

研究終了報告書

「光で駆動するメタン酸化電池の開発」

研究期間：2017年10月～2021年3月

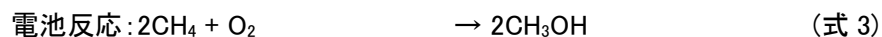
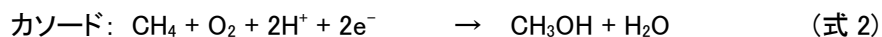
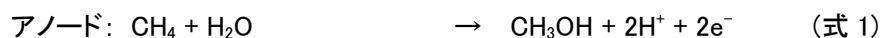
(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年6月まで延長)

研究者：松本 崇弘

1. 研究のねらい

「気候危機」とさえ呼称される気候変動問題は、SDGs やプラネタリー・バウンダリーによっても世界的に警鐘が鳴らされている喫緊の課題である。この気候危機に際して、地方自治体・民間企業・NPO等は「ゼロカーボン」の実現に向けて取り組んできており、世界各国が温室効果ガス実質ゼロを目標に掲げている。世界的な目標であるゼロカーボンを実現するためには、再生可能エネルギーに基づく地産地消・オンサイト型のエネルギー・資源循環システムの構築、すなわち、地域社会の合理的デザインが必要である。

このような社会的背景の中で、我々科学者が取り組むべき喫緊の研究課題は、炭素循環社会に資する新科学技術開発である。すなわち、あらゆるエネルギー・化成品のリソースである化石資源から脱却し、再生可能エネルギーのみで化成品を製造可能な新プロセスの創出がニューノーマルな持続可能社会の構築に必須である。そのような状況の下、本研究では、再生可能エネルギーであるバイオマスから製造可能なメタンの新変換反応の開発を目標とする。しかしながら、メタンは非常に高い C-H 結合解離エネルギーを持つ不活性分子であるが故に、物質変換が極めて困難である。この不活性分子の変換反応を目的とする研究はこれまで多くなされてきたが、未だにメタンの活性化は高難度反応として残されている研究課題である。すなわち、メタンの活性化にはこれまでとは全く異なるアプローチが必要である。本申請では、光エネルギーと有機金属錯体を用いる革新的方法でメタンの物質変換を目指しており、研究課題名は「光で駆動するメタン酸化電池の開発」である。本研究課題では、アノード(式1)とカソード(式2)の両極で光を利用して有機金属触媒を介してメタンを酸化し、全体としては、発電しながら、メタンからメタノールを製造する固体高分子形燃料電池の構築を目指す(式3)。この電池を開発するにあたり、電極である触媒の開発が重要な鍵となりうる。本研究では、研究初期は触媒開発に注力し、最終的には電池開発・発電に到達する指針を進めている。



2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、非常に高い C-H 結合解離エネルギーを持つメタンを活性化するために、有機金属錯体を媒体として光エネルギーを有効利用することを戦略としている。これまでの有機金属錯体の光励起状態は、電子移動反応への適用がほとんどであるが、本研究では、光励起状態を水素原子引き抜き反応や酸化的付加のような化学反応に適用する。すなわち、触媒分子デザインにより金属中心と配位子との電荷移動吸収を制御することによって合目

的に励起状態を創り出し、狙った反応性を発現させる。多くの金属錯体は紫外・可視領域に電荷移動吸収帯(LMCT、MLCT、MMCT、LLCT)を有しており、光励起状態は必ず存在する。また、ナノ秒オーダーの寿命を持つ光励起状態を創り出すことができれば、基質との反応が十分可能であると言われている。以上の要件に基づき、分子設計によって目的の反応に応じた光励起状態を発現させ、メタンの活性化が可能であると考えられる。そのような戦略を基盤とし、本研究では、以下に示すように、テーマ1ではアノード触媒開発、テーマ2・3ではカソード触媒開発、テーマ4では最終目標である「光で駆動するメタン酸化電池の開発」を実現する。現状の到達状況は、テーマ4の特許を申請済であり、テーマ1-4については論文執筆中である。

テーマ1: Ir 錯体によるメタンの光酸化(アノード触媒開発)

