

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「新たな生産プロセス構築のための電子
やイオン等の能動的制御による革新的反応技術の
創出」
研究課題「電子貯蔵触媒技術による新プロセスの
構築」

研究終了報告書

研究期間 2018年10月～2024年03月

研究代表者：小江 誠司
(九州大学 大学院工学研究院 教授)

§1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、 H_2 または H_2O を電子源とする「電子貯蔵触媒技術」を開発し、以下に示す①-⑩の触媒および物質変換反応を開発した。

① ヒドロゲナーゼを範とした電子貯蔵触媒の開発

天然に存在するヒドロゲナーゼの機能を模倣した種々の電子貯蔵触媒を開発した。中心金属としては、貴金属であるRhやIrだけでなく、鉄族元素であるニッケルをもつ電子貯蔵触媒を開発することに成功した。

② 金属錯体の乾留による燃料電池用電極触媒の開発

ヒドロゲナーゼ機能モデル錯体に対して乾留操作を行うことで、新規の燃料電池用電極触媒を開発した。乾留により均一系触媒の状態に比べて、164 倍の性能向上が確認できた。

③ H_2 を電子源とする新有機合成法(C-H結合のアリール化反応、還元的カップリング反応、触媒的シクロプロパン化反応等)の開発

ヒドロゲナーゼ機能モデル錯体を用いて、水素をヒドリド源ではなく、電子源として利用した種々のカップリング反応を開発した。具体的には、水素を電子源として利用した、芳香族のC-Hアリール化、有機ハロゲン化物や有機カチオンの還元的カップリング反応、還元的シクロプロパン化を開発した。

④ 過酸化水素の直接合成法(新アントラキノン法)の開発

酸素耐性ヒドロゲナーゼの機能を模倣することで、安全かつ一つのフラスコで、水素と酸素のみから過酸化水素を高効率に合成する触媒を開発した。この触媒は、均一系の過酸化水素合成触媒の中で、世界最高の触媒回転数を示した。

⑤ 水素と CO_2 とヨードメタンからの酢酸合成法(新モンサント法)の開発

ヒドロゲナーゼ機能モデル錯体を用いて、水系溶液中で初めて水素と CO_2 とヨードメタンから酢酸を合成する触媒を開発した。

⑥ H_2 と CO_2 によるカルボニル化合物合成

ヒドロゲナーゼ機能モデル錯体を用いて、水素から電子を取り出し、 CO_2 を CO_2^{2-} 種へ電子還元することに成功した。

⑦ COデヒドロゲナーゼモデル研究

ヒドロゲナーゼとCOデヒドロゲナーゼの構造的類似性に着目して、NiとFeを金属中心とするCOデヒドロゲナーゼを開発した。このモデル錯体は、NiFeモデル錯体で初めてCOを触媒的に酸化できることがわかった。

⑧ 光合成電池の開発

H_2O を電子源とする「電子貯蔵触媒技術」を利用して、これまでの分子触媒を利用した光合成電池の性能を向上することに成功した。また、研究過程で興味深いMn多核錯体の合成に成功した。

⑨ H_2O からのOH・ラジカルによるプラスチックガス化反応の低温化

H_2O を活性酸素源とし、その酸化力を電位制御することで、プラスチック高分子を酸化し、対極にて水素生成反応が理論通りに進行することを確認した。

⑩ メタンと水蒸気からメタノール・エタン合成法の開発

前項で見出した活性酸素種の酸化力制御を綿密化することで、メタン分子を部分酸化してメタノールとエタンを個別に合成することに成功した。

(2) 顕著な成果

＜優れた基礎研究としての成果＞

1. 電子貯蔵触媒の開発

概要：水素の合成や分解を担う3種類の天然ヒドロゲナーゼ酵素の構造をヒントに1つの新しい触媒を開発した。今回開発した触媒は、同じ分子式で構造だけが異なる3種類のヒドリド異性体によって、3種類のヒドロゲナーゼ酵素のように①燃料電池の水素電極の触媒②水素製造の触媒③化学工業の水素化の触媒として働くことを発見した。さらに、この触媒は世界で初めて水素を触媒的に酸化できるNiFe触媒である。

2. H₂を電子源とする有機合成

概要：常温で水素から「1電子」を抽出・貯蔵できる新しい発想の水素エネルギーキャリアとなるニッケル化合物を開発した。開発した水素エネルギーキャリアは、電子を3ヶ月以上安全に貯蔵できて、必要な時に貯蔵した電子をそのまま還元反応に利用できる。学術的には、開発したニッケル化合物は、水素の合成や分解を担う天然のヒドロゲナーゼ酵素と同様に、ニッケルの酸化数が+1の状態の水素から電子を貯蔵することを示した。

3. メタンとH₂Oからのエタン合成

概要：H₂Oを活性酸素源とし、その酸化力を電位並びに水蒸気分圧制御することで、メタンにOHラジカルを付与するメタノール合成とメチルラジカルの二量化によるエタン合成を個別に行う手法を開発した。さらに、アノード材の過酸化を抑制するために、直流から交流電解に切り替えた結果、長時間にわたって両生成物が合成できることを見出した。

