

## 特別寄稿 2

## 非白金系分子触媒による触媒的水素酸化反応の開発

東京大学 大学院工学系研究科  
総合研究機構 准教授

にしばやし よしあき  
西林 仁昭



東京大学 大学院工学系研究科  
総合研究機構 特任研究員

ゆうき まさひろ  
結城 雅弘



## 1. はじめに

水素を基盤とするクリーンエネルギー社会において、燃料電池は水素からエネルギーを取り出す重要な役割を担っている。現在、燃料電池のアノード電極側での反応である水素分子の酸化反応では、高価で希少な白金が電極触媒として主に使用されている。水素をエネルギーとして使用する水素社会の実現に際して、白金使用量の低減さらには代替触媒の開発は、達成しなければならない重要な検討課題の1つである。

自然界に目を向けると、水由来のプロトンから水素を生成する微生物が存在する。それらの微生物では、ヒドロゲナーゼと呼ばれる酵素が水素生成触媒として働いている。この酵素は可逆的な触媒作用を有しており、水素分子の酸化反応によるプロトン生成反応も触媒的に進行させる。この水素の可逆的な酸化還元反応を行うヒドロゲナーゼには、[FeFe]ヒドロゲナーゼと[NiFe]ヒドロゲナーゼとの2つが存在する(図1)。どちらのヒドロゲナーゼも活性中心に金属原子を含む金属酵素であり、名前が示すとおり[FeFe]ヒドロゲナーゼは活性中心に2つの鉄原子を、[NiFe]ヒドロゲナーゼはニッケル原子と鉄原子をそれぞれ1つ有する活性部位を有している(図1)。触媒活性は、[FeFe]ヒドロゲナーゼの方が[NiFe]ヒドロゲナーゼより高く、比較の方法にもよるが白金触媒にも匹敵する活性を持つとも言われている。しかしながら、酵素触媒はその取り扱いの難しさから今のところ実用的な触媒とはなっていない。

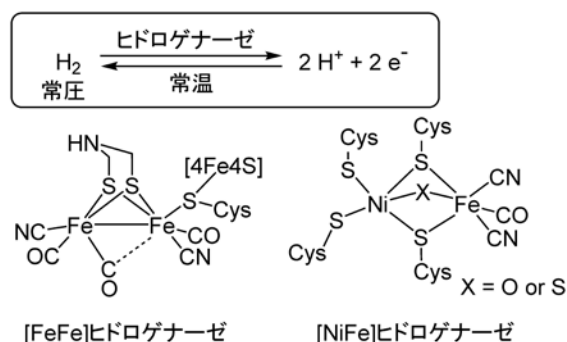


図1 水素分子の酸化還元を触媒するヒドロゲナーゼの活性中心

ヒドロゲナーゼの構造にヒントを得た遷移金属錯体を均一系触媒(分子触媒)として利用した水素分子の触媒的酸化反応に関する研究が、近年注目されている。分子触媒を利用する利点は、自由度が高い分子設計による精密な構造と反応の制御が可能であること、及び各種分光学的手法等による詳細な反応機構解析が可能であることである。不均一系触媒とは対照的に、分子触媒は得られた知見に基づいた合理的な分子設計による高活性な触媒の開発が可能である。

我々是对称型の硫黄架橋二核ルテニウム錯体を用いた触媒的な有機分子変換反応の開発を行ってきた(図2)<sup>1-3)</sup>。これらの研究の一環として、非対称型の硫黄架橋二核ルテニウム錯体1(図2)に関する反応性を検討した際に<sup>4)</sup>、この錯体1の水溶液中での酸化還元電位の測定中に作用電極近傍が白濁するという現象が観測された。この白濁は作用電極として白金電極を用いたために水の還元反応により水素ガスが発生し、この発生した水素ガスと錯体1とが反応して生成した水溶性の低い硫黄架橋二核ルテニウム-ヒドリド錯体(後述)の析出によるものであった。この偶発の発見を契機として、錯体1と水素との反応について詳細な検討を行い、最終的に錯体1が水素酸化反応の良好な電極触媒として働くことを見出した<sup>5)</sup>。本稿では、その詳細について述べる。

