

研究成果報告書

所属機関
工学院大学

職名
准教授

氏名
栗村 直人

研究テーマ

アミノ酸金属ポリマーによる水素ガス生成触媒の高性能化

研究報告

1. 研究の背景と目的

【背景】

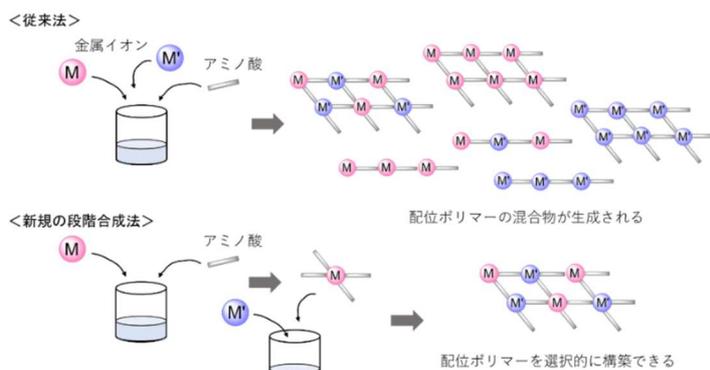
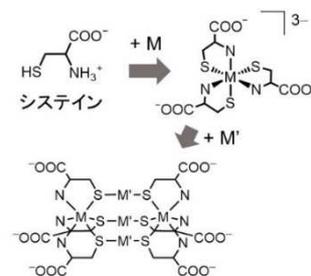
化石エネルギー資源、希有金属資源・資材の枯渇は持続的な未来にとって自明の脅威である。2015年に採択された持続可能な開発目標（SDGs）に、目標7（エネルギーをみんなにそしてクリーンに）、目標9（産業と技術革新の基盤をつくろう）として挙げられるように、エネルギーの問題と関連技術の開発は、喫緊の重要課題に位置付けられている。化学者は、新たな化合物を作り出すことでこれを解決しようとする立場にあるが、真に持続的な社会の実現のためには、原材料や工程にコストのかかる従来型の合成アプローチではその解決は不可能であり、今後は、豊富な天然資源を原料とした合成に手間の要らない材料開発が必然と求められる。

特に、多くの研究者が追究する人工光合成とそのアウトプットである「酸化還元触媒」に目を向けると、過去に隆盛を極めたルテニウムなどの第二および第三遷移金属錯体触媒は、現在、第一遷移金属錯体へとシフトし、金属側の問題は解決しつつある。しかしながら、第一遷移金属シフトは、その代償として有機配位子の複雑化と合成の多段階化を生み出しており、「豊富な天然資源を原料とした合成に手間のいらぬ化学」という大原則はおざなりになっていると言わざるを得ない。そこで、市販のシンプルな有機分子と非レア金属からなる触媒錯体を開発する基礎研究こそが、遠回りに見えて最善の道であると考えられる。

研究代表者は、天然アミノ酸のシステインやペニシラミンを配位子とした硫黄架橋多核金属錯体（右図）の開発を進めている。この錯体群の合成は、含硫アミノ酸に金属イオンを段階的に混ぜる「硫黄架橋多核錯体アプローチ」であり、多段階の有機合成を一切必要としない。さらに最近、これを用いた配位ポリマーを新たに開発し、それらが水の還元と酸化を触媒することを報告した。

配位ポリマーは、難溶性のために不均一触媒としての応用が可能であるが、電極触媒として用いる研究は発展途上であり、ここ10年間ほどで、世界中で急増している。しかし、一般に、複数の連結部位を有する配位子を用いるため、単に混合するだけでは、連結様式の異なる複数の配位ポリマーが生成してしまい、単離は困難である。さらに、その材料調製には高温合成や極高温焼成が必要であり、その合成技術は依然として不足している。

研究代表者は、「機能を生み出すために合成コストをかけてはいけない」との思いから、「天然素材の分子を単に順序よくうまく組み合わせるだけで、機能を生み出せないのか」、との着眼から研究をスタートし、これまでの5年間で成果を得ている。アミノ酸を有機配位子として用いた配位ポリマーの簡便な構築方法を実証したほか、従来の「硫黄架橋多核錯体アプローチ」に加え、アミノ酸の配位部位を順次、金属イオンに連結させる「段階的配位アプローチ」によってアミノ酸配位ポリマーの単結晶化に成功している（右図）。これにより、複数の異なる金属イオンを選択的に導入可能になり、金属イオン間の共同効果によって、新たな機能を