＜科学技術イノベーションに大きく寄与する成果＞

1. 乾留による燃料電池用電極触媒

概要：ヒドロゲナーゼを模倣したNiRh錯体から乾留操作によって燃料電池触媒を創製した。得られた固体触媒は、NiRhSからなる新規の触媒であり、燃料電池のアノードおよびカソード触媒として機能した。均一系触媒の状態と比較すると、固体触媒の状態では、燃料電池の電極触媒としての性能が164倍に向上していることが明らかとなった。

2. 過酸化水素の直接合成法の開発

概要：化学工業で重要な酸化剤である過酸化水素の合成方法は、現在様々な研究が行われている。しかし、①安全かつ②一つのフラスコで、③水素と酸素のみから高効率に過酸化水素を合成する触媒はなかった。酸素耐性ヒドロゲナーゼの機能を模倣した分子触媒を利用することで、上記の三つの条件を満たす分子触媒の開発に成功した。この触媒は、均一系の過酸化水素合成触媒の中で世界最高の触媒回転数を示す。

3. H₂OからのOH・によるプラスチックガス化反応の低温化

概要：バイオマス廃棄物の高付加価値化は、今後の脱炭素社会に重要な技術として盛んに研究されている。先に示したH₂Oからの活性酸素種生成がこの課題に応用展開できると考えて、リグニンからのメタノール抽出を行った。その結果、従来技術と比較して極めてマイルドな条件で、黒液であるリグノスルホン酸塩からメタノールを電解抽出することに成功した。注目すべきは、電流効率が90%以上であること、対極で水素が生成されること、残渣で

燃料電池発電が可能であることが挙げられる。

<代表的な論文>

1.Ogo, Seiji;* Kishima, Takahiro; Yatabe, Takeshi; Miyazawa, Keishi; Yamasaki, Ryunosuke; Matsumoto, Takahiro; Ando, Tatsuya; Kikkawa, Mitsuhiro; Isegawa, Miho; Yoon, Ki-Seok; Hayami, Shinya. [NiFe], [FeFe], and [Fe] Hydrogenase Models from Isomers. *Sci. Adv.* **2020**, *6*(24), eaaz8181.

概要：水素の合成や分解を担う3種類の天然ヒドロゲナーゼ酵素の構造をヒントに1つの新しい触媒を開発した。今回開発した触媒は、同じ分子式で構造だけが異なる3種類のヒドリド異性体によって、3種類のヒドロゲナーゼ酵素のように①燃料電池の水素電極の触媒、③水素製造の触媒、③化学工業の水素化の触媒として働くことを発見した。この触媒は世界で初めて水素を触媒的に酸化できるNiFe触媒である。

2.Takahashi, Chiaki; Yatabe, Takeshi; Nakai, Hidetaka; Ogo, Seiji.* Single-Step Synthesis of Ni^I from Ni^{II} with H₂. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*(69), e202302297. DOI 10.1002/chem.202302297

概要：常温で水素から「1電子」を抽出・貯蔵できる新しい発想の水素エネルギーキャリアとなるニッケル化合物を開発した。開発した水素エネルギーキャリアは、電子を3ヶ月以上安全に貯蔵できて、必要な時に貯蔵した電子をそのまま還元反応に利用できる。学術的には、開発したニッケル化合物は、水素の合成や分解を担う天然のヒドロゲナーゼ酵素と同様に、ニッケルの酸化数が+1の状態の水素から電子を貯蔵することを示した。

3.Ogo, Seiji;* Yatabe, Takeshi; Tome, Tamon; Takenaka, Riko; Shiota, Yoshihito; Kato, Kenji. Safe, One-Pot, Homogeneous Direct Synthesis of H₂O₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*(8), 4384-4388.

概要：化学工業で重要な酸化剤である過酸化水素の合成方法は、現在様々な研究が行われている。しかし、①安全かつ②一つのフラスコで、③水素と酸素のみから高効率に過酸化水素を合成する触媒はなかった。酸素耐性ヒドロゲナーゼの機能を模倣した分子触媒を利用することで、上記の三つの条件を満たす分子触媒の開発に成功した。この触媒は、均一系の過酸化水素合成触媒の中で世界最高の触媒回転数を示す。

§2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

<小江グループ>

- ・研究代表者：小江 誠司（九州大学大学院大学院工学研究院、教授）
- ・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）

<金子グループ>

- ・主たる共同研究者：金子 賢治（九州大学大学院大学院工学研究院、教授）
- ・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

<日比野」グループ>

・主たる共同研究者：日比野 高士 （国立大学法人東海国立大学機構・名古屋大学大学院
環境学研究科、教授）

・研究項目

- ・OH・ラジカル生成触媒の設計
- ・OH ラジカル活性制御法の確率
- ・電子貯蔵触媒の電気化学的特性評価
- ・電子貯蔵触媒を用いる新電気駆動型触媒反応の構築

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

<国内の研究者との連携>

九州大学大学院集中講義

講義者：白川英二 教授（関西学院大学 生命環境学部 環境応用化学科 教授）

表 題：クロスカップリング反応

形 式：Webinar

年月日：令和4年7月27-28日

<国外の研究者との連携>

国立台湾科技大学 今榮東洋子 教授の智慧科技オムニバス講義 Smart Technology

講義者：小江誠司

表 題：Electrons from Hydrogen

形 式：Webinar

年月日：令和5年4月24日