

内 22-22

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

μ -オキソ多核錯体経由の多電子促進移動
を利用する酸素電池

Oxygen Battery Using Multi-Electron Transfer
Process of μ -oxo Polynuclear Complexes

申 請 者

エニヤ リスティアニ デウィ

ENIYA LISTIANI DEWI

応用化学専攻 高分子化学研究

金属表面の錆(さび:rust)は酸素による酸化現象としてよく知られている。ある種の μ -オキソ複核錯体(M^XOM^Y)では、酸素と結合して容易に架橋型の μ -ジオキソ四核錯体($M^XOM^{Y+1}-O-O-M^{Y+1}OM^X$)を形成する、しかもこれは直ちに接触金属からの電子移動を受け、4電子還元によるO-O結合の開裂となり、生成活性種($2M^XOM^{Y+2}=O$)は続く反応の引金となって、新領域の高分子合成にも繋がる。本研究はこの発明が契機となり開始された。例えばバナジウム μ -オキソ複核錯体は、3価バナジウムが酸素を挟んで4核の μ -ジオキソ錯体を形成し、常温ではこれが瞬時に開裂して、高原子価(5価)バナジウム錯体を与える。酸素4電子還元を駆動力とする触媒サイクルの形成には、 μ -オキソ錯体の形成が鍵となることが、幅広い配位子系を用いて明らかにされた。

本研究は複核錯体におけるこのような特徴を普遍的な知見として確立すると共に、その具体的利用へと拡張するため、多核 μ -オキソ錯体を用いた修飾電極へと展開した内容について述べたものである。先ず、 μ -オキソ錯体系の結晶化により偶然単離された10核錯体の多電子移動反応について詳しく調べ、次いで酸素との架橋錯体形成と、分裂活性種生成の電子過程解明により、連続する4電子還元反応から接触電極に集めた電子を電流として取出す、いわゆる空気電池組立ての発想が研究の基礎となり、本論文の骨子を形成している。

本論文は7章より構成されている。第1章は酸素開裂反応と多電子移動過程の制御についての総論である。 μ -オキソバナジウム複核錯体を手がかりに広く多核錯体へと展開して、一段階多電子移動過程の観測例を網羅的にまとめると共に、正極材料として酸素還元が可能な金属錯体の要件について解説し、あわせて空気電池の隔膜についての進歩を記し、本論文の狙いを詳しく述べている。

第2章は μ -ジオキソ複核錯体が媒介する酸素開裂反応について検討した内容について述べたものである。活性化された酸素分子は基底状態の結合距離が伸長していることが知られているがその特徴的な例として、金属錯体($(\mu$ -オキソ)ビス[N,N'-o-フェニレンビス(サリチリデンアミナト)鉄(III)]₂)間に架橋配位した酸素について金属間の距離を検討し、酸素活性化反応との相関を決定した。より安定な酸素配位構造を得るため、広くシッフ塩基配位子を有する μ -オキソ複核バナジウム錯体系を合成した。例えばバナジウム錯体 $V^{IV}O(salen)$ は酸性下において、 μ -オキソ複核錯体 $[(salen)V^{IV}OV^{IV}(salen)]^{2+}$ を形成することを解明、分光測定により錯体構造や、酸素への平衡反応を明らかにした。この複核錯体を介した酸性下での酸素開裂機構を解明した。すなわち、不均化反応により生成する4配位3価バナジウム錯体($[LV^{III}]^+$)が酸素活性種として確定され、強酸性下では、4価バナジウムでありながら還元波のみ観測されることを実証した($2[V^{IV}]^{2+}+e\rightarrow[V^{III}]^+$)。この $[V^{III}]^+$ 2分子が酸素結合と解裂を生起して、 VO^+ 錯体2分子を生成することを、バナジウムの特徴として明らかにした。またこの反応は VO 錯体の存在下で著しく加速されることにより、触媒機構が確認された。本章の最後にバナジウムサレン錯体の酸素との反応機構について定量的な数値を一覧表にまとめた。

第3章は多核バナジウム錯体の生成と多電子移動について詳しく述べた。高酸化数の5価バナジウム

化合物と β -ジケトン配位子を用いた錯体合成により、 $(\mu\text{-O})_2$ 型結合(VO_2V)を有する複核錯体($\text{V}_2\text{O}_4(\text{acac})_2$)が極めて容易に得られることを明らかにした。配位子構造を工夫すると自発的に多核化することが偶然に発見された。例えば $(\mu\text{-O})_2$ 型錯体を $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ から再結晶すると 10 核クラスター $[(\text{V}=\text{O})_{10}(\mu_2\text{-O})_9(\mu_3\text{-O})_3 (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_6]$ を生成し、電子吸引基の高い β -ジケトン配位子を有するはじめての μ -オキソ型 10 核錯体を得られた。錯体構造は単結晶 X 線構造解析及び分光測定(2 次元 ^{51}V -NMR、ラマンスペクトル)により確認した。従来のオキソバナジウムクラスターと異なり、分子の対称性(擬 C_3)に由来する 4 種の 5 価バナジウムの存在を確認した。このバナジウムクラスターは不斉中空構造をとり、 β -ジケトン配位子の共存により有機溶媒に対する高い可溶性が特徴である。電気化学測定において、クラスターを再溶解し、電極に修飾させても安定な構造が保たれるので、安定な酸化還元波が観測される。興味深い特徴として、5 価バナジウム 10 核錯体の還元が一段階で観測されることを明らかにした。この 10 電子移動について、詳細な電気化学素測定(サイクリックボルタンメトリー(CV)、回転ディスクボルタンメトリー(RDV)やクーロメトリー及びノーマルパルスボルタンメトリー(NPV)測定)を行い、一段階(同一電位)で生起していることが確認された(0.5 V vs Ag/AgCl)。Levich プロット($D=1.7\times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)や定電位電解クーロメトリー測定および還元剤による滴定でも 10 電子還元に対応することも確認した。また 5 価バナジウムの強い酸化力を利用すると選択度高い酸化反応が可能となる。物理化学的性質とあわせ、多電子酸化剤として利用可能である。

