

小江 誠司

九州大学大学院工学研究院
教授

電子貯蔵触媒技術による新プロセスの構築

§ 1. 研究成果の概要

本研究の中間時点(研究開始 2.5 年後)での達成目標は、 H_2 を電子源とし、電子を貯蔵・放出する電子貯蔵触媒を用いる光・電気駆動型の CO_2 電子還元、還元的アミド合成反応、還元的タンデム反応、C-C 結合生成の開発であり、反応装置のプロトタイプ(単セル型)を構築することである。本年度は、反応装置のプロトタイプ(単セル型)を作成した(図1)。アノードには電子源(燃料)である H_2 と CO を接続し、カソードには電子受容体である O_2 と H_2O_2 を接続し、反応装置が駆動して目的の触媒反応を in-situ で観測できることを示した。

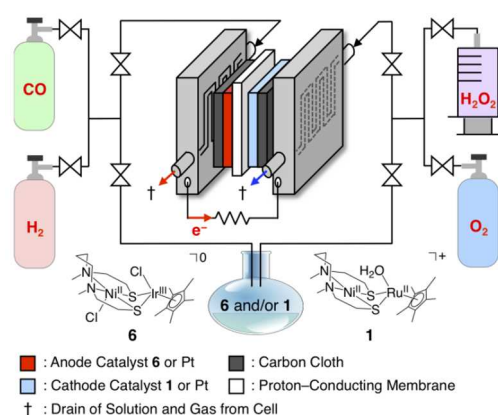


図1 反応装置のプロトタイプ

研究終了時点(研究開始 5.5 年後)での達成目標は、 H_2 だけでなく H_2O を電子源とする、電子貯蔵触媒を用いる光・電気駆動型の CO_2 電子還元、還元的アミド合成反応、還元的タンデム反応、C-C 結合生成の構築である。また、連続的に複数の反応を制御し、目的の生成物を合成する光・電気駆動型の還元的タンデム反応の構築も行うことである。本年度は、 H_2 と H_2O の酸化反応メカニズムについて理論化学により、以下のとおり詳細に検討した。

Ir(III)アクア錯体による H_2 のヘテロリティックな活性化反応の律速段階は、Ir(III)アクア錯体のアクア配位子 H_2O と H_2 の置換反応である。その後の H_2 のヘテロリティックな開裂では、 H^+ を引き抜くために、水素結合ネットワークで連結された H_2O クラスタ(DFT 計算では 3 分子の H_2O)を必要とする。その後、電極上で Ir(III)ヒドリド錯体が酸化される反応では、まず 1 電子酸化と 1 プロトンの放出が起こり、同時に H_2O が配位することで Ir(II)アクア錯体を生成する。次に、もう 1 電子の酸化

が起こり、Ir(III)アクア錯体に戻ることで、H₂酸化反応サイクルは完結することを示した。

一方、Ir(III)アクア錯体によるH₂Oの酸化反応では、電極上で2電子酸化と2プロトンの放出が段階的に起こりIr(V)オキソ錯体を生成する。その後のO-O結合生成は、外圏のH₂Oによるオキソ配位子への求核攻撃によって進行し、Ir(III)ヒドロペルオキシド錯体を生成する。Ir(III)ヒドロペルオキシド錯体は、電極上で1電子酸化されると1プロトンの放出が起こり、Ir(III)ヒドロペルオキシラジカル錯体が生成する。その後、O₂の脱離と同時にH₂Oの配位が起こり、Ir(II)アクア錯体となり、最後に電極で1電子酸化され、Ir(III)アクア錯体に戻ることで、H₂O酸化反応サイクルは完結することを示した。

また、本年度はプラスチック分子多電子酸化反応において、予備実験としてプラスチック同様にマクロ分子であるリグノセルロース、具体的にはススキを本電気化学反応系に適用した結果、100–150 °Cにおいて反応開始電圧約0.2 VでカソードからH₂、アノードからCO₂が生成することを明らかにするとともに、アノード反応が4電子反応に従って進行していることを確認した。

【代表的な原著論文】

(1) Mori, Yuki; Ando, Tatsuya; Matsumoto, Takahiro; Yatabe, Takeshi; Kikkawa, Mitsuhiro; Yoon, Ki-Seok; Ogo, Seiji. * **Multifunctional Catalysts for H₂O₂-resistant Hydrogen Fuel Cells.** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*(48), 15792–15796.

§ 2. 研究実施体制

(1) 小江グループ(九州大学)

① 研究代表者:小江 誠司(九州大学大学院工学研究院 教授)

② 研究項目

- ・電子貯蔵触媒の設計・合成
- ・電子貯蔵触媒の構造解析
- ・電子貯蔵触媒の性能評価(フラスコ実験)
- ・電子貯蔵触媒の性能評価(電気化学実験)

(2) 日比野グループ(名古屋大学)

① 主たる共同研究者:日比野 高士(名古屋大学環境学研究科 教授)

② 研究項目

- ・リグノセルロース(ススキ)をモデル燃料としたアノード多電子反応の実証試験
- ・プラスチック類(スポンジ)のリン酸への溶解性を光学顕微鏡で観察
- ・100–200 °Cでリン酸に溶解したスポンジサンプルの FT-IR 測定
- ・100–200 °Cで溶解したスポンジサンプルの中和による再析出とその分子量分布測定

(3) 金子グループ(九州大学)

① 主たる共同研究者:金子 賢治(九州大学大学院工学研究院 教授)

② 研究項目

- ・走査型透過電子顕微鏡を用いた電子貯蔵触媒の構造・組成解析