テーマ2: Ru 錯体によるメタンの光酸化(カソード触媒開発)

テーマ3: 光で駆動するメタン酸化電池の開発(電池開発)

新型コロナウイルス感染症の影響を受け、3ヶ月間研究期間を延長し、テーマ1-3に関して次のように進展した。テーマ1では、Ir 錯体によるメタンの光酸化反応について溶媒や光強度・波長を種々検討することで最適反応条件を見出し、また、中心金属のIrをFeに置換した触媒を用いてメタンの光酸化反応を検討し、メタノールの生成を確認した。テーマ2では、Ru オキソ錯体によるメタンとエタンの光酸化反応の最適条件を決定することができ、メタンからはメタノールとホルムアルデヒド、エタンからはエタノールとアセトアルデヒドが生成することを明らかにした。テーマ3では、光で駆動するメタン酸化電池の発電性能の向上を目指し、担体や錯体と担体とのリンカーについて検討を行った。

(2) 詳細

テーマ1「Ir 錯体によるメタンの光酸化」

本テーマでは、シクロペンタジエニル配位子を持つ Ir(CO)₂ 錯体 1 を用いてメタンの光酸化によるメタノールの生成を確認している(図1)。光照射下で錯体 1 と高圧のメタン(5 MPa)との反応によって、メタンが酸化的付加し、メチル・ヒドリド錯体 2 を生成する。この錯体 2 の Ir 中心に結合したメチル基とヒドリド基は、それぞれ特徴的な NMR 領域に観測されている。次いで、錯体 2 に O₂ または H₂O を添加し、光照射することでメタノールが生成す

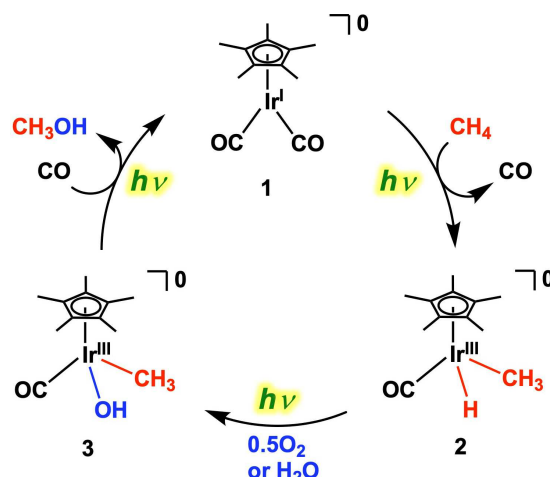


図1 Ir 錯体によるメタンの光酸化メカニズム

ることを ¹H NMR 分光法と GC-MS によって明らかにしている。現在、実験的・計算化学的にメカニズムの解明を行っている段階である。当初の目的通り研究は進捗しており、現在は論文執筆中である。

新型コロナウイルス感染症の影響を受け、3ヶ月間研究期間を延長し、溶媒や光強度等の反応条件の最適化を行い、メタノールの生成量が最大となる反応条件を決定した。また、反応メカニズムの解明に関しても進展し、同位体実験や速度論的考察等により、図1のメカニズムを明らかにした。さらに、中心金属の Ir を Fe に置換した有機金属錯体を用いて、メタンの光酸化反応の検討も行なった。Ir のようなレアメタルから Fe のようなベースメタルへの置換は、環境の観点からも重要なリソースシフトである。有機 Fe 錯体は、反応性の制御の難しさから取り扱いが困難であるが、Ir 錯体によるメタンの光活性化反応から得られた知見を基に、反応条件の最適化を行うことで、メタンからメタノールの生成を確認した。

