

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
愛知工業大学 工学部応用化学科	教授	梶田 裕二

研究テーマ

低環境負荷かつ高効率な電気化学的水素製造システム

研究報告

1. 研究の背景と目的

活性中心に[FeFe]並びに[NiFe]のような二核構造を有する酵素ヒドロゲナーゼは、水素の活性化を可逆的に進行することが知られており、 10^4 s^{-1} という非常に高い触媒回転頻度 (TOF) で水素生成を触媒する。そのため、近年、貴金属を用いず、安価な卑金属を利用するという元素戦略の観点からも、生物に倣った鉄やニッケル等の第一遷移金属イオンを基盤とした錯体触媒に関する研究が活発化している。DuBoisらは、水素生成錯体触媒として [FeFe]ヒドロゲナーゼの持つペンダントアミンを模倣し、第二配位圏にペンダントアミンを組みこんだ合成触媒を開発してきた。2つのアミンを含む環状ジホスフィン配位子である P_2N_2 型配位子のペンダントアミンは、エネルギー変換反応に大きな影響を与える「プロトン捕捉部位」として機能する。この $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}}_2\text{N}^{\text{R}'}_2)_2]^{2+}$ 錯体は、 H_2 の酸化と生成の両方の作用を示し、電気化学的な均一系触媒として働いている。ペンダントアミンの「プロトン捕捉部位」としての利点を得るには、それが適切な塩基性を持ち、金属中心に対して適切な位置にあることが必要である。我々も彼らとほぼ同時期に、同様の観点から異なる P_2N_2 型配位子を有する Ni(II)錯体を合成し、水素生成の研究を遂行してきた。本研究では、結果的には遂行できなかったが、嵩高い疎水性イオン液体を電極表面に修飾しナノ空間反応場を合成し、水素生成能を有するニッケル等の卑金属系錯体触媒を担持した水素製造デバイスを創製し、低過電圧で水から水素を高効率かつ長寿命で生成する革新的触媒システムを開拓することを目標とした。

2. 研究成果および考察

本研究では、4種類の N_2P_2 型 Ni(II)錯体として、アミノ基をもたない無置換体 $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})_2](\text{BF}_4)_2$ 、アミノ基置換体 $[\text{Ni}(\text{L}_{\text{NH}_2})_2](\text{BF}_4)_2$ 、ネオペンチル置換体 $[\text{Ni}(\text{L}_{\text{NHNp}})_2](\text{BF}_4)_2$ 、ジメチル置換体 $[\text{Ni}(\text{L}_{\text{NMe}_2})_2](\text{BF}_4)_2$ の合成を行い、構造学および分光学的、電気化学的比較を行った。X線構造解析結果の比較から固体状態における挙動を、UV-vis スペクトル測定と NMR スペクトル測定の結果の比較から溶液状態における挙動を、CV 測定結果から電気化学的酸化還元挙動について検討した。

構造解析した4つの錯体の結晶構造を図1に示す。いずれの錯体も中心金属に配位子 L が二座でビスキレート配位しており、Ni 錯体の軸方向に対アニオンである2つの BF_4^- の存在が確認できるが、結合長は 3 \AA 以上で非常に長く、対アニオンの配位は見られない。また平面性からの歪み指数 t_4 値は

~0.20 程度であることから少し歪んだ平面構造であった。各配位原子のピリジン(N)及びホスフィン(P)と Ni 原子間の結合長は表の通りであり、 $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})_2](\text{BF}_4)_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{L}_{\text{NH}_2})_2](\text{BF}_4)_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{L}_{\text{NHNp}})_2](\text{BF}_4)_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{L}_{\text{NMe}_2})_2](\text{BF}_4)_2$ でほぼ近い値を取っており、固体状態においてこれらの錯体と同様な配位環境を有していた。

