、研究を通じてその制御が非常に困難であることがわかった。分子性触媒の設計においては、電子制御のみならずそれを自在にコントロールできる外場の制御も同時に進めていく必要があることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化石燃料を用いない再生可能エネルギーを利用したエネルギー資源への変換反応は、環境・健康両面から囑望される技術である。本研究では自然エネルギーから作られる電気エネルギーを利用した水素生成触媒(分子でできた触媒)とそれを電極表面で制御することでより高効率なシステムを作り上げることを目指した。本研究を通じて、触媒分子の制御に必要な要素を見出すとともに新規触媒系への展開を試みたが、性能向上には至らなかった。これは分子の電子状態を直接的に制御するのみでは大きな性質改善にはつながらないことを示しており、やはり今回十分に実施できなかった電極反応場をうまく利用していく必要があることがわかった。

研究成果の概要(英文)：In order to produce dihydrogen that is a candidate of the next-generation energy, an electrochemical hydrogen production system was considered. The most important things to do is the design of catalyst molecule. Molecular design that improves the stability of the molecular catalyst, which often leads to give up the application on catalytic system, and the construction of the reaction field with high efficiency were tried in this study. In addition, design of a molecule that is possible to control the net positive charge on the metal center was performed but it is found that the control was very difficult. So we conclude that preparation of a functional catalysis (or system) required the control not only of the electronic state of the metal center but of the outer field around the catalyst.

研究分野：錯体化学

キーワード：電気化学 水素生成触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境に大きな負荷を強いて成り立ってきた20世紀の工業社会は、21世紀に入り生産性を高効率化しかつ環境に優しいものへと変化が求められてきている。近年では化石燃料に代わりクリーンなエネルギー源として、地熱、太陽光など自然エネルギーを利用した発電や、燃焼により水のみを生成する水素が注目されてきている。水素はそれ自身が燃料であるのみならず、その他の化学物質への変換によりアンモニアなどの簡便に取扱うことが可能で、かつより安全性の高いエネルギー貯蔵体に変換できる原材料でもあり、これから到来するであろう“水素社会”の主役である。

2. 研究の目的

近年の自然エネルギーを源とする太陽光・地熱等の発電システムとその蓄電システムの技術開発がかなり進んできていることから、これらで蓄えられたエネルギーを間接的に用いて、貴金属イオンを用いない安価で高効率な水素生成システムの開発にも注力されてきている。無機触媒の代表的な例である白金は、活性点1点(白金1原子)あたり 0.9s^{-1} (一般の遷移金属の約10倍高い効率)の触媒回転数を誇るが、価格や存在量の低さが大きな問題である。これに変わると期待されている MoS_2 ナノ粒子では低電位で活性を示すが、表面状態に大きく依存しその制御が非常に難しいことが大きな課題である。これとは別に、第一遷移金属錯体を用いた触媒の開発も盛んに行われてきている。例えばアミノ基をペンダントに有する含リン配位子を用いたビス型ニッケル錯体では、電気化学的水素発生が最大 $100,000\text{s}^{-1}$ 以上の触媒回転数であると報告されており、非常に高活性である。その一方で水溶液での分解や高過電圧である問題がある。しかしながら、金属錯体触媒は構造を原子レベルでの制御が可能であり、したがって触媒のチューニングも比較的容易である。そのような観点から、安価な第一遷移金属錯体を用いた触媒の構築をこれまでにも試みてきた。図1に示したように、比較的安定な錯体を形成するピリジン窒素とリン原子を配位原子として有し、近傍にプロトンを捉えられるアミノ基が配置されたニッケル錯体を構築した。この触媒はプロトン源として酢酸(弱酸)を用いた場合、*t*-ブチル置換基を導入したもので最も大きい触媒回転数($33,000\text{s}^{-1}$)を達成し、金属錯体触媒としては既存の錯体触媒と比較しても非常に高い触媒能を有していることがわかった。このように本触媒系は高活性であるが、その反応機構では2種類の間体が考えられ、明確になっていない。また水の添加条件下では錯体が分解することから、このままでは水をプロトン源として用いることができず、これを克服する必要がある。