テーマ2「Ru 錯体によるメタンの光酸化」

本テーマでは、 $\text{Ru}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2$ 錯体 5 による光駆動型のメタン酸化反応を見出している(図2)。 $\text{Ru}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2$ 錯体 5 は、室温・水中で安定であり、出発錯体 4 から酸素との反応によって容易に合成することができる。この錯体 5 は、ESI-MS によって同定しており、理論計算からも、水中において $\text{Ru}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2$ 構造が支持されている。また、理論計算によると、基底状態のスピン状態は $S=0$ であり、これは、錯体 5 の $^1\text{H NMR}$ と ESR 分光法から得られた反磁性の実験事実と一致している。さらに、 $\text{Ru}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2$ 錯体 5 の振動情報を取得するために、共鳴ラマンおよび赤外分光法によって同定を進めている。錯体 5 の光励起状態である錯体 6 は過渡吸収分光法により観測しており、ナノ秒スケールの寿命を持つことを明らかにしている。この光励起状態は基質を添加することで寿命が短くなることから、錯体 6 が基質と反応していることを示している。この光励起状態の理論計算は、オキソ配位子 ($\mu\text{-O}$) にラジカル性が生じることが水素原子引き抜き反応の要因になっていることを示しており、すなわち、合理的な合目的分子設計がメタンの C-H 結合を活性化したと説明することができる。この反応メカニズムの解明のために、 $^{16}\text{O}_2$ 存在下で $\text{Ru}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-}^{18}\text{O})_2$ 錯体 (^{18}O ラベル化 5) と CH_4 との反応を調べたところ、生成物として $\text{CH}_3^{16}\text{OH}$ が得られたことから、メタノールの酸素原子の由来は、架橋のオキソ配位子 ($\mu\text{-O}$) ではなく、酸素分子 (O_2) であることが明らかとなった。即ち、光励起状態 6 とメタンとの反応によって生成したメチルラジカル ($\text{CH}_3\cdot$) が酸素と反応し、次いで、得られたメチルペルオキシラジカル ($\text{CH}_3\text{OO}\cdot$) が二量化し ($\text{CH}_3\text{OOOCH}_3$)、酸素分子が脱離することでメキシラジカル ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$) が生成し、その後、メキシラジカル ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$) が錯体 7 から水素原子を引き抜き、メタノールが生成したと推測できる。このメカニズムは理論計算に基づいた結果と一致している。本テーマは当初の目的通り研究は進捗しており、現在は論文執筆中である。

新型コロナウイルス感染症の影響を受け、3ヶ月間研究期間を延長したことで、Ru オキソ錯体によるメタンの光酸化反応によってメタノールだけでなく、4電子酸化されたホルムアルデヒドの生成を確認することができた。この反応では6電子酸化されたギ酸は検出されていない。メタンの光酸化反応と同様の条件でメタノールを基質として光酸化反応を検討したところ、ホルムアルデヒドが生成したことから、Ru オキソ錯体によるメタンの光酸化反応では、Russell termination のようなメカニズムでホルムアルデヒドが生成しているのではなく、メタノールの過酸化でホルムアルデヒドが生成したと考えられる。また、エタンの光酸化反応を検討したところ、エタノールと4電子酸化されたアセトアルデヒドの生成が観測されており、6電子酸化された酢酸は生成しなかった。

