

平成21年 5月26日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550063

研究課題名（和文） 水中で稼働する水素発生・貯蔵システムの構築

研究課題名（英文） Construction of Hydrogen Evolution and Storage Catalytic System Operative in Water

研究代表者

末延 知義（SUENOBU TOMOYOSHI）

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90271030

研究成果の概要：

常温常圧水中の極めて温和な条件で、ギ酸を分解して水素を発生させる全く新しい有機金属イリジウム-ルテニウム複核金属錯体触媒を見出し、水中常温条件では比類無き高触媒活性を示すことがわかった。ギ酸分解により生成する二酸化炭素を再び水素貯蔵に用いることで、二酸化炭素を大気中に放出することなく循環させることができ、水中で稼働する水素発生・貯蔵システムを構築できる。特に、重水素化合物としては比較的安価な重水と安価なギ酸を原料に、高価な水素同位体ガスを選択的に発生させることができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：触媒・化学プロセス、水素、二酸化炭素固定、金属錯体、燃料電池、光物性

## 1. 研究開始当初の背景

水素(H<sub>2</sub>)は、各種物質の合成、還元、石油の水素化脱硫、水素化分解、燃料電池などの多様な用途があり、産業上のあらゆる分野で必要とされている。その中でも燃料電池は、従来の化石燃料に依存する火力発電などに比べてエネルギー発生効率が極めて高く、小型化が可能のためオンサイト発電可能で送電ロスも少なく、CO<sub>2</sub>削減や省エネルギー対策の要として、世界中でその早期実用化が期待

されている。米国エネルギー省(DOE)が強力に推進する水素エネルギー国家戦略(The Energy Hydrogen Program: <http://www.hydrogen.energy.gov/>)の一つとしても、化石燃料に依存することの無い、環境と調和した水素発生触媒系の開発は、燃料電池の要素技術の一つとして極めて重要視されている。

燃料電池は、外部から水素、酸素等の反応物を供給することで継続的に効率良く電力を供給することができる。実用燃料電池の燃

料として主にメタノールを用いた研究が行われているが、不完全酸化物質である一酸化炭素や炭化水素類等の電極触媒表面での被毒物質の副生が問題となるため、水素そのものを電極に供給できれば理想的である。しかし、水素は、室温で気体であること、反応性が高く空気中で発火や爆発しやすいことなどから、安定して供給あるいは貯蔵することが困難である。水素の貯蔵方法としては、圧縮ガスや液体水素として貯蔵する方法が一般に用いられているが、輸送時の安全性、容器材料の水素脆性等の問題が有る。水素吸蔵合金に吸蔵する方法もあるが、微粉化による性能低下や、水素吸蔵合金自体の重量が実用上の問題となる。そのため、水素を軽量の集積型金属錯体やカーボンナノチューブなど、ナノ細孔を有する多孔質物質に物理吸着させる試み(例えば Yaghi, O. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304) もなされているが、常温常圧での有意な水素吸蔵量は達成されていない。一方、ギ酸は天然に存在し、生物生産も可能であるため、化石燃料を用いない環境調和型の水素源として有効であると言える。しかし、これまでに見い出されてきた、金属錯体を均一系触媒として用いたギ酸分解による触媒的水素発生反応は、主に有機溶媒中や比較的高温において進行するため、温和な条件でギ酸から水素を効率的に発生できる触媒の開発が望まれていた。

## 2. 研究の目的

常温常圧水中の極めて温和な条件で、ギ酸を分解して水素を発生させる全く新しい有機金属イリジウム・ルテニウム複核金属錯体触媒を見出し、これをベースに、さらにその触媒能の向上を目指して、ギ酸から効率良く水素を取り出すことのできる金属錯体触媒を開発することを目的とする。一方、水中で単核金属錯体を触媒として用いて CO<sub>2</sub> を水素によりギ酸に変換して固定化する技術は、既に確立されているので、ギ酸分解により生成する CO<sub>2</sub> を再び水素貯蔵に用いることで、CO<sub>2</sub> を大気中に放出することなく循環させることができ、水中で稼働する水素発生一貯蔵システムが構築できる。更に、各種中心金属を有する単核錯体についても、ギ酸分解触媒として有効な錯体の探索を行った。

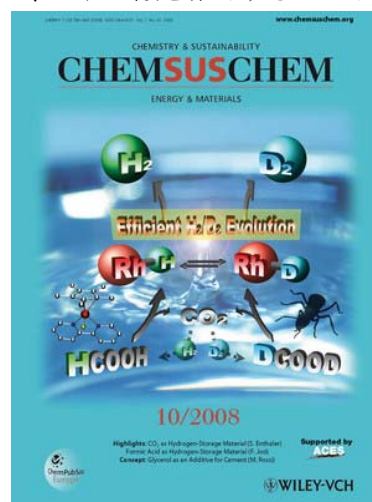
## 3. 研究の方法

有機金属イリジウム塩化物やロジウム塩化物をトリアクア錯体へと変換し、単核錯体の場合は、これを 2, 2'-ジイミン型ポリピリジル配位子と反応させ、また、複核錯体の場合は、これを別途、遷移金属アクア錯体と架橋型配位子とを反応させて得た遷移金属錯体と水中で混合して反応させ、単核および複核アクア錯体を得た。これにギ酸を反応させ