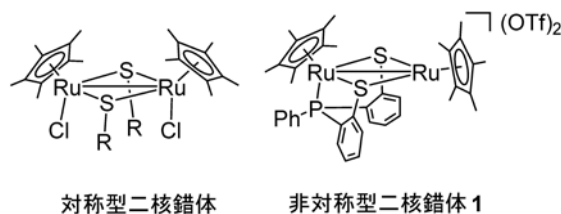


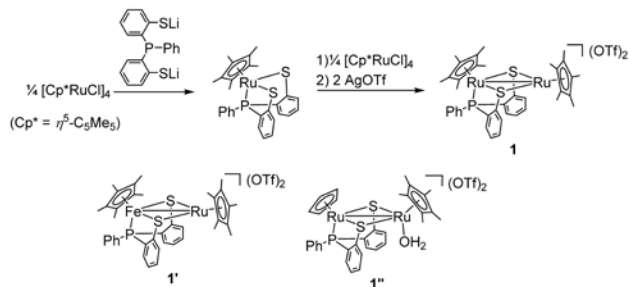
図2 硫黄架橋二核ルテニウム錯体

## 2. 非対称型硫黄架橋二核ルテニウム錯体の合成

対称型の硫黄架橋二核ルテニウム錯体を合成する従来の方法では、非対称型の硫黄架橋二核ルテニウム錯体の合成は困難であったので、新しい合成方法を開発した。最初に単核錯体ユニットを合成しておき、その後別の単核ユニットを取り込む段階的な方法で、非対称型の硫黄架橋二核ルテニウム錯体1の合成が可能になった(式1)。錯

体1に加えて、類似錯体である錯体1'及び錯体1''も合成できた。単核ユニットを組み合わせることで、様々な非対称型硫黄架橋2核ルテニウム錯体の合成が可能となる。

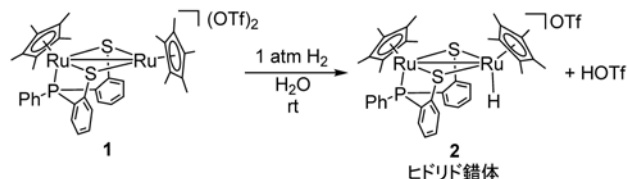
(式1)



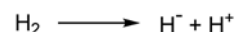
### 3. 触媒の化学量論的な反応性

錯体1の水溶液を常圧の水素ガスに室温で曝したところ、硫黄架橋二核ルテニウム-ヒドリド錯体2がほぼ定量的に生成した(式2)。反応終了後の水溶液中には、錯体1に対して当量のプロトン(H<sup>+</sup>)が生成していることを確認できた。この結果は、錯体1のルテニウム原子上で水素分子からヒドリドとプロトンを生成する不均等開裂が進行したことを示している(式3)。

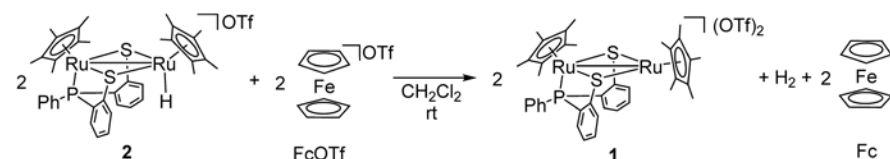
(式2)



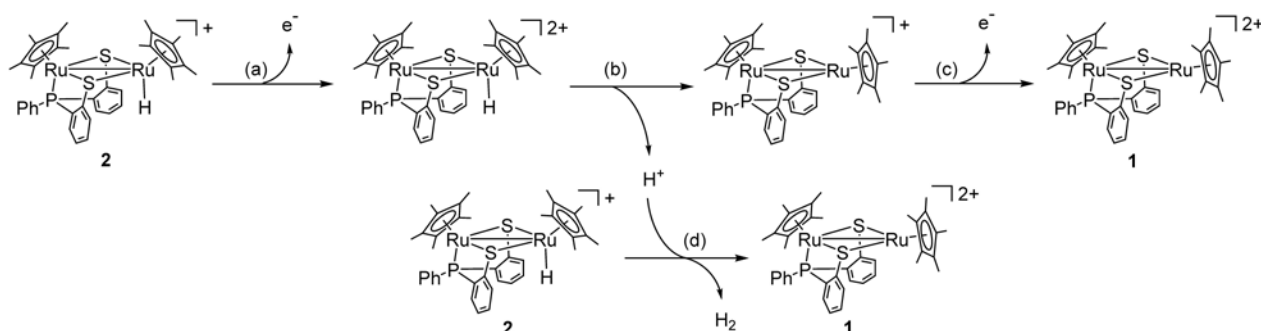
(式3)