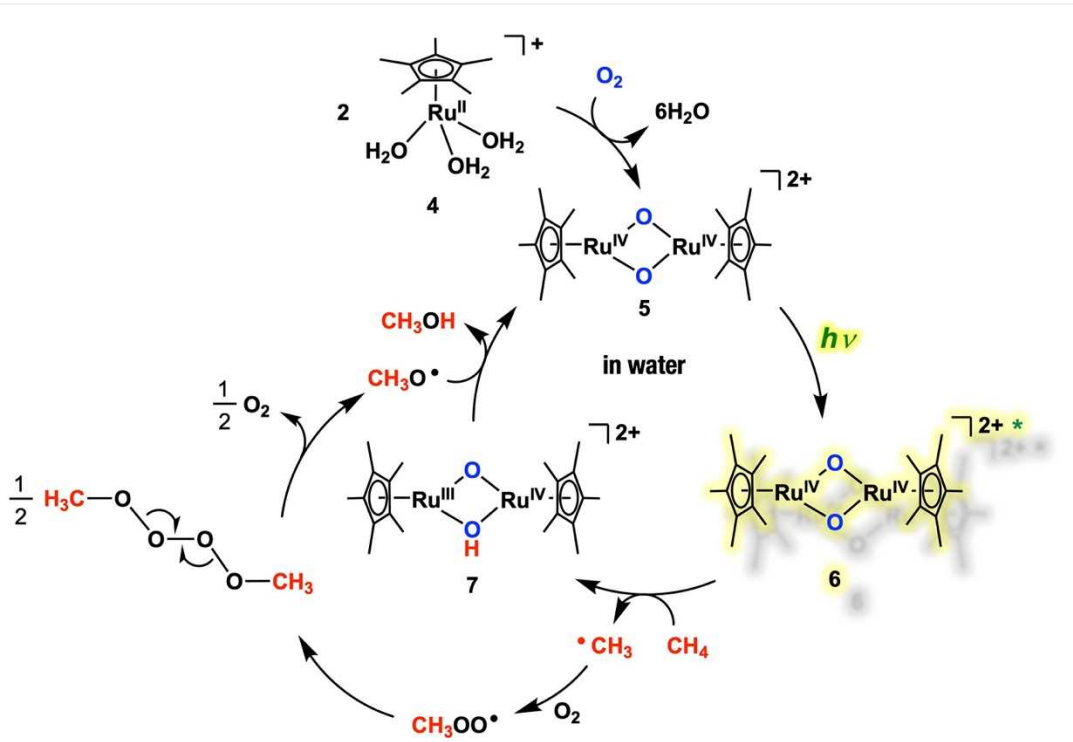
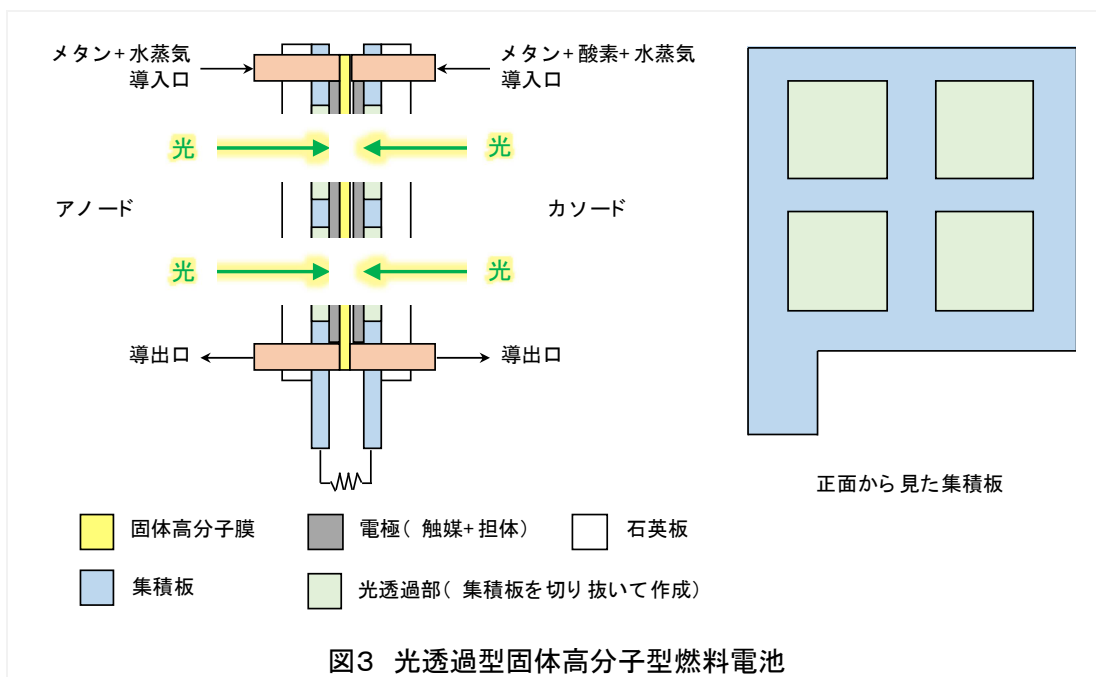