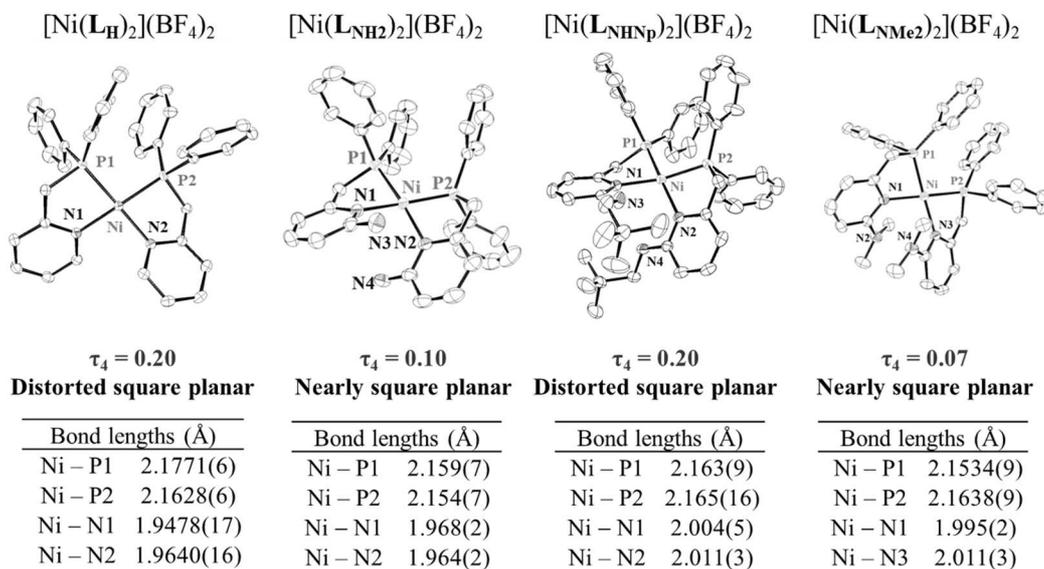


Figure 1. Comparison of crystal structures and the selective bond lengths for $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ni}(\text{L}_{\text{NH}_2})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ni}(\text{L}_{\text{NHNp}})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ni}(\text{L}_{\text{NMe}_2})_2](\text{BF}_4)_2$.

UV-vis スペクトル測定において、錯体 $[\text{Ni}(\text{L}_\text{H})_2](\text{BF}_4)_2$ は測定溶媒の種類に因らず同様な吸収帯を示した。錯体を有機溶媒中に溶解させると橙色を呈し、400 nm 付近にモル吸光係数 $\epsilon = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の吸収帯が観測された。これは低スピン Ni(II)平面錯体の d-d 遷移に帰属される吸収帯であり、溶液中においても固体状態と同様の構造を保持していることが分かる。また、他の錯体と比較してもモル吸光係数の大きさに多少の違いがあるものの、いずれの錯体においても同様な吸収帯を持ち、溶液状態においても同様な配位環境を有することが分かる。 ^1H NMR スペクトル測定において、 $\text{MeCN-}d_3$ 中では常磁性錯体由来のスペクトルが得られた。一方で CD_2Cl_2 中では反磁性錯体由来の鋭いスペクトルが得られた。 $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトル測定において、配位性の溶媒である $\text{MeCN-}d_3$ 中では化学シフト $\delta = 40\text{-}50 \text{ ppm}$ 近傍に常磁性に特有なブロードした単一のスペクトルが得られた。これらのことから、配位性のアセトニトリル溶液中では軸位に MeCN が配位した構造を取り、高スピン 6 配位八面体構造を有していると推測される。一方で非配位性の CH_2Cl_2 中では化学シフト $\delta = 48.86 \text{ ppm}$ に鋭いピークが得られ、非配位性溶媒中では低スピン平面四配位構造を保持していることが分かる。

次に電気化学的挙動を見ると、Ni(II/I)と Ni(I/0)に由来する酸化還元波は、それぞれ $E_{1/2} = -0.86 \text{ V}$ および $E_{\text{pc}} = -1.73 \text{ V}$ で準可逆系および不可逆系として観測された。各ピーク電流値(i_p)を掃引速度の平方根に対してプロットすると比例関係を示し、電極表面の吸着系ではなく拡散系であることが分かる。Ni(II/I)の酸化還元波と Ni(I/0)の還元波は、全ての錯体でほぼ同じ位置で観測されたことから、アミノ基のあるなしに関わらず、同様な電気化学的挙動を示すことが分かった。