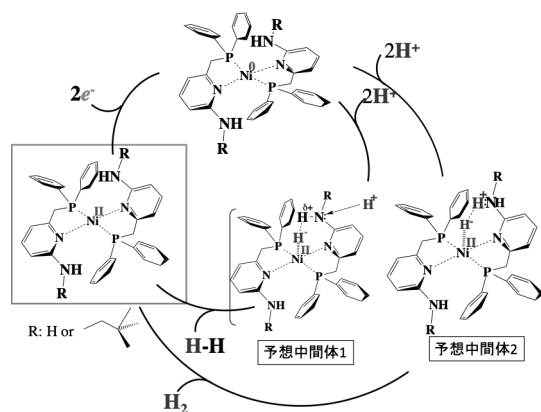


図1 事前研究で構築した電気化学的水素生成触媒するニッケル錯体とその予想反応機構

3. 研究の方法

本研究では、上記の問題点を解決するための方法として、その他一般的な金属錯体触媒の問題点(下記2~4)も合わせて以下を実施することにした。

1. 反応機構が未解明
2. 水をプロトン源として用いることができない。
3. 過電圧が高い
4. 高濃度の酸条件下、あるいは水溶液中では分解する。

本分子の設計コンセプトを残したまま高活性な錯体触媒を発展的に構築するために以下を実施するが、それぞれの問題点に対応させてその概要を下記に記す。

1. 反応機構解明

アミノ基を三級アミンとして、その反応性から機構解明を実施する。実際には化合物の合成が困難であった。詳細は研究成果項目に記す。

2. 水溶性が高く過電圧を下げるができる分子性金属錯体触媒

水溶性の高い配位子は、研究計画において複数のアミノ基を導入して実施することになっていたが、こちらは合成も単離も非常に困難であった。そこで水と親和性があるヒドロキシ基を従来の触媒に導入することで、その代わりの化合物として合成し、性質ならびに水素性能を評価した。

3. 高濃度プロトン環境の設計

活性中心近傍に高濃度プロトン環境を作り出すため、錯体周辺にプロトンを捕捉できるアミノ基を複数導入する。電極を用いた水素生成を検討することを念頭に置き、その電極修飾分子の設計、合成を試みた。

4. 研究成果

1. 反応機構の解明のための分子設計ならびに合成

これまでに合成してきた N, P を配位原子とする 2 座配位子のうち、オルト位に導入したアミノ基の触媒反応上の作用として、以下の 2 つの中間体が考えられる。

- ① アミンの水素原子が直接金属反応し、生成したイミノ基に外部からプロトンが生成するイミノ型の反応機構 (図 1 中間体 1)
- ② アミノ基がプロトン化を受け一旦アンモニウム型となり、その後プロトンが金属イオンに移動するアンモニウム型の反応機構 (図 1 中間体 2)

この 2 種類の機構を区別するために、アミノ基を 3 級化することで、①の機構で進行しない化合物の合成を試みた。(図 2) この合成は 4 つの異なる工程を計画し実施したが、いずれの場合もその途中もしくは最終段階で収量が不十分、あるいは副生成物の混在が要因となり精製単離するに至らなかった。以下に代表的な 2 つの行程を記すとともに失敗の原因を考察した。

I. 1-ブロモメチル-6-ジメチルアミノピリジンとジフェニルリンとの反応

1-ブロモメチル-6-ジメチルアミノピリジンの合成には複数段階を経るが、各段階とも比較的容易にかつ高収率で得ることができた。1-ブロモメチル-6-ジメチルアミノピリジンとジフェニルリンとの直接反応は、塩基として *t*-ブトキシカリウムを 3 当量用いて低温下にて実施した。再結晶などの精製過程において、リンと反応せずピリジン N と反応した副生成物を確認した。これはジメチル化することにより、ピリジンの電子密度の上昇によるピリジン N 原子の活性化を示している。また精製後に得られた化合物の ¹H NMR を測定したところ、0.5~2.0ppm 付近に *t*-ブチル基に由来するシグナルが見られた。これは目的化合物以外にも *t*-ブトキシ基と反応性した化合物もしくは反応に用いられていない *t*-ブトキシ基が混在していることを示唆している。また、³¹P NMR を測定したところ、リンの一部が酸化された P=O 結合に由来するシグナルも観測された。可能な限り厳密な嫌気条件下で合成を試みたが同様の結果であり、本方法による本化合物の精製単離には至らなかった。