図2 Ru₂^{IV}(μ-O)₂ 錯体によるメタンの光酸化メカニズム

テーマ3「光で駆動するメタン酸化電池の開発」

テーマ1でアノード触媒としてIr錯体1を開発し、テーマ2でカソード触媒としてRu錯体5を開発した。そこで、これらの触媒を用いて、本さきがけの最終目的である「光で駆動するメタン酸化電池の開発」を進めている。はじめに、一般的な固体高分子形燃料電池をベースに、光透過可能な石英板をセパレーターとして設置することで、光透過可能な固体高分子形燃料電池を設計・作製した(図3)。Ir錯体1(アノード触媒)とRu錯体5(カソード触媒)を担持する担体としてチタンメッシュやカーボンクロスなどを用いて電極を作成し、作成した電極でナフィオン膜を挟み込み、膜-電極接合体(Membrane Electrode Assembly, MEA)を作製した。作製したMEAを用いて光透過型固体高分子形燃料電池を作製し、照射によって性能を確認すると、電流-電圧曲線が得られた。現状の出力は低いため、現在は、担体のバリエーションや担体と金属錯体との連結方法について検討している。本テーマについては当初の目的通り研究は進捗しており、特許は申請済みであり、現在、論文執筆中である。

新型コロナウイルス感染症の影響を受け、3ヶ月間研究期間を延長し、メタン酸化電池の発電性能の向上を検討した。担体としてタングステンメッシュを検討し、また、触媒と担体のリンカー部位を種々検討し、光強度や光源を最適化することで、発電性能の向上を図った。さらに、テーマ1で新たに開発した有機Fe錯体を用いても電池性能の向上を検討した。このような条件検討を行なったことで発電性能を向上させることができた。



3. 今後の展開

本さがけ研究では、有機金属錯体の光励起状態を水素原子引き抜き反応や酸化的付加のような化学反応へ適用可能であることを見出した。これまでの有機金属錯体の光励起状態は、電子移動反応への利用がほとんどであるが、本研究では、光励起状態を見据えた精密分子設計により、有機金属錯体に狙い通りの反応性を発現させることが可能であることを証明できた。その結果、高難度反応であるメタンの活性化に成功した。この新しい技術を利用して、今後は、メタンとリグニンの資源化反応の開発を目的として研究を展開する(図4)。

気候危機とさえ呼称される気候変動問題の深刻化に際し、世界各国でゼロエミッションへの国家プロジェクトが日ごとに拡大している。最近では日本各地でも多くの営利団体や非営利団体において気候危機への取り組みが活発になってきている。今や気候変動問題への意識の高まりと対策は多くの国民の生活基盤となりつつある。また、ここ数年は「過去最大」と言われる災害が日本や世界各地で起こるようになってきており、今年においては過去に経験したことのない新型コロナ感染の驚異に晒されることとなった。このような未曾有の災害を想定して新しい社会を創るためには、資源やエネルギーを一極集中するのではなく、地産地消・自立分散型の循環型地域社会をデザインする必要がある。