て有機金属ヒドリド錯体を得た。このヒドリド錯体のフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトルによる 3 重項励起状態生成過程 (項間交差) の観測とその速度論解析を行った。また、MLCT 励起状態からの脱プロトン化過程の観測とその速度論解析を行ない、同時に脱プロトン化の量子収率も決定した。光励起により脱プロトン化して生成した低原子価金属中心にプロトンが再結合する過程は、生成する過渡種である低原子価有機金属錯体をナノ秒時間分解過渡吸収スペクトルにより観測し、その速度論解析を行なった。また、各種金属錯体を水素発生の触媒として使い、様々な pH や温度条件での水中における触媒的水素発生を試みた。

## 4. 研究成果

有機ロジウム錯体が、常温常圧水中においてギ酸を分解して水素を発生する高効率な水素発生触媒として機能することを見出し、その反応機構について検討した。pH2.8 の有機ロジウムアクア錯体の水溶液に常温でギ酸 (HCOOH) および重水素化ギ酸 (DCOOD) を添加すると水素が発生し、この溶液の ESI-Mass 分析により、ギ酸錯体および重水素化ギ酸錯体を検出できた。同様の低 pH 条件下での重水素化したギ酸 (DCOOH) の分解による水素発生反応では、速度論的重水素同位体効果 ( $k_H/k_D = 2.1$ ) が観測された。これは、低 pH 条件ではギ酸の C-H 結合開裂過程が律速となることを示す。一方、高 pH 条件下 (pH8.9) で反応を行うと、有機ロジウムヒドリド錯体に由来すると考えられる紫外可視吸収スペクトルが観測された。この水溶液に塩基を添加すると低原子価ロジウム (I) 錯体が生成し、これに酸を添加するとヒドリド錯



体が再生した。ギ酸分解水素発生反応について、このような詳細な機構を解明した例はこれまでに無く、*ChemSusChem* 誌の表紙 (Front Cover) に採用されると共に、*Chem. Eur. J.* 誌の SPOTLIGHTS (*Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10182-10183) にも取り上げられた。

有機ロジウム単核アクア錯体を触媒として用いた、重水中 pD5.2 におけるギ酸 (HCOOH) の分解反応では、水素ガスとして HD (24 %), H<sub>2</sub> (3 %) が発生したが、同時に D<sub>2</sub> (73 %) が主に発生した。このことから、ギ酸分解により生成するヒドリド錯体が溶媒中の D<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> と反応して HD, H<sub>2</sub> が生成するが、興味深いことに、ヒドリド錯体の Rh-H 結合が開裂して低原子価錯体と H<sup>+</sup> を生じ、溶媒中の D<sup>+</sup> と効率よく H/D 交換して D<sub>2</sub> が主に生成したものと考えられる。実際、H/D 交換の至適 pH は、金属 d 軌道と、用いる配位子 π 軌道との共役の程度により著しく変化した。一方、低 pH 条件下、水中で DCOOH の分解により、高価な HD ガスを高選択的 (84 %) に得る事ができた。単核錯体に限らず、有機金属イリジウム-ルテニウム複核錯体においても、有機ロジウム単核アクア錯体と同様に金属-ヒドリド結合からの脱プロトン化が容易に起こる。有機金属イリジウム-ルテニウム複核錯体の場合、ルテニウム錯体の光増感 (光アンテナ効果) によりイリジウム-ヒドリド結合が開裂し、脱プロトン化が起こる事をフェムト秒時間分解分光法によって明らかにした。同様の手法で、光合成光捕集系を模倣した、多核ルテニウム-オスミウムポリピリジン錯体の光アンテナ効果に基づく発光の詳細な機構も明らかにした。