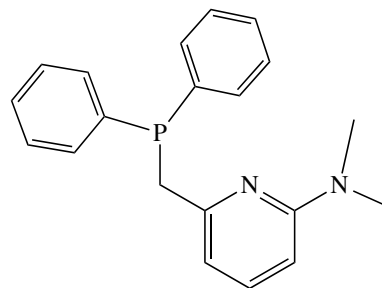


図 2 3 級アミンを有する NP 型配位子

II. 配位子 (図 1 R:H) の直接的なジメチル化反応による合成

事前の研究で作成したアミノ基が導入された配位子を直接ジメチル化することで合成を試みた。アセトニトリル/水混合溶媒中、既存配位子に対してギ酸を 5 当量、酢酸を 2.5 当量加えて反応を行なった。反応時間や反応試薬の逐次添加による結果の変化は見られなかった。この反応後、アセトニトリルとジエチルエーテルを用いて再結晶して得られた粉末結晶の ¹H NMR を測定した。その結果、出発原料配位子の骨格に由来するシグナルがほとんど見られなくなっただけでなく、帰属できないシグナルも多数存在し目的化合物の生成を確認することができなかった。

これら以外にも 1-ヒドロキシメチル-6-ピリジンと塩化ジフェニルリン (ともに合成した化合物) からの合成も試みたが、リンが酸化された生成物が優先的に生成し単離には至らなかった。

2. 水溶性かつ低還元電位が期待できる配位子の合成

水溶性配位子は、極性官能基を配位子骨格に導入することにより、達成できると考えた。ここでは、PTN 誘導型配位子ならびにニッケル錯体の合成とヒドロキシ基を導入した新規配位子とそのニッケル錯体の合成、ならびに水素生成反応について記述する。

① PTA 誘導型配位子合成とニッケル錯体の合成

PTA 配位子はその骨格内に三級アミンを 3 つ有する含リン型水溶性配位子であることが知られている。そこで、ここにピリジン骨格を導入することにより図 1 の配位子に類似した配位子の合成を試みた。PTA 配位子をリチオ化し、そこにメチルピリジルケトンと反応させた。その ¹H NMR スペクトルはシグナルがブロード化しており異性体を含めた副生成物の生成を示唆していた。単離を試みたが、元来の性質である高い水溶性がそれを妨げる結果となった。そこで、ピリジンとジフェニルリンの骨格を維持したまま、極性溶媒中への溶解性を向上する試みとして、次の②の合成を行なった。

② ヒドロキシピリジン誘導型配位子の合成

合成した配位子の構造は図 3 に示す。ここで導入したヒドロキシ基は、水溶性を高める為のみならず、そのプロトンの脱着に伴う金属イオンの電子状態の変化を促す効果も期待した。すなわちプロトン化したヒドロキシ型では、ピリジン窒素の電子密度は比較的小さく、金属イオンの低原子価を安定化する一方で、水素生成のためにプロトンがヒドロキシ基から供給されるとエノールが生成する。この状態は比較的不安定であり

ケト型に互変異性化してピリジンへの電子の流れ込み（形式的には N となる）に伴う窒素のドナー性の上昇が期待される。ここで脱離したプロトンは、即座にニッケル中心と相互作用し、それに伴い配位子からの電子供与性が強くなることで、相互作用したプロトンの還元が生じやすくなり、過電圧の低下を期待した。