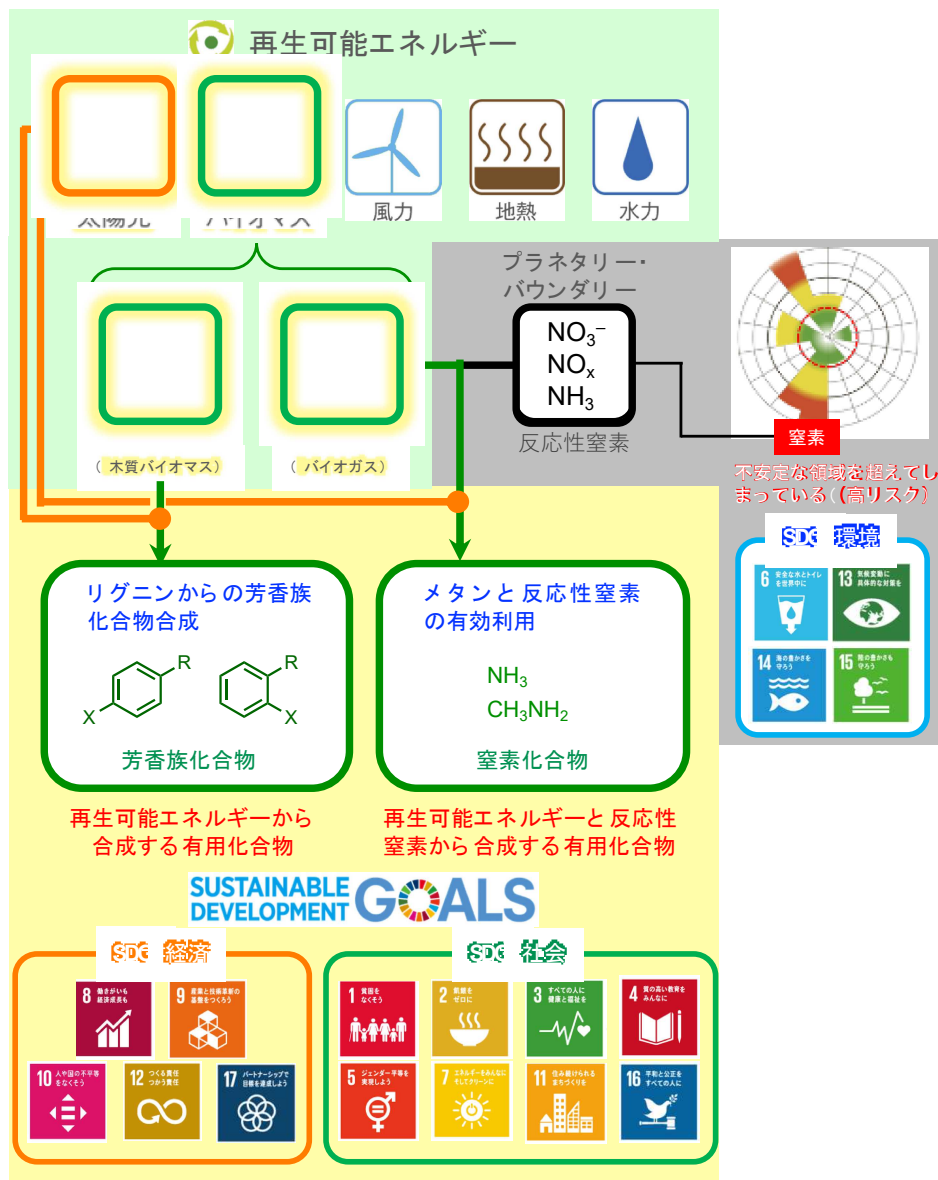


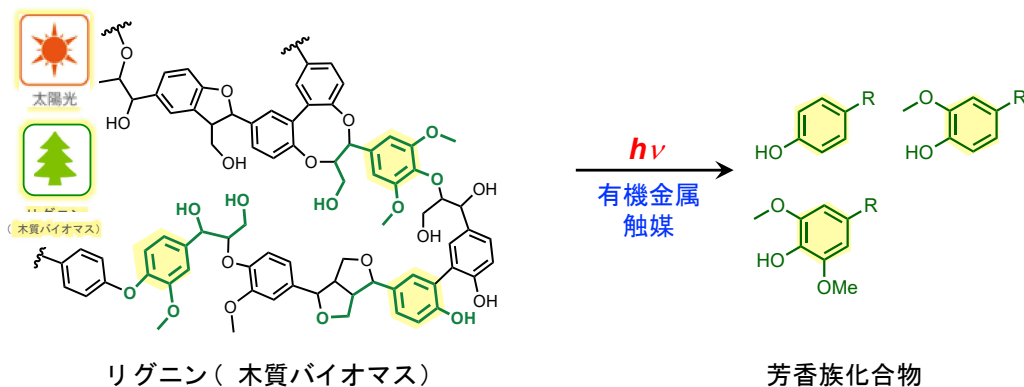
図4 SDGs×プラネタリー・バウンダリー×今後の展開

その中で、我々科学者が取り組むべき喫緊の研究課題は、炭素循環社会(ゼロまたは低カーボン)や窒素循環社会(反応性窒素の有効利用法)の創成に向けた新科学技術開発である。すなわち、あらゆるエネルギー・化成品のリソースである化石資源から脱却し、再生可能エネルギー(光、バイオマス等)のみで化成品を製造可能な新プロセスの創出がニューノーマルな持続可能社会の構築に必要である。化石資源から再生可能エネルギーへのリソースシフトは、二酸化炭素の削減だけでなく、一極集中型から自立分散型へのシフトにも繋がっており、ニューノーマルな合理的ライフスタイルへのシフトチェンジの足掛かりとなりうる。具体的には、持続可能な炭素・窒素循環社会の構築を見据えて、再生可能エネルギーであるバイオマス由来のリグニンとメタンの新変換反応の開発を目的として、今後は研究を展開する(図4と図5)。リグニンとメタンは、高い結合解離エネルギーの不活性結合を持つ不活性分子であるために、物質変換が極めて困難である。これらの不活性分子の変換反応を目的とする

研究はこれまで多くなされてきたが、未だにリグニンとメタンの変換は高難度反応として残されており、研究レベルから脱却できず実証段階には至っていない。しかし、本さがけ研究で開発した新しい光反応技術によって、この問題に挑戦したいと考えている。そこで、今後の展開としては、光エネルギーを駆動力とするリグニンから芳香族化合物への変換と光エネルギーを駆動力とするメタンの窒素化合物への変換を目標とする(図5)。