(式4)



(式5)

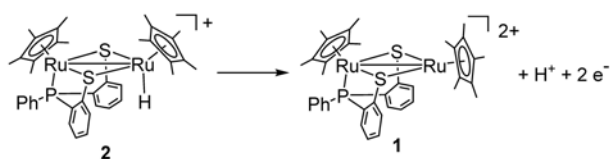


ヒドリド錯体2の酸化還元挙動をサイクリックボルタモグラム(CV)で調べたところ、+0.22 V (Fc<sup>+0</sup>基準、以下同様)に非可逆な酸化波を、-1.68 Vに可逆な1電子還元波をそれぞれ示した。この結果を踏まえて、ヒドリド錯体2の化学試薬を用いた化学量論的な酸化反応を検討した。ジクロロメタン溶媒中で、錯体2を1当量のフェロセニウムトリフラート(FcOTf; Tf = SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)で酸化すると、錯体1とフェロセン(Fc)が生成すると共に水素ガスの発生が観測された(式4)。式4に示した反応では、式5に示す一連の反応が進行したと考えられる。錯体2が酸化されたことで(a)、酸性度が増したヒドリド配位子がプロトンとして放出される(b)。プロトン放出後に生成したカチオン性錯体がさらに1電子酸化されることで錯体1を与える(c)。一方、(b)で放出されたプロトンは別のヒドリド錯体2と反応することにより水素ガスの発生を伴い錯体1を与える(d)。

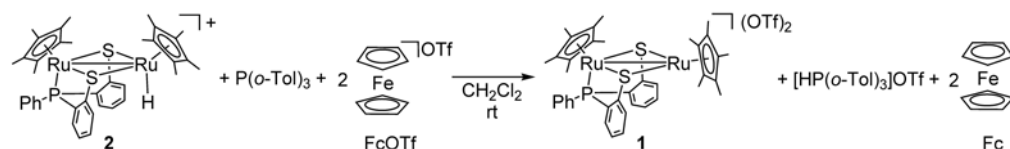
上述した式4及び式5の結果を踏まえて、式5(b)で放出されるプロトンを塩基により捕捉して式5(d)の反応を抑制できれば、ヒドリド錯体2のヒドリド配位子を選択的にプロトンに変換することが可能であると考えた(式6)。実際に、ホスフィンP(o-Tol)<sub>3</sub>を塩基として共存させてヒドリド錯体2の酸化反応を行ったところ、水素ガスを発生することなく錯体1が生成した(式7)。反応系中で発生するプロトンはホスホニウム塩[HP(o-Tol)<sub>3</sub>]OTfとして捕捉された。

式2で示した水素分子からヒドリドとプロトンが生成する不均等開裂反応と、式6で示したヒドリドの2電子酸化反応によるプロトン生成反応との2つの化学量論反応が連続的に進行すれば、触媒的に水素ガスをプロトンへと変換することができるはずである(式8)。

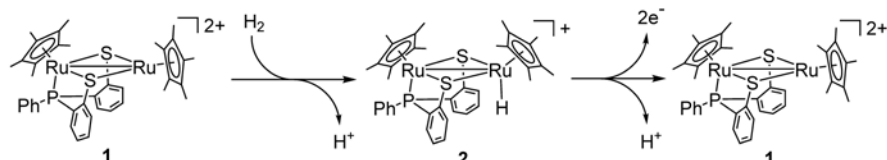
(式 6)



(式 7)



(式 8)