合成した配位子（図3）のニッケル(II)錯体を合成した。再結晶により、オレンジ色の単結晶が得られたので構造解析を行なった。それを図4に示す。二分子の配位子がニッケル(II)中心に配位しており、その配位はシス型であった。これは、事前研究において見られた既知のニッケル(II)錯体と同じである。結合距離についてアミノ基を有するニッケル(II)類似錯体（図1参照）と比較してみる。2つのOH基間距離がNH₂基間距離に比べて0.2Åほど長くなっていた。これに対してNi-O(H)間の平均距離はNi-N(H₂)間距離に比べて0.15~0.20Å程度短くなっていた。これは電気的により負電荷密度が大きいO原子とニッケル正電荷との相互作用が大きく、その一方でOH基間での静電反発が、NH₂間でのそれより大きくなっていることを示している。また、C-O結合間距離は1.335(5)Åであり、二重結合性を帯びていることがわかる。結晶中において、対イオン(BF₄⁻)が錯体一分子に対して2つ存在したことから、錯体全電荷は+2であり、配位子全体が中性分子であることを示している。したがってC-O結合は上記の通り二重結合性を帯びてはいるが、プロトンとの静電的な相互作用があり、エノールの性質も合わせて持ち合わせていると考えられる。

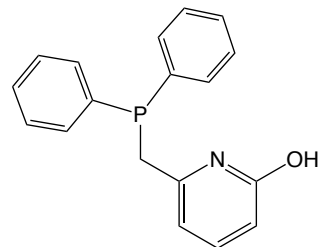


図3 ヒドロキシ基を有するNP型配位

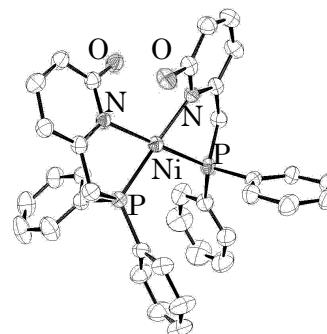


図4 OH基を有するニッケル錯体

この錯体の溶液中での挙動を紫外可視吸収スペクトルで検討したところ、平面に特徴的なd-d吸収帯に帰属される吸収極大を470 nm付近に観測した。このことから、結晶構造と同様に平面構造を有していることがわかった。

電気化学的な挙動を検討するために、サイクリックボルタンメトリー(CV)を測定した。そのボルタモグラムを図5に示す。比較のためアミノ基を有するニッケル(II)錯体のもも図5に合わせて記した。両錯体とも測定範囲内に2つの酸化還元反応（ヒドロキシ基の低電位にある波は還元波のみ）に相当する波を示した。-1V (Fc/Fc⁺基準)付近に見られる波は、両錯体ともに比較的可逆性が高く、Ni(II/I)に相当する酸化還元波であると帰属した。また、より負電位に現れた波は、Ni(I/0)に相当する還元波（アミノ基を有する錯体では酸化還元波）であると帰属した。Ni(II/I)に相当する酸化還元電位は、ヒドロキシ基を導入したニッケル錯体の方が、アミノ基を導入したものに比べて約100mVほど負電位側にシフトしていた。これはヒドロキシ基を有する錯体において、電子を受け入れるd軌道エネルギーが上昇していることを示しており、ヒドロキシピリジン骨格においてケト型の性質が現れているためにピリジン窒素配位原子の電子密度が上昇し、より電子受容されにくい環境にあると考えられる。その一方で、Ni(I/0)に相当する還元波はほぼ同じ-1.5V付近に観測できた。これはニッケルが1価に還元されると、中心金属イオンのルイス酸性度が小さくなり配位窒素原子との相互作用

