

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2026年5月29日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 行彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 東北大学多元物質科学研究所

職 名 准教授

氏 名 岡 弘樹



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書（本紙）

添付書類（A4版3枚以内）：研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類：助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合：支払一覧表と支払部門担当者記名捺印

(1) テーマ

酸化還元活性なレドックス錯体の精密なポテンシャル制御を介した高活性アンモニア酸化反応の開拓

(2) 本研究の期間

(西暦) 2025年4月 ~ 2026年3月

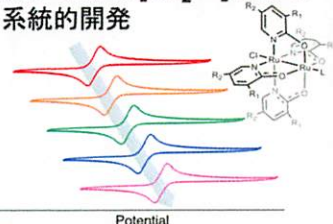
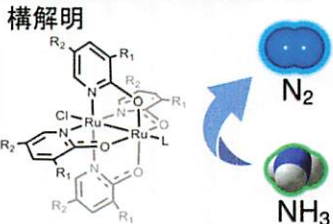
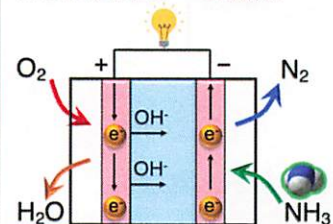
(3) 本研究の目的

本研究では、NH₃ 自身をエネルギー源として用いる「直接アンモニア燃料電池」(Direct Ammonia Fuel Cell; DAFC) に着目した。NH₃ を直接燃料電池に使用できれば電気エネルギーを取り出す過程で CO₂ が排出されないため、高効率な DAFC 技術の開発は産学官の各方面に対して基礎科学・応用研究双方の観点から極めて大きな波及効果が期待される。しかし、多電子酸化反応を伴う NH₃ から N₂ への変換 (AOR) は中間種の不安定性や N-N 結合生成など複数の変数を持つ難しい反応であるため、DAFC に適した動作電位で高活性な AOR を可能にする電極触媒の開発が重要な課題である。

そこで本課題では、酸化還元電位を自在に変調可能な酸化還元活性錯体の網羅的合成を通し、次世代の環境・エネルギー問題に貢献する DAFC を指向した機能性レドックス材料の設計指針の確立を目的とした。

(4) 本研究の概要

表 1. 本研究の概要図

	基礎・理論	技術・機能	応用・展開
本提案研究 研究計画	(研究1) 酸化還元電位の精密制御が可能な [Ru ₂ ^{II,III}] 錯体の系統的開発 	(研究2) [Ru ₂ ^{II,III}] 錯体を用いた高活性 AOR の発現・機構解明 	(研究3) [Ru ₂ ^{II,III}] 錯体を基盤とした DAFC への展開 

本申請課題では、上記表 1 の研究 1, 2 に関する内容を実施した。本研究では、レドックス材料の創製・機能評価等に関して多くの経験・実績のある申請者の知見を活用し (*J. Mater. Chem. A*, **2023**, *11*, 13923, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2024**, *72*, 815. 他)、配位子効果によって DAFC に最適なポテンシャルと構造安定性を有する金属錯体の開発を行った。

(5) 本研究の内容及び成果

研究 1. 酸化還元電位の精密制御が可能な金属錯体の系統的開発

本研究の実施期間では、様々な置換基を有する誘導体を用いて金属錯体の系統的合成を行った。具体的に、様々な 2-hydroxypyridine (hp) 類縁体を用いたレドックス活性錯体を系統的に合成し、放射光施設での構造・電子状態解析を含めた精密構造解析に成功した (図 1)。

n-Bu₄N (PF₆) 支持電解質と Ag / Ag + 参照電極を用い、合成した錯体のサイクリックボルタメトリー (CV) を測定した (電気化学測定は窒素ガス雰囲気下のグローブボックス内で実施した)。その結果、可逆な酸化還元波が観測され (図 2(a))、さらにその酸化還元電位は配位子の置換基効

果により精密に制御可能であり、Hammett 定数と良好な関係を示し、さらに従来のカルボキシレート架橋錯体よりも配位子効果大きいことが明らかになった (図 2(b),(c))。