#### 4. 水素分子の触媒的酸化反応

前節までの化学量論反応による検討結果を踏まえ、錯体 1 を触媒として用いた水素分子の触媒的酸化反応について検討を行った。触媒 1 に対して 200 当量の酸化剤 FcOTf 及び 200 当量の塩基を加え、常圧の水素雰囲気下ジクロロメタン溶媒中室温で反応をおこなった (式 9)。反応開始直後の反応溶液の色は、酸化剤である FcOTf に由来する濃い青色であったが、反応開始 9 時間後には酸化剤 FcOTf が一電子還元されて生じるフェロセン Fc に由来する黄色となった。この結果は、酸化剤 FcOTf が完全に消費され、フェロセンが生成したことを示している。フェロセンの生成量を基に触媒回転数 (TON) を求めると TON = 98 となった。

反応溶媒を水に変えて水素分子の触媒的酸化反応を検討したところ、反応時間は 6 分の 1 に短縮された 1.5 時間で完結した (TON = 93) (表 1, run 2)。興味深いことに、水溶媒中では塩基の添加は不要であった。触媒量を 50 分の 1 まで減らして同様の触媒的酸化反応を行ったところ、触媒が失活することなく反応は速やかに進行し、TON は 4700 を達成した (表 1, run 4)。反応温度 70℃ の加熱条件下では、更に触媒量を減らすことが可能で TON は 9900 に達した (表 1, run 6)。触媒-酸化剤比を変化させてもほぼ一定の触媒回転頻度 (TOF) であることは、これらの反応条件下では、触媒の失活は無いことを示している。一方、水の代わりにメタノールを反応溶媒として用いた場合には、顕著な TOF の向上が見られたが、触媒の失活も著しく、TON は低い値に留まった (表 1, run 7)。

(式 9)

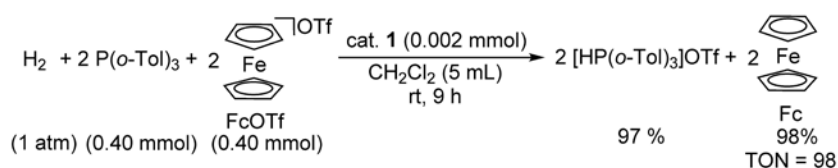
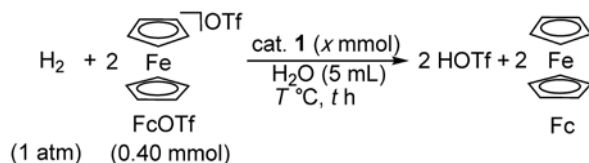


表 1 触媒 1 による水素酸化反応



run	触媒量 x (mmol)	反応溶媒	反応温度 T (°C)	反応時間 t (h)	収量 (mmol)		H <sub>2</sub> 消費量 (mmol)	TON <sup>a</sup>	TOF <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> )
					HOTf	Fc			
1	0.002	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>c</sup>	rt (室温)	9	0.38 <sup>d</sup>	0.39		98	11
2	0.002	H <sub>2</sub> O	rt	1.5	>0.39	0.37	>0.19	93	62
3	0.0002	H <sub>2</sub> O	rt	15	>0.39	0.39		975	65
4	0.00004	H <sub>2</sub> O	rt	72	>0.39	0.38		4700	65
5	0.00004	H <sub>2</sub> O	70	6	>0.39	0.38		4775	796
6	0.00002	H <sub>2</sub> O	70	12	>0.39	0.39		9900	825
7	0.002	MeOH	rt	0.05	>0.39	0.38	>0.19	95	1900

<sup>a</sup> TON = (Fc 収量) / [2x(触媒量x)] . <sup>b</sup> TOF = TON / (反応時間) . <sup>c</sup> 塩基として P(o-Tol)<sub>3</sub> (0.40 mmol) を添加して反応を行った .

<sup>d</sup> [HP(o-Tol)<sub>3</sub>]OTf の収量 .