#### 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] (6件)

- ① Shunichi Fukuzumi, Takeshi Kobayashi, and Tomoyoshi Suenobu, *ChemSusChem*, 1, 827-834 (2008). 査読有
  - ② Switchable Antenna: a Star-Shaped Ruthenium/Osmium Tetranuclear Complex with Azobis(bipyridine) Bridging Ligands, Joe Otsuki, Arata Imai, Katsuhiko Sato, Dong-Mei Li, Mayumi Hosoda, Masao Owa, Tetsuo Akasaka, Isao Yoshikawa, Koji Araki, Tomoyoshi Suenobu, and Shunichi Fukuzumi, *Chem.-Eur. J.*, 14, 2709-2718 (2008). 査読有
  - ③ Fundamental Electron-Transfer Properties of Non-Heme Oxoiron(IV) Complexes, Yong-Min Lee, Hiroaki Kotani, Tomoyoshi Suenobu, Wonwoo Nam, and Shunichi Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 434-435 (2008). 査読有
  - ④ Renhua Qiu, Guoping Zhang, Xinhua Xu, Kangbin Zou, Lingling Shao, Dawei Fang, Yinhui Li, Akihiro Orita, Ryosuke Saijo, Hidetaka Mineyama, Tomoyoshi Suenobu, Shunichi Fukuzumi, Delie An, and Junzo Otera, *J. Organomet. Chem.*, 694, 1524-1528 (2009). 査読有
  - ⑤ 電子移動化学における Sc, Y の展開, 末延知義, 福住俊一, *Materials Integration*, 21, 43-49 (2008). 査読無
  - ⑥ 電子移動化学における希土類の利用 [希土類総説 46], 末延知義, *希土類*, 51, 1-13 (2007).
- [学会発表] (計 24 件)
- ① Tomoyoshi Suenobu (阪大院工), “Efficient Catalytic Generation of H<sub>2</sub> from Formic Acid with Water-soluble Complexes”, Second Japan-Singapore Bilateral Symposium on Catalysis; Kyoto, 2009. 1. 7 (招待講演)
  - ② 末延知義 (阪大院工), “低原子価金属-炭素 d-π 共役系の生成と反応”, 文科省科研費 特定領域研究 炭素資源の高度分子変換 第 6 回公開シンポジウム, 石川県立音楽堂邦楽ホール; 2008. 12. 5 (依頼講演)
  - ③ Tomoyoshi Suenobu (阪大院工) 他, “Efficient Catalytic Generation of H<sub>2</sub> from Formic Acid with a Water-Soluble Rhodium Complex”, The 4th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC IV); Jeju, Korea, 2008. 11. 11 (口頭発表 選抜有)
  - ④ Tomoyoshi Suenobu (阪大院工) 他, “Formation and Application of Long-Lived Charge-Separated State in Cationic Donor-Acceptor Linked Dyads Incorporated into Mesoporous Silicas”, Third International Conference on Advanced Organic Synthesis Directed toward the Ultimate Efficiency and Practicability, Ohtsu; 2008. 5. 27 (ポスター発表)
  - ⑤ Tomoyoshi Suenobu (阪大院工) 他, “Highly Efficient Hydrogen Evolution in Decomposition of Formic Acid Catalyzed by an Organorhodium Complex in Water”, Third International Conference on Advanced Organic Synthesis Directed toward the Ultimate Efficiency and Practicability, Ohtsu; 2008. 5. 27 (ポスター発表)
  - ⑥ 末延知義 (阪大院工) 他, “希土類イオンとラジカルアニオン種との錯形成制御による電子移動の触媒作用とサーモクロミズム”, 第 24 回希土類討論会, 九州大学; 2007. 5. 17 (口頭発表)
  - ⑦ 末延知義 (阪大院工), “電子移動化学

における希土類の利用”，第24回希土類討論会，九州大学；2007.5.18（受賞講演）

- ⑧ Tomoyoshi Suenobu（阪大院工）他，“Incorporation of Donor-Acceptor Linked Dyads into Zeolites”，International Symposium on Advanced Science and Biotechnology, Osaka; 2007.4.8（ポスター発表）

他16件

〔産業財産権〕

○出願状況（計4件）

- ① 名称：重水素（D<sub>2</sub>）および重水素化水素（HD）の少なくとも一方を製造する方法、並びにこれに使用するギ酸分解用触媒  
権利者：大阪大学  
発明者：福住俊一、小林岳史、末延知義  
種類：特願  
番号：2009-060187  
出願年月日：2009年3月12日  
国内外の別：国内
- ② 名称：重水素（D<sub>2</sub>）および重水素化水素（HD）の少なくとも一方を製造する方法およびこれに使用するギ酸分解用触媒  
権利者：大阪大学  
発明者：福住俊一、小林岳史、末延知義  
種類：特願  
番号：2008-256900  
出願年月日：2008年10月1日  
国内外の別：国内
- ③ 名称：ギ酸分解用触媒、ギ酸の分解方法、水素製造方法、ギ酸製造および分解用装置  
権利者：大阪大学  
発明者：福住俊一、小林岳史、末延知義  
種類：特願  
番号：2007-247549  
出願年月日：2007年9月25日  
国内外の別：国内
- ④ 名称：電子供与体・受容体連結分子を挿入した多孔性物質とその製造方法および高温での電荷分離状態の生成  
発明者：福住俊一、伊藤彰規、末延知義  
権利者：大阪大学  
種類：特願  
番号：2007-87334  
出願年月日：2007年6月25日  
国内外の別：国内

〔その他〕

- ① 【受賞】 末延知義（阪大院工），平成19年度日本希土類学会奨励賞（足立賞）  
「電子移動化学における希土類の利用」  
2007.5.18

- ② 【新聞掲載】 ギ酸から水素製造 単核金属錯体触媒を開発 常温常圧下で高効率  
化学工業日報 1面，2009.1.9.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末延 知義(SUENOBU TOMOYOSHI)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：90271030

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者