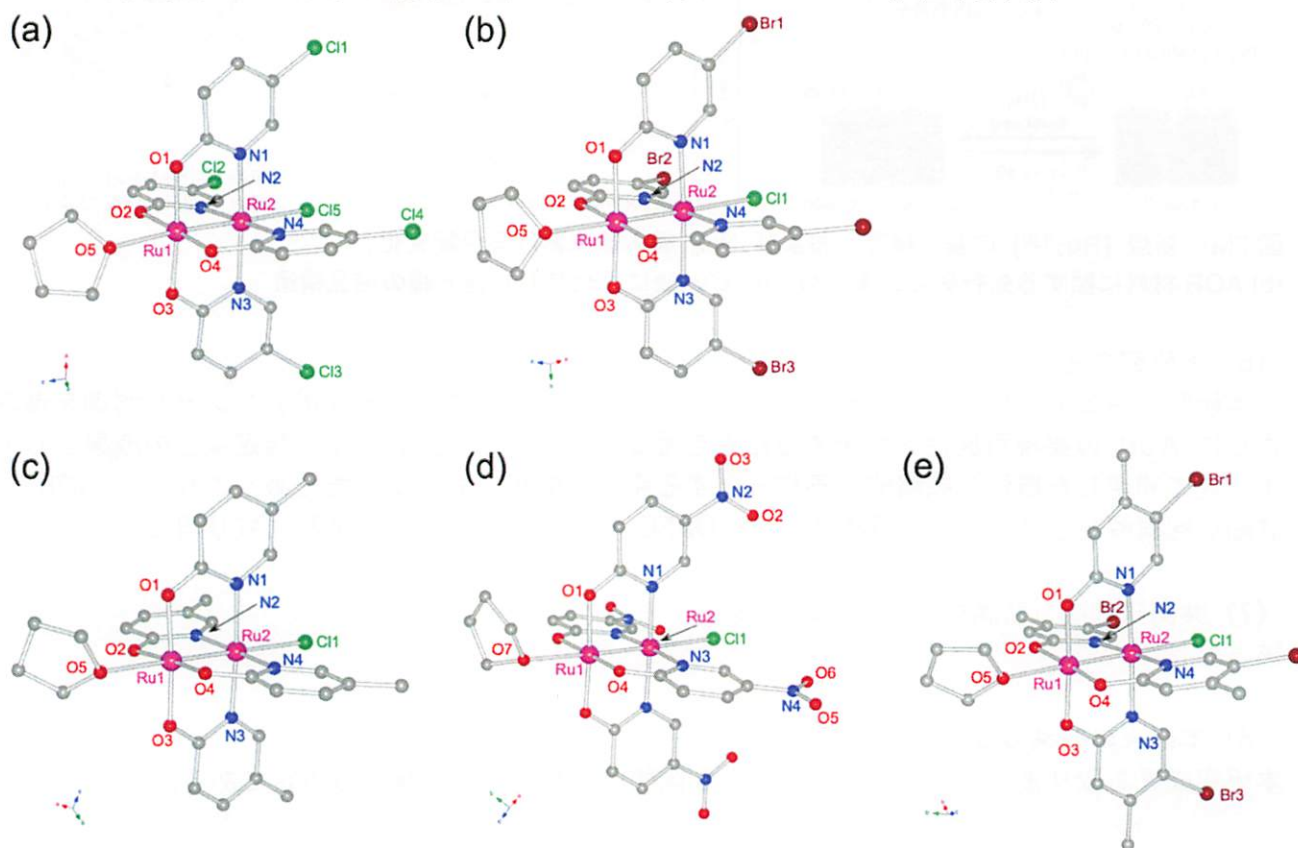


図 1. 本研究で合成したレドックス活性錯体の結晶構造

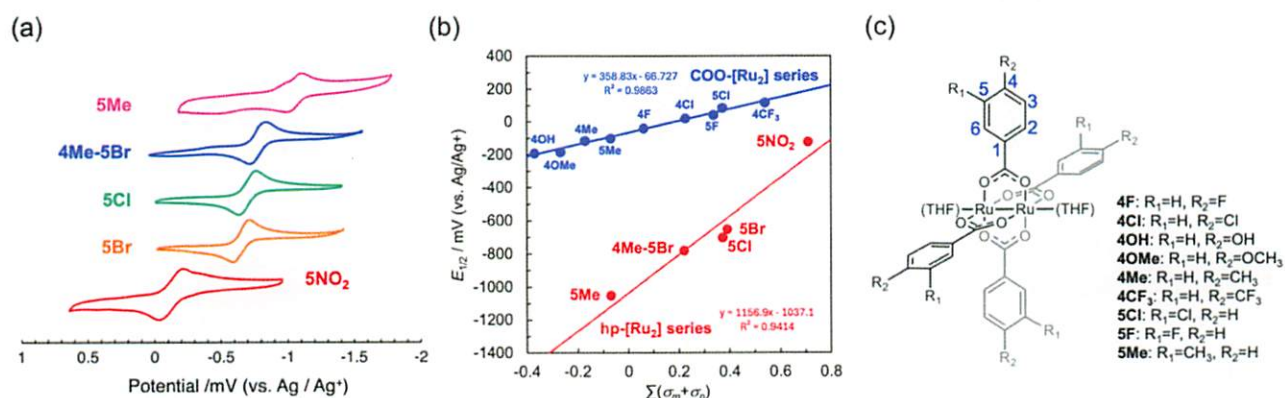


図 2(a)-(c). 本研究で合成したレドックス活性錯体の電気化学特性

研究 2. [Ru₂^{II,III}] を用いた AOR の発現・機構解明

本研究で合成した錯体を用い、AOR 能の検証を実施した。錯体の NMP 溶液に NH₃ を加えると錯体の溶液は電子状態変化を示唆する色調変化を示し (図 3(a) の下図)、さらに電気化学測定では先行研究のどの化合物よりも低い酸化還元電位 (-0.499 V vs. Fc^{+/0}) が観測された。この傾向は hp 配位子を用いたことによる誘起効果と共役効果が寄与していると考えられる。重要なことに、サイクリックボルタムメトリー (CV) 後の溶液を再結晶すると 1 価の TBA カチオンを含む還元種が得られ、X 線構造解析にも成功したことから、NH₃ 導入による錯体の還元に伴う NH₃ の酸化が示唆された (図 3(b))。以上より、本研究で開発した機能性錯体は NH₃ を酸化することで錯体自身は還元され、そして錯体の酸化が非常に低い電位で進行するため、これまでで最も低い電位でアンモニアを触媒的に酸化する可能性を有している。