## 5. 水素酸化反応の反応機構

現在想定している反応機構を図 3 に示す。最初に、錯体 1 に対する水素分子の配位により分子状水素錯体 A が生じる。ルテニウム上に配位した分子状水素に対して、水が塩基として働き脱プロトン化反応が進行し、ヒドリド錯体 2 が生成する。次にヒドリド錯体 2 が 1 電子酸化されジカチオン性ヒドリド錯体 B を与える。酸化によりジカチオン性ヒドリド錯体 B のヒドリド配位子は、ヒドリド錯体 2 よりも酸性度が増しているため、容易にプロトンが放出されモノカチオン性錯体 C を与える。モノカチオン性錯体 C の 1 電子酸化により、元の錯体 1 が再生する。

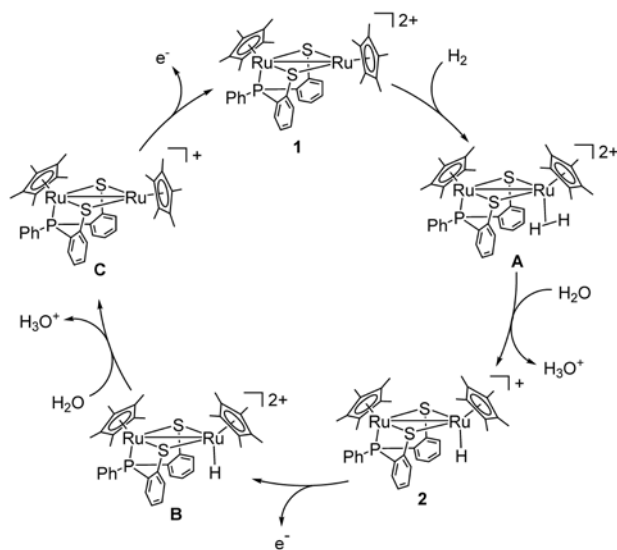


図 3 水素酸化反応の推定反応機構

触媒反応での水素ガスの消費量を追跡したところ、触媒反応の初期から終了まではほぼ一定の反応速度を保持していることが明らかになった (図 4)。これらの結果は、触媒反応の進行に伴い変化する酸化剤の濃度や溶液の酸性度は、反応速度に影響を与えないことを示している。水素圧を変化させると、水素圧に比例して反応速度の変化が見られた。一方、水素ガスの代わりに重水素ガスを用いたところ、反応速度に対する同位体効果が観測された。これらの結果から、本触媒反応における律速段階は、水素分子の不均衡開裂反応 (H-H 結合切断、図 3 A → 2) の過程、もしくはジカチオン性ヒドリド錯体からの脱プロトン化反応の過程 (Ru-H 結合切断、図 3 B → C) であると推定される。

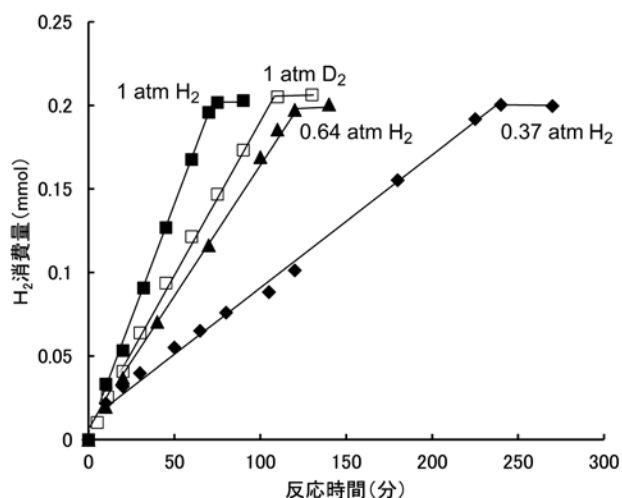


図 4 触媒的水素酸化反応における水素消費量の経時変化  
表 1 run 2 の反応条件 (室温、触媒量 0.002 mmol、酸化剤 0.40 mmol) で水素圧のみを変えてそれぞれ反応を行った。

提案した反応機構について理論計算による解析を行ったところ、反応に直接関与していないルテニウム中心が、金属間結合を介して反応点となるルテニウム側と電子の授受を行っていることが示された。つまり、2つのルテニウム間の電子授受により、各段階における反応活性点の電子密度が適切に調整されたことで、触媒反応が速やかに進行したと考えられる。