見出した

水素ガスの生成触媒の研究は古くから行われているが、そのほとんどはルテニウムなどの貴金属か、ホスフィンを含む有機分子あるいは多段階合成を要する有機分子からなる。あるいは高温焼成などコストの高い合成手法を要する無機化合物が主役である。本研究によって期待されることは、これまで本質的な問題でありながら実現の難しかった、「安価で環境にやさしい電気化学的水素生成触媒分子の開発」を可能にすることにある。将来的には、天然豊富な材料で誰もが簡単にその場で燃料を自由に作り出す、そんな分子技術創生の礎としたい。地味ではあるが、誰もこのような観点からは研究をしておらず、研究代表者がこれまで取り組んできたアミノ酸金属触媒をより追究することで、将来的に破壊的イノベーションになりうると強く期待している。

【研究目的】

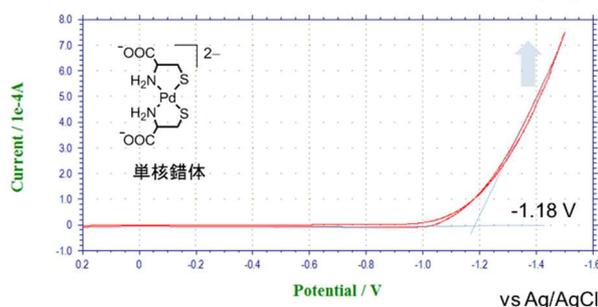
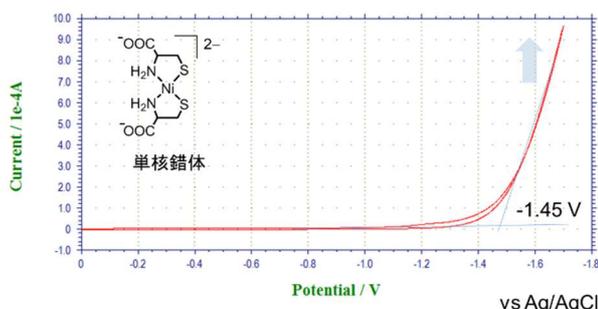
そこで本研究では、触媒として働くアミノ酸金属錯体を、自在に配位結合で連結して、配位ポリマーを合成し触媒機能を調べることで、実用に耐えうるアミノ酸配位ポリマーの開発を行うことを目的とする。これにより、「アミノ酸を配位子とする配位ポリマーによる実用可能性の高い水還元触媒機能」を創出し、究極的目的である、「天然素材でつくる水からの高効率水素発生システムの確立」に資する研究を提案する。

2. 研究成果および考察

（研究項目 [A]）「水還元触媒を示すアミノ酸金属錯体の合成」

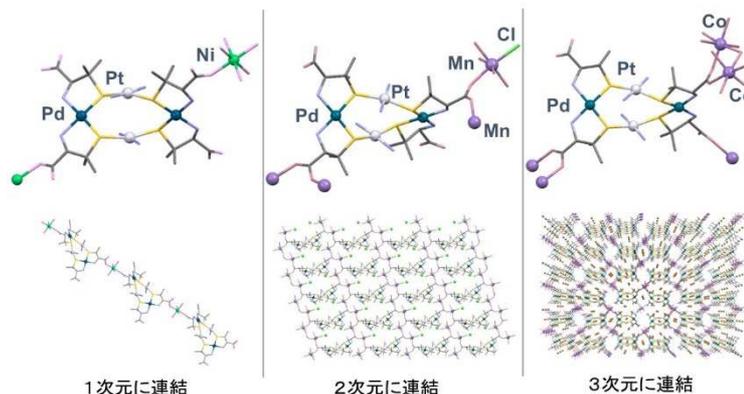
これまでに得られているアミノ酸金属錯体のうち、平面型ニッケル(II)錯体やパラジウム(I)錯体は水溶液のサイクリックボルタムメトリーにより、水素還元触媒電流を示すことが分かっている（右図）。一方で、コバルト(III)などの八面体型金属錯体では、水素還元触媒電流を示すものの、その繰り返し測定では電流値の減少が確認され、還元過程における不可逆性が確認された。このことから、水素還元触媒配位ポリマー構築のためのドメインとしては、平面型錯体を用いることとした。

次にこれら平面型金属錯体を他の金属イオンで架橋した多核金属錯体についても同様に水素還元触媒機能の調査を行った。その結果、架橋金属イオンが酸化還元活性のものを用いると、架橋金属イオンの還元と同時に触媒電流が減少することが確認され、酸化還元不活性のものを用いる方が触媒電流を向上することを見出した。