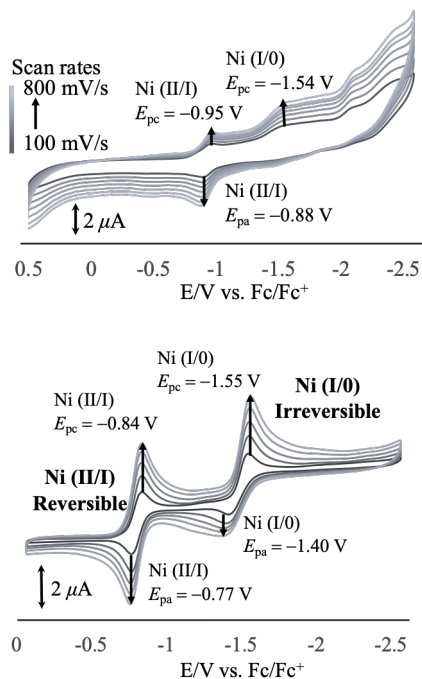


図5 サイクリックボルタモグラム
(上図)ヒドロキシ基を有するニッケル錯体
(下図) アミノ基を有するニッケル錯体

用が小さくなる一方で、ヒドロキシ酸素原子の電子密度が大きくなることでエノール型の性質が支配的になり、アミノ基を導入したニッケル錯体の電子状態に近くなり、同程度の電位に観測されたものと考察される。このような電子密度の移動に伴い、プロトンの移動も生じるようになるため、複数の異性体を生成すると考えられる。それによりヒドロキシ基を導入したニッケル錯体では、ボルタモグフラムの不鮮明化や酸化波の消失につながったと考察した。

水素性性能を評価するため、このアセトニトリル溶液に対して、プロトン供給材として弱酸である酢酸を添加した。その際のボルタモグフラムの変化を図6に示す。酸の添加に伴いFc/Fc+基準で-2.0V付近において電流量の増加が見られ、触媒的な水素生成反応が確認された。この電位では酢酸が電極表面で直接反応する電位の影響を無視できない。そこで、その影響がほとんど無視できる-1.75 V (vs. Fc/Fc+)で評価することにした。

同電位において、アミノ基を有するニッケル錯体は1秒間あたり1270回の触媒回転数を示したのに対して、ヒドロキシ基を導入したニッケル錯体ではわずか8回であることが分かった。この違いについて結晶構造を使って考察する。結晶構造では、両ニッケル錯体は非常に類似した構造を有している半面、部分的には、OH基間での静電反発が生じていることを示した。その際、正電荷を有するOHプロトン(水素原子)は中心ニッケルイオンから遠く反対方向を向いていると考えられる。その一方でアミノ基でも静電反発は予想できるが、窒素上に結合した水素原子はどちらか片方が必ずニッケル中心に接近した位置に配置されることになることから、この水素原子の位置の違いから触媒回転能力に差が生じたものと考えられる。

以上のように今回の分子設計では残念ながら低電位で活性を示す新規触媒を構築することはできなかった。また水溶性を付与する場合には、比較的還元されやすい環境を供給できるが取り扱いがしにくいリンを代替としてピピリジンなどの芳香族アミン類への変更を行う。これらは置換基を導入しやすいメリットがあり、水溶性の向上も期待できる。

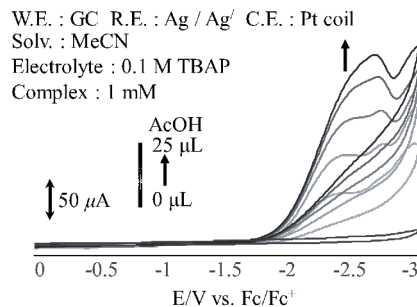


図6 酢酸導入時におけるボルタモグフラム

3. 高濃度プロトン環境の設計

反応場は電極表面になるので、電極表面を修飾することで反応に有利な環境を与え、触媒分子を配置することが可能であると考え、修飾分子の設計と合成を実施した。計画では修飾分子を合成して表面修飾を実施するとともに触媒分子を導入、評価まで行う予定であったが、予想以上に分子合成に時間を取られ、修飾分子の合成途中で期限を迎えることとなった。その途中経過について報告する。

水素源であるプロトンに触媒分子付近に高濃度で分散できれば、触媒効率や過電圧の面において有利な環境を構築できる。プロトンと親和性の高いアミン類を導入し、さらには嵩高い置換基を持たせることで、触媒分子の空間への補足が可能になる修飾分子を設計した。(図7) この合成には数ステップが必要であるが、現在はヘッド部分の合成まで成功した(図7左)。合成はNMRで確認した。この後、アミノ基のメチル化とニトロ基の還元ならびに直鎖チオカルボン酸とのカップリングをへて合成を完了させる。