これら錯体について電気化学的水素生成反応を評価したところ、触媒回転数(TOF)及び過電圧

(Overpotential)は次のようになった。[Ni(L_H)₂](BF₄)₂ (TOF, Overpotential = 1,060 s⁻¹, 710 mV)、[Ni(L_{NH2})₂](BF₄)₂ (TOF : OP / 8,800 s⁻¹, 470 mV)、[Ni(L_{NHNp})₂](BF₄)₂ (TOF : OP / 25,000 s⁻¹, 550 mV)、[Ni(L_{NMe2})₂](BF₄)₂ (TOF : OP / 32,000 s⁻¹, 620 mV)と、アミン基の塩基性度を変化させることにより、水素生成能を向上させることが明らかとなった。

これまでの電気化学的水素生成触媒の問題点は、(i)高い過電圧で水素を生成していた、(ii)強酸下でないと触媒回転数(TOF)が上らない、(iii)水素が生成しても効率が悪く寿命が短い、ということであった。我々のこれまでの研究で、P₂N₂系ニッケル錯体が弱酸下(酢酸)、-0.47Vという低過電圧で、TOF = 33,000 回/秒という高効率水素生成を見出すことができた。しかし、酢酸がプロトンを失うことで酢酸イオンが生成し、これがニッケル錯体に配位して寿命を短くすることが課題である。別の研究で、嵩高い疎水性イオン液体を修飾した電極上では還元状態にある不安定な反応中間体が水中でも安定化され、電極表面上での電子移動速度が速く触媒反応がスムーズに進むことを見出している。本研究では両者の長所を組み合わせることにより水素生成反応に変革を図るものであったが、残念ながら本研究の遂行期間内にはデバイスの創製まで達成できなかった。しかし、担持する触媒だけでもかなりの水素生成能力を有することがわかり、目的は達成できたと考えている。

3. 将来展望

水素は、燃料電池の燃料として、またアンモニア合成や石油精製、各種化成品の原料として欠くことができない。水素の現在の主要な製造プロセスは化石燃料の水蒸気改質法であり、環境への負荷の極めて大きい方法である。特に今後は「水素社会」の到来により、燃料電池などの燃料としての需要が高まると考えられ、これまで以上に水素が求められる。また、化石燃料を改質して水素を精製する際に多大なエネルギーを投入しており、CO₂の排出も伴う。そのため、省エネやCO₂削減の観点からも化石燃料の水蒸気改質法に替わる低環境負荷で高効率な水素製造法が求められている。本研究ではナノ反応場への担持まではできなかったが、ナノ反応場は不安定な活性中間体を安定化させる性質があり、本研究で創製した触媒の担持により、今後、大きな成果が得られるものと考えている。

4. 研究発表

- [1] The Steric Effect in Preparations of Vanadium(II)/(III) Dinitrogen Complexes of Triamidoamine Ligands Bearing Bulky Substituents, *Molecules*, 27, 5864 (pp 1-15) (2022), Yoshiaki Kokubo, Itsuki Igarashi, Kenichi Nakao, Wataru Hachiya, Shinichi Kugimiya, Tomohiro Ozawa, Hideki Masuda, and Yuji Kajita
- [2] Syntheses, Characterizations, Crystal Structures, and Protonation Reactions of Dinitrogen Chromium Complexes Supported with Triamidoamine Ligands, *Inorg. Chem.*, 62(14), 5320-5333 (2023), Yoshiaki Kokubo, Kazuki Tsuzuki, Hikari Sugiura, Chiaki Yamamoto, Shunsuke Yomura, Yuko Wasada-Tsutsui, Tomohiro Ozawa, Sachiko Yanagisawa, Minoru Kubo, Shinichi Kugimiya, Hideki Masuda, and Yuji Kajita
- [3] Preparations of trans- and cis-μ-1,2-Peroxodiiron(III) Complexes, *Molecules*, 29(1), 205 (pp.1-13) (2024), Yuji Kajita, Masaki Kubo, Hidekazu Arii, Shinya Ishikawa, Yamato Saito, Yuko Wasada-Tsutsui, Yasuhiro Funahashi, Tomohiro Ozawa, and Hideki Masuda