### 6. 電気化学的測定による電極触媒としての評価

ヒドリド錯体 2 のサイクリックボルタモグラム (CV) をメタノール溶媒中で測定すると、常圧の窒素雰囲気下では、錯体 2 の酸化過程に帰属される非可逆な酸化波が観測された (図 5)。常圧の水素雰囲気下で測定を行うと、ピーク電流値の増大とともに、ピークトップが平坦化した酸化波が得られた。常圧の水素雰囲気下で観測される電流値の増大は、錯体 2 による水素分子の酸化反応 (図 3 2 → B → C → 1 → A → 2) が電極で触媒的に進行することに起因する。

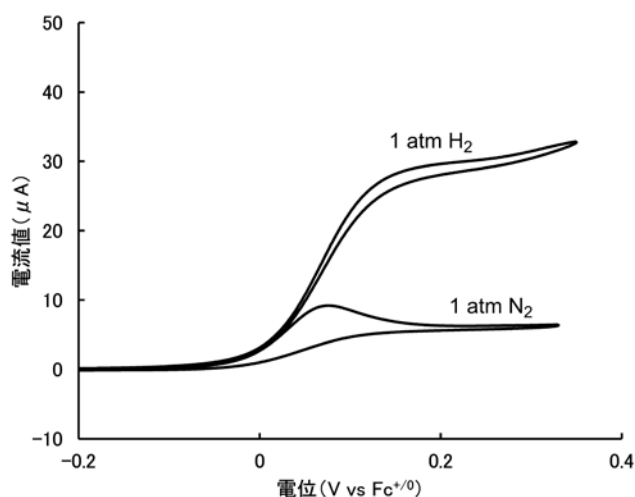


図 5 錯体 2 のサイクリックボルタモグラム (掃引速度 10mV/s)

図 5 に示した触媒的な電極反応が進行する場合には、触媒電流値  $i_{cat}$  と反応速度定数  $k_{obs}$  との間には式 10 に示した関係が成り立つことが知られている<sup>6)</sup>。

(式 10)

$$i_{cat} = nFAC\sqrt{Dk_{obs}}$$

ここで、 $n$  は反応に関わる電子数 (水素の酸化反応の場合  $n = 2$ )、 $F$  はファラデー定数、 $A$  は電極面積、 $C$  は触媒分子の濃度、 $D$  は触媒分子の拡散係数である。式 10 に示すように、触媒電流値は掃引速度に無関係である。

錯体 2 の CV について掃引速度を変化させて測定してみると、ピーク電流値は図 6 のように変化した。窒素雰囲気下では錯体の拡散速度に依存して、ピーク電流値は掃引速度の平方根に比例するが、水素雰囲気下では触媒反応

の進行により、窒素雰囲気下よりも電流値が増大している。掃引速度が遅くなるほど拡散律速条件からの乖離が著しくなり、低速領域では掃引速度に無関係なほぼ一定の電流値に落ち着く。