（研究項目 [B]）「多孔性構造をもつ配位ポリマー結晶の構築」

平面型アミノ酸錯体には、非配位状態のカルボキシ基がある。そこで、ペニシラミンを用いた平面型パラジウム錯体[Pd(D-pen)₂]²⁻を用いて、3種の金属イオンで連結した錯体ポリマーを調査したところ、PdPtNi、PdPtCo、PdPtMn配位ポリマー[(MX₂)_nPd₂Pt₂(NH₃)₄(D-pen)₄]の結晶が得られ、これらが、1次元、2次元、3次元の配位ポリマーであることが明らかになった。このことから、用いる金属イオンの組み合わせによって、各種の次元性をもつ配位ポリマーを作り分けることができた（右図）。



(研究項目 [C]) 「配位ポリマー結晶による不均一系水還元触媒機能の確立」

開発した配位ポリマー結晶を電極に固定化して修飾電極を作成し、これを作用電極として触媒能の調査をおこなった。その結果、水素発生の活性は用いる金属イオンとポリマー構造の次元性に依存し、1次元ポリマー構造をもつPdPtNi < 2次元ポリマー構造をもつPdPtMn < 3次元ポリマー構造をもつPdPtCoの順に、活性と安定性が向上することが分かった（右図はTOF値の比較）。

	TOF
単核錯体	0.006 s ⁻¹
1次元ポリマー	0.012 s ⁻¹
2次元ポリマー	0.020 s ⁻¹
3次元ポリマー	0.025 s ⁻¹

(研究項目 [D]) 「薄膜化と高効率化」

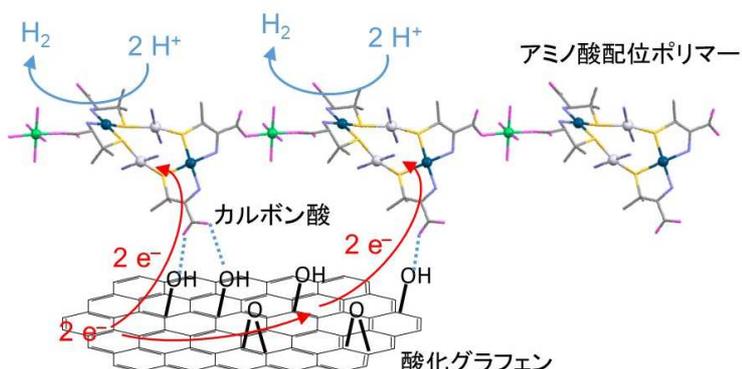
次に、ピロールとの混合による電解薄膜形成を検討した。ピロール溶液に錯体の結晶を混合したのち、電解を行うことで、ポリピロール膜の作成を確認した。しかし、そこに配位ポリマーが取り込まれておらず、薄膜形成のより細かな条件調査が求められた。

最後に、配位ポリマー結晶の伝導性を上げるために、グラフェン類との混合を検討した。予備実験として既知の金属錯体を用いて検討した結果、予想通り、グラフェン類のような伝導物質との混合によって錯体結晶への伝導性が改善され、より高い触媒電流を確認することができた。

3. 将来展望

3種の金属イオンを複合化することで水素ガス生成触媒能力が向上することが本研究で示された。組み合わせによっては、活性を向上させる場合と低下させる場合があり、ポリマー構造の次元性を向上させること、ポリマー構造の空隙率を向上させること、が安定で活性の高い触媒の構築に重要であることが示された。さらに、予備的にグラフェン類との混合を検討したところ不均一触媒効率が向上することが見いだされた。

以上のことを踏まえて、今後は4種類以上の金属イオンの複合化がさらなる活性向上に寄与するのではないかと考えている。特に金属イオン同士の電子的な相互作用をより積極的に導入したい。また、酸化グラフェン類との複合化と薄膜化を検討し、活性のさらなる向上を目指したい（右図）。



4. 研究発表

<国際学会発表>

1. “Heterotetrametallic Coordination Polymers Derived from Sulfur-containing Amino Acid”, R. Madarame, J. Nomura, A. C. M. San Estaban, and N. Kuwamura, The 28th International SPACC Symposium, 2023.

<論文>

1. “Stereoselective Construction of a Discrete Heterotrimetallic Complex by a Heteroleptic Reaction of Mixed Two Metalloligands”, Jinya Nomura, Ryotaro Madarame, Naoto Kuwamura, Takumi Konno, 投稿予定.