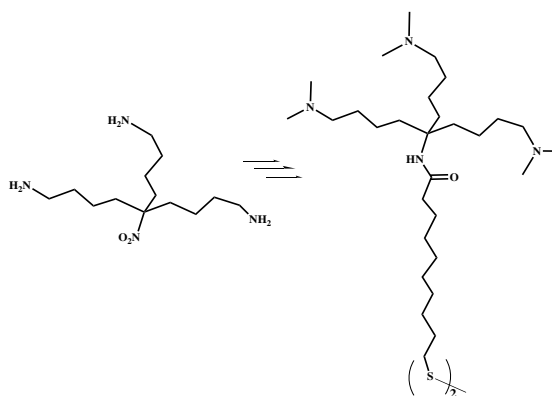


図7 修飾分子の現状(左)と構造(右)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takuma Yano, Yuko Wasada-Tsutsui, Tomohiro Ikeda, Tomonori Shibayama, Yuji Kajita, Tomohiko Inomata, Yasuhiro Funahashi, Tomohiro Ozawa, Hideki Masuda	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Co(III) Complexes with N2S3-Type Ligands as Structural/Functional Models for the Isocyanide Hydrolysis Reaction Catalyzed by Nitrile Hydratase	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02324	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14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 加藤 匠馬・猪股 智彦・小澤 智宏・増田 秀樹
2. 発表標題 水素活性化を目指した互変異性を有するN2P2型Ni(II)錯体の合成と性質
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下畑浩隆・北川竜也・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹
2. 発表標題 二酸化炭素還元触媒を志向した金属錯体担持 イオン液体修飾電極の開発
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北川琢磨、松永彩花、秦野真由香、猪股智彦、小澤智宏、増田秀樹
2. 発表標題 イオン液体修飾電極を利用した銅錯体色素増感太陽電池の高効率化
3. 学会等名 第9回イオン液体討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下畑浩隆、北川竜也、猪股智彦、小澤智宏、増田秀樹
2. 発表標題 空間制御されたイオン液体反応場に固定化された金属錯体の反応性
3. 学会等名 第9回イオン液体討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下畑浩隆、北川竜也、猪股智彦、小澤智宏、増田秀樹
2. 発表標題 空間制御されたイオン液体反応場中での金属錯体の反応性
3. 学会等名 錯体化学回第68討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤 匠馬・猪股 智彦・小澤 智宏・増田 秀樹
2. 発表標題 水素活性化を目指した互変異性を有する N ₂ P ₂ 型Ni(II)錯体の性質
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下畑 浩隆・北川 竜也・猪股 智彦・小澤 智宏・増田 秀樹
2. 発表標題 空間制御されたイオン液体反応場における金属錯体の電気化学的反応性
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 土橋将人・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹
2. 発表標題 P - N型配位子を含む水素発生触媒を指向したNi錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 伊藤芳恵・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹
2. 発表標題 高い構造を有するイオン液体を修飾した細孔材料への機能性分子の導入とその反応性の検討
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hirotaka SHIMOHATA, Tatsuya KITAGAWA, Tomohiko INOMATA, Tomohiro OZAWA, Hideki MASUDA
2. 発表標題 Redox and Spectroscopic behavior of metal complexes encapsulated in size-controlled ionic liquid-modified electrodes
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 加藤匠馬、立松涼、猪股智彦、小澤智宏、増田秀樹
2. 発表標題 ケト-エノール互変異性を有する配位子を持つNi錯体の電気化学的水素生成能力の評価
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤匠馬・猪股智彦・小澤智宏・増田秀樹
2. 発表標題 keto-enol 互変異性を有するNP型配位子を持つNi(II)錯体を用いた水素生成触媒の開発
3. 学会等名 第9回化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuma Kato, Ryo Tatematsu, Tomohiko Inomata, Tomohiro Ozawa, Hideki Masuda
2. 発表標題 Electrochemical hydrogen production reaction by Ni complex with tautomerization
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuma Kato, Ryo Tatematsu, Tomohiko Inomata, Hideki Masuda, Tomohiro Ozawa
2. 発表標題 Characterization and Electrochemical H ₂ Generation Using a Ni(II) Complex with NP-type Bidentate Ligand with Tautomerization
3. 学会等名 15th International Symposium on Applied Bioinorganic Chemistry ((国際学会))
4. 発表年 2019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
研究 分担者	猪股 智彦 (Inomata Tomohiko) (40397493)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授 (13903)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	米村 俊昭 (Yonemura Toshiaki) (90240382)	高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・教授 (16401)	