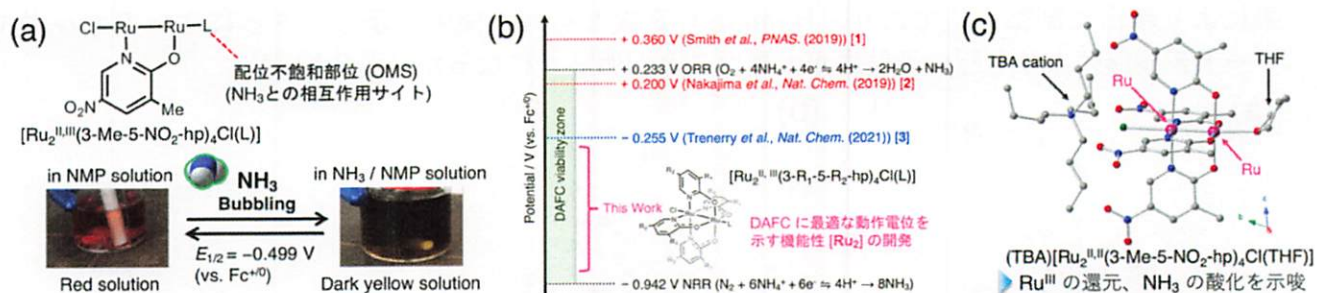


図 5(a). 新規 $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]$ の基本構造、および NH_3 導入後における色調変化、
 (b) AOR 材料に関する先行研究のまとめ、(c) CV 後に再結晶した還元種の結晶構造

(6) 本研究の考察

本研究を通して、目的とした酸化還元活性なレドックス錯体の精密なポテンシャル制御を達成し、さらに AOR の実現可能性を示唆する結果を得ることができた。さらに、想定以上の成果として、本研究で開発した錯体を戦略的に不均一化する手法の開拓にも成功したため、これらの AOR 能、詳細な機構解明を行って論文投稿を行い、DAFC を目指したデバイス創製に取り組んでいく。

(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

該当なし

(8) 本研究の成果の公表先

本研究成果を取りまとめ、ハイインパクトな国際総合科学誌に投稿する予定である。