リグニンとメタンは、いずれも再生可能エネルギーであるバイオマスから製造可能であるため、これらの化合物の有効利用法の開発はゼロカーボン・持続可能社会の創成に資する。リグニンは非可食性の木質バイオマスであり、同じ木質バイオマスのセルロースやヘミセルロースは実用化間近の実証段階であるが、リグニンは分子内の共有結合ネットワークが強固に連結しているが故に分解が困難であるため、未だ基礎研究レベルで実証段階に至っていない。リグニンは芳香族化合物のポリマーであるため、リグニンから芳香族化合物を取り出す技術が新たに創出可能であれば、石油の代替資源としての利用が可能となる(図5)。また、メタンもバイオマス資源から安定的に製造することが可能であり、一部の地域ではメタン発電による分散型社会の基盤となっている。しかし、この売電システムは、固定価格買取制度によって成立しているものであり、本制度が終了した際のメタンの新しい有効利用法の探索が必要である。そこで、プラネタリー・バウンダリーで地球上の許容範囲を超えて危険な領域にあると危惧されている反応性窒素(NO_x や NH_3 等)とメタンとの反応で有用化合物への変換を目指す(図5)。

光エネルギーを駆動力とするリグニンの芳香族化合物への変換



光エネルギーを駆動力とするメタンによる NO_x の還元とメタンの窒素化合物への変換

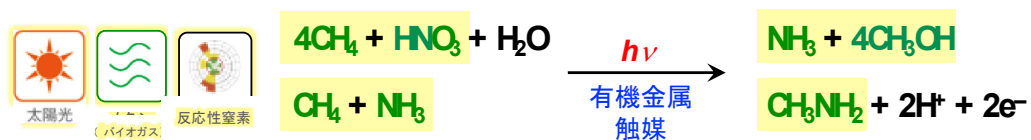


図5 SDGs×プラネタリー・バウンダリー×今後の展開

また、理論計算の観点から光反応メカニズムの解明に関して共同研究した吉澤教授・塩田准教授(九州大学・CREST)とは、今後も相補的に連携して研究を行っていきたい。共鳴ラマンに関して共同研究した久保教授(兵庫県立大学・CREST 荘司グループ)とは、反応中間体の同定に関して、今後も共同研究していきたいと考えている。光透過燃料電池に関して技術