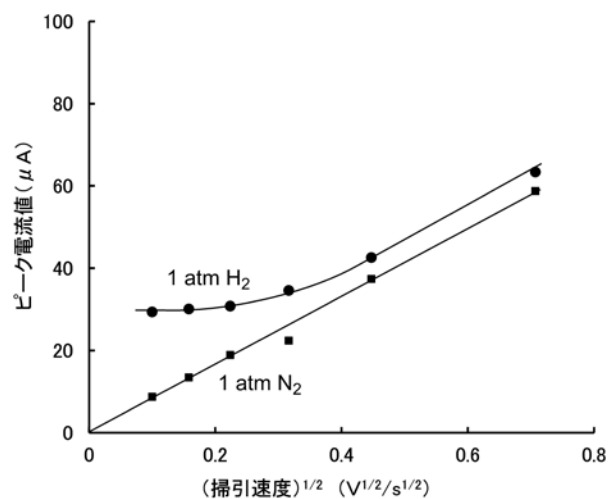


図 6 ピーク電流値の掃引速度依存性

この掃引速度に無関係な電流値を式 10 に当てはめて触媒反応の速度定数  $k_{obs}$  を見積もったところ、約  $1.6 \text{ s}^{-1}$  という値が得られた。この値は、先に示した化学酸化剤を用いたメタノール溶媒中での触媒反応の結果 (表 1)  $\text{TOF} = 1900 \text{ h}^{-1}$  ( $\approx 0.5 \text{ s}^{-1}$ ) と 3 倍程度の差があるものの、電子授受の相手が異なることなど観測条件の違いを考えれば、概ね一致していると言える。高い反応速度を示すニッケル触媒 (図 7、最高で  $210 \text{ s}^{-1}$ ) 等<sup>7)</sup> の他の分子触媒と比べると、本稿で述べた反応系には改良の余地がある。興味深いことに、燃料電池セルによる評価ではニッケル触媒系に匹敵する性能を触媒 1 は示した (後述)。

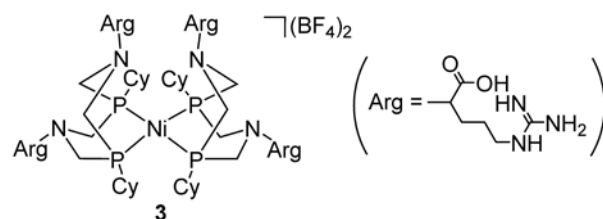


図 7 ニッケル触媒

### 7. 燃料電池触媒としての特性

触媒 1 の電極触媒としての性能を評価するために、実際に触媒 1 を固体高分子形燃料電池 (PEMFC) のアノード触媒に用いた検討を行った。ナフィオン膜の一方に触媒 1 を含む触媒インクを適量スプレーし乾燥させ、触媒量  $1 \text{ mg/cm}^2$  ( $0.2 \text{ mg Ru/cm}^2$ ) のアノード層を形成した。裏面を白金インクで同様に処理し、 $0.5 \text{ mg Pt/cm}^2$  のカソード層を形成した MEA (膜電極接合体) を用いてセルを作成し実験を行った。常圧の純水素ガスおよび純酸素ガスをそ

それぞれアノードガスおよびカソードガスとして用いた。40℃で測定したセルの特性曲線を図8に示す。

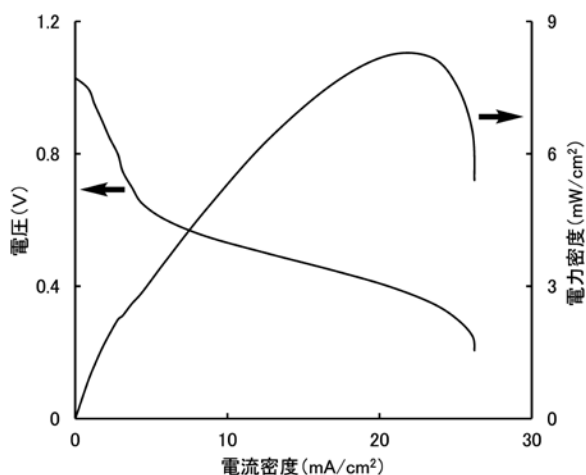
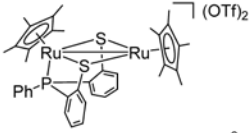

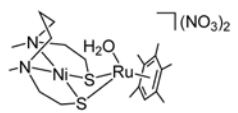


図8 錯体1を用いた燃料電池セルの出力特性

開放回路電圧 (OCV) は 1.04 V、最大電力密度 ( $P_{max}$ ) は 0.38 V において  $8.3 \text{ mW/cm}^2$  であった。出力としては現行の白金触媒とは比べものにならないが、既報の分子性触媒と比べると高い性能を示している (表2)。本触媒は金属重量当たりの性能で比較しても、高い反応速度定数  $k_{obs}$  を持つことが報告されているニッケル触媒系すら上回る好成績を収めた。セル作成条件なども異なり単純には比較できないが、他の触媒系では、強酸条件での触媒安定性などが足枷になっている可能性は考えられる。触媒1は空気中で取り扱い可能であり、酸性条件でも触媒能を失わない頑強な分子触媒である。この特長が高性能の触媒発現に繋がったのではないかと考えている。