第4章は、多核バナジウム錯体を用いた酸素還元について述べた。多核錯体を酸素と反応させると、多電子移動による酸素活性化が可能となることを解明した。修飾電極を用いた酸性雰囲気下では、0.5 V vs. SCE付近に酸素還元由来の還元波が確認された。電極回転速度に対する限界電流値をプロットすると、Koutecky-Levich式から酸素還元に関与する移動電子数が算出($n=4.2$)され、直線勾配からこれが酸素の 4 電子還元過程に相当することを実証した。また、2 電子還元では過酸化水素を生成することになるが、回転リングディスクボルタンメトリー(RRDV)による過酸化水素の定量値は、2 電子還元の割合が極めて低い(2%以下)ことを示した。酸素還元材料において、10 核錯体が酸素に対して極めて高い活性を有することが明らかになった。

第5章は酸素 4 電子還元を担う錯体を利用した空気電池について述べた。 μ -オキソ錯体による酸素活性化を正極反応系に応用し、高い起電力や電流密度を可能とするための反応場を構築した。酸素開裂を生起する μ -オキソ錯体の修飾電極を、負極側($\text{Zn}\rightarrow\text{Zn}^{2+}+2\text{e}^-$)と組合わせた複合系を対象に、 μ -ジオキソ形成に伴う電位勾配の発生が、酸素の結合開裂に伴う自由エネルギー変化を起電力として取出す為に最も効率の高い過程であることを実証した。一般に亜鉛空気電池には塩基性の電解液が用いられるため、先ず塩基性における酸素還元について検討した。グラッシーカーボン電極表面に修飾すると、10 核錯体の酸素還元電位は電解質の塩基性度により変化し、高 pH 領域では電位が負側にシフトした。塩基性(pH = 11)では酸素 4 電子還元が 0 V vs. SCE に観測され、酸素から水への変換率は 74%となった。10 核クラスター錯体は酸性と塩基性共に極めて安定であり、高い活性が保たれる意外な結果が得られた。これを元

に、酸素還元錯体と塩基性電解質を用いて空気電池を構築した。錯体をカーボン電極と混合して酸素電極を作成、1 M KOH 電解液、亜鉛負極、隔膜として市販品のセルガードと組み合わせて定電流放電を行った結果、セル電圧 1.3 V、放電容量は 77 mAh/g、放電時間 112 h となった。従来の Mn_2O 触媒(セル電圧 1.32 V、放電容量 14 mAh/g、放電時間 70 h)と比較すると約 5 倍以上の放電容量(出力電力約 80%)に達することが分かった。

第6章は高分子隔膜を用いる空気電池についての記述である。前章に述べられた結果を用いて、さらなる高電流値を得るために、電池の隔膜としてポリスルホニウムが有効であることを見出した。イオン交換特性に優れ、幅広い pH (1~12) と電位 (-0.8V~+1.2V) 領域で安定(電極不活性)であり、水に溶けず浸透する特徴をもつので、固体電解質として期待されるポリスルホニウムカチオン薄膜に着目し検討した。ポリスルホニウム塩が電池の高分子隔膜となりうることを明らかにするため、電気化学的測定を用いて、一種のポリスルホニウム隔膜内における電子とイオンの移動(陰イオン OH^- , CH_3SO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} など)に関する透過選択性や拡散係数を調べた。その結果、最もイオン透過性の優れているのはポリ(メチルスルホニオ-1,4-フェニレンチオ-1,4-フェニレントリフルオロメタンスルホナト)と決定した。これを用いて陰イオン OH^- および CH_3SO_3^- を含む支持電解質における選択透過が、ネルンスト式に従う定量性を示すことを明らかにした。電解液 KOH では濃度が高くなると(>1M)スルホニウム電荷が遮蔽され選択透過性を失うことが、透過選択度測定により分かった。ポリスルホニウム隔膜を電池の構成材料として導入することにより、市販品隔膜セルガード(ポリオレフィン)と比較すると、約6倍の電流量が得られ、高効率の酸素電池が得られることを実証した。アニオン選択性をもつポリスルホニウム隔膜は、負極生成物(Zn^{2+})の透過を完全抑止できるので高出力電圧、高電流量が得られ、寿命の低下を抑えることを明らかにした。さらにポリスルホニウム隔膜を用いて、10核錯体を正極触媒として使用し、従来の酸化マンガンに比べて、さらなる高電圧・高電流が長時間安定に得られることを明確にした。

第7章は、高出力・高電流の酸素電池将来展望である。酸素還元性の多核錯体を有する正極材料は、一段階多電子移動が可能になる場合、酸素還元電流を最も効率よくに取出すことができる。多電子移動を利用する酸素電池の燃料極として、金属のみならずアルコール分子の酸化反応への展開も期待できる。さらに、従来高温でのみ作動する燃料電池が、室温付近まで下げても運転可能となる。

以上本論文は多核錯体が媒介する酸素分子の活性化と、これが多電子移動により連続電流の発生へと繋がる内容に展開させた結論を述べたものであり、多電子移動やイオン交換の制御に基づく空気電池構築に関する新しい提案についてまとめたものである。

(以上)