指導を受けた天野准教授(北九州市立大学・さきがけ)とは、新しい均一・不均一ハイブリッド触媒の開発で共同研究していきたい。

4. 自己評価

・研究目的の達成状況、研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

2017年10月からスタートした本さきがけ研究では、「光で駆動するメタン酸化電池の開発」を最終目標として掲げ、初年度から、メタンを酸化可能なアノード触媒とカソード触媒の設計・合成と触媒反応の開発を行ってきた。研究は、学部生と修士過程学生と共に進め、ガス循環精製装置付パージ式グローブボックスで有機金属触媒を合成し、英国 AppliedPhotophysics 社製ストップフロー解析システムや紫外・可視分光用クライオスタットを使用して光触媒反応メカニズムを解明し、朝日分光キセノン光源と高圧光学セルは触媒反応を検討するために用い、JARI 燃料電池標準セルを光透過可能に設計・改造して光駆動メタン酸化電池の測定を行った。新型コロナウイルスの影響で数ヶ月実験は遅れているが、順調に研究は進捗してきている。領域会議ではアドバイザーの先生からの有益なコメントを元に研究の方向性を間違わずに進めることができ、追加支援によって研究を効率よく飛躍的に進展することができた。また、さきがけ・CREST の様々な会議やシンポジウムで知り合った先生方と共同研究することができ、交流ができたことで、本研究の発展につながった。

・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

気候変動問題は、今では「気候危機」とさえ呼称される喫緊の課題であり、今や気候変動問題への意識の高まりと対策は多くの国民の生活基盤の1つとなりつつある。この気候危機に対して我々科学者が取り組むべき課題は、SDGs では、「7.エネルギーをみんなに そしてクリーンに」、「12.つくる責任 つかう責任」、「13.気候変動に具体的な対策を」に該当する。メタンは日本国内で再生可能エネルギーであるバイオマスから安定的に供給可能であることから、メタンの物質変換反応は社会・経済活動に直結する研究課題である。すなわち、本さきがけ研究は、社会解決型の基礎研究がビジネスベースで社会・経済に貢献できる可能性を示した1例であると考えている。本研究が社会的ニーズをしっかりと見据えて学術的シーズを開発したロールモデルとなれば幸いである。

また、学術的シーズの観点からは、本研究は新しい研究領域の開拓となりうると考える。これまでの有機金属錯体の光励起状態は、酸化還元(電子移動)反応への利用がほとんどであり、一般的な化学反応にはほとんど利用されていない。多くの金属錯体は紫外・可視領域に電荷移動吸収帯(LMCT、MLCT、MMCT、LLCT)を有しており、光励起状態は必ず存在するため、本研究から得られた成果は、多くの化学反応に適応可能であると考えられ、今後さらに広がっていくと思われる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:0件

(2) 特許出願

研究期間累積件数:1件(特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 表 題:光エネルギーを利用した有機金属錯体によるメタンの酸化反応
雑 誌:化学と工業「ディビジョン・トピックス」
巻号頁:2021年74巻8月号591頁
2. 表 題:Photo-Induced Aromatic C-H Functionalization by A Transition Metal Complex
場 所:オンラインシンポジウム
発表先:Symposium Catalysis Science – Quo Vadis?(TUM Catalysis Research Center
と Japan Science and Technology Agency 共催)
会 期:令和2年7月27日-28日
年月日:令和2年5月27日
形 式:口頭発表
国内外:国際
3. 表 題:有機金属触媒による不活性結合の活性化
場 所:オンラインシンポジウム
発表先:JST・触媒学会共催 オンライン公開シンポジウム-革新的触媒と反応制御
の今後-
会 期:令和2年5月22日
年月日:令和2年5月22日
形 式:口頭発表
国内外:国内
4. 表 題:Photo-Driven C-H Bond Activation by Transition Metal Complexes
場 所:オランダ、デルフト、Delft University of Technology
発表先:JST-TU Delft (Japan Science and Technology Agency-Delft University of
Technology) Joint Symposium
会 期:令和元年8月26日-27日
年月日:令和元年8月26日
形 式:口頭発表
国内外:国際
5. 表 題:Photo-Driven C-H Bond Activation by a Transition Metal Complex
場 所:ドイツ、ベルリン、Fritz-Haber Institute
発表先:FHI-JST (Fritz-Haber Institute-Japan Science and Technology Agency) Joint
Symposium
会 期:平成30年10月31日-11月2日
年月日:平成30年10月31日
形 式:口頭発表
国内外:国際
6. 受 賞:30年度科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞
「分子触媒を電極に用いた燃料電池の研究」
年月日:平成30年4月17日