表2 分子性アノード触媒を用いた PEMFC (固体高分子形燃料電池) の特性

アノード触媒	OCV (V) (開放回路電圧)	$P_{max}$ (mW/cm <sup>2</sup> ) (最大電力密度)	
 1 (0.2 mg Ru/cm <sup>2</sup> )	1.04	8.3	(文献5)
 (0.003 mg Ni/cm <sup>2</sup> )	0.85	0.07	(文献8)
 (0.16 mg Ru + 0.09 mg Ni/cm <sup>2</sup> )	0.70	0.054	(文献9)

## 8. おわりに

我々が開発した錯体以外にも、水素分子の酸化反応に対して触媒能をもつ分子触媒である遷移金属錯体が近年報告されているが、一部を除き多くの遷移金属錯体は酸素や湿気に対して不安定であるために、厳密な脱酸素下かつ非水溶媒中での反応の開発に留まっている。その触媒活性も低く、実際に電極触媒として機能することが示された錯体は極めて限られている。その中で、我々が開発した錯体は水中で高い活性を示し、実際に電極触媒として機能する分子触媒の極めて限られた成功例の1つである。現在、さらなる触媒活性の向上を目指して検討を行っている。実用的な触媒を開発するためにはルテニウム原子をより安価な金属に置き換える必要があり、ルテニウム原子を鉄原子に置き換えた分子触媒の開発についても現在同時に検討を進めているところである。

既存の不均一系触媒に比べると分子性アノード触媒はまだ性能的には低い。しかし、分子性アノード触媒は研究が本格化してからまだ十年ほどしか経っておらず、これから飛躍的な発展を遂げる可能性を秘めている分野であるとも言える<sup>10-15)</sup>。我々もクリーンエネルギー社会の実現に向け日々研究を重ねて行きたい。

## 謝辞

本研究は、2013年度公益信託 ENEOS 水素基金の研究助成を受けて行われた。ENEOS 水素基金の関係者の皆様に感謝致します。また、本研究課題の共同研究者である坂田健 (星薬科大学・准教授)、野々山順朗 (トヨタ自動車)、平尾佳史 (トヨタ自動車) の各氏に感謝致します。

## — 参考文献 —

- 1) 西林仁昭、三宅由寛; 触媒, 51, 594 (2009).
- 2) 西林仁昭、三宅由寛、植村榮; 有機合成化学協会誌, 67, 437 (2009).
- 3) Y. Nishibayashi; Synthesis, 44, 489 (2012).
- 4) M. Yuki, Y. Miyake, Y. Nishibayashi; Organometallics, 29, 5994 (2010).
- 5) M. Yuki, K. Sakata, Y. Hirao, N. Nonoyama, K. Nakajima, Y. Nishibayashi; J. Am. Chem. Soc., 137, 4173 (2015).
- 6) R. S. Nicholson, I. Shain; Anal. Chem., 36, 706 (1964).
- 7) A. Dutta, J. A. S. Roberts, W. J. Shaw; Angew. Chem., Int. Ed., 53, 6487 (2014).
- 8) P. D. Tran, A. Morozan, S. Archambault, J. Heidkamp, P. Chenevier, H. Dau, M. Fontecave, A. Martinent, B. Jusselme, V. Artero; Chem. Sci., 6, 2050 (2015).
- 9) T. Matsumoto, K. Kim, S. Ogo; Angew. Chem., Int.

- Ed., 50, 11202 (2011).
- 10) N. Wang, M. Wang, L. Chen, L. Sun; Dalton Trans. 42, 12059 (2013).
- 11) S. Ogo; Chem. Rec., 14, 397 (2014).
- 12) D. L. DuBois; Inorg. Chem., 53, 3995 (2014).
- 13) B. Ginovska-Pangovska, A. Dutta, M. L. Reback, J. C. Linehan, W. J. Shaw; Acc. Chem. Res., 47, 2621 (2014).
- 14) R. M. Bullock, M. L. Helm; Acc. Chem. Res., 48, 2017 (2015).
- 15) T. B. Rauchfuss; Acc. Chem. Res., 48, 2107 (2015).