

Development of transition-metal-based materials for energy-generation and energy-storage technologies

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/42341

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



博士論文

**遷移金属化合物を用いた
創エネルギー・蓄エネルギー材料の開発**

金沢大学大学院 自然科学研究科
電子情報科学専攻

学籍番号：1223112009

氏 名：小野 陽子

主任指導教員：高橋 和枝

提出年月：2015 年 4 月

学位論文要旨

地球温暖化問題を解決する低炭素社会を実現するためには、自然エネルギーの導入および省エネルギーの促進に加え、創り出したエネルギー（創エネルギー，創エネ）ならびに蓄積したエネルギー（蓄エネルギー，蓄エネ）を貯蔵する技術が必要である。本研究では、安定供給が可能な化学燃料を生成する触媒技術（創エネ技術）と高密度でエネルギー蓄積が可能な新型二次電池技術（蓄エネ技術）を検討した。異なる複数の価数（原子価）状態をとることが可能な遷移金属は、特に、触媒反応や電池（電極）反応における酸化還元反応に対して高い活性を有することから、遷移金属を含有した化合物を触媒材料及び電池用電極材料の研究対象として選択した。

化学エネルギー生成技術（創エネ技術）として、光エネルギーにより二酸化炭素（ CO_2 ）を一酸化炭素（ CO ）へ還元するレニウム錯体系光触媒を対象とした。従来のビピリジン（bpy）よりも広い π 共役系を有するバトフェナントロリン（btp）を光増感剤として配位子に持つレニウムバトフェナントロリン錯体 $[\text{Re}(\text{btp})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ を新規に合成し、 CO 生成効率を既存のレニウムビピリジン錯体 $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ の7倍に向上することに成功した。また、光照射による Re 錯体の分解に伴う配位子 CO の脱離量を考慮した正味の CO 生成量の算出方法を確立した。さらに、ビピリジンの 4, 4' 位に種々の置換基 R ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{COOH}, \text{CN}$) を有する $\text{Re}(\text{bpy}-\text{R})(\text{CO})_3\text{Cl}$ を合成し、置換基が CO_2 還元特性に与える影響を検討することで、 CO 生成能が高い Re 錯体の設計指針を確立した。

二次電池技術（蓄エネ技術）については、ポストリチウムイオン電池として、リチウムに比べて資源量が多く産地偏在の懸念がないナトリウム（ Na ）を用いる Na イオン電池に着目した。 Na イオンの挿入・脱離に有利な層状構造を有する酸化物正極材料として、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{4+}$ の価数変化を利用することを想定した NaCuO_2 を合成し、10 サイクル充放電後も 190 mAh/g（初回は 185 mAh/g）の可逆容量が得られることを見出した。さらに、充放電後の NaCuO_2 電極の結晶構造変化の解析から NaCuO_2 の電極反応機構を解明し、 Cu^{4+} および Cu^{3+} を含有する化合物（ CuO_2 および NaCuO_2 ）は不安定であるが、 Cu^{1+} および Cu^{2+} を含有する化合物間（ NaCuO および CuO ）での酸化還元反応が安定であることを明らかにした。

目 次

第1章 序論

1-1 本研究の背景	1
1-2 本研究の意義	1
1-2-1. 創エネルギー材料 (CO ₂ 還元光触媒)	2
1-2-2. 蓄エネルギー材料 (Na イオン二次電池用正極材料)	7
1-3 本研究の目的と本論文の構成	12
参考文献	

第2章 創エネルギー材料の開発

レニウム錯体系光触媒を用いた CO₂還元による CO 生成特性

2-1 レニウムバトフェナントロリン錯体による CO ₂ 還元速度論解析	17
2-1-1 緒言	17
2-1-2 実験方法	18
2-1-3 結果および考察	23
2-1-4 結論	32
参考文献	
2-2 置換基 R を有するレニウムビピリジン錯体による CO ₂ 還元を与える置換基効果	35
2-2-1 緒言	35
2-2-2 実験方法	36
2-2-3 結果および考察	40
2-2-4 結論	46
参考文献	

第3章 蓄エネルギー材料の開発

ナトリウムイオン電池用 NaCuO₂正極材料の電気化学特性

3-1 NaCuO ₂ 正極材料の充放電特性	48
3-1-1 緒言	48
3-1-2 実験方法	49
3-1-3 結果および考察	52
3-1-4 結論	62
参考文献	

3-2 NaCuO ₂ 正極材料の充放電生成物の評価および反応機構	
3-2-1 緒言	66
3-2-2 実験方法	66
3-2-3 結果および考察	66
3-2-4 結論	69
参考文献	82
第4章 総括	
4-1 各章の総括	83
4-2 本研究の総括及び今後の展望	84
研究業績	86
謝辞	89

第1章 序論

1-1 本研究の背景

18世紀半ばの産業革命以来、石炭・石油・天然ガス等の化石燃料を使用したエネルギーを大量に消費する時代となった。近年では、地球温暖化、生物多様性の減少、資源の枯渇、酸性雨、水資源の不足や砂漠化などの環境問題が世界的な問題として認識されている。特に、地球温暖化は気候変動をもたらし、自然環境のみならず人類の生存にまで幅広く影響する[1]。気候変動に関する政府間パネル（IPCC）の第4次評価報告書によると、地球温暖化の主因は大気中のCO₂濃度の増加であり、CO₂の排出源は人間による化石燃料の使用が主であるとされている[2]。地球全体のCO₂濃度は産業革命前の280 ppmから現在では400 ppm近くに達しており、19世紀の100年間で地球全体の平均気温は0.74℃上昇した。IPCC第5次報告書によると、CO₂排出量の大幅な削減を行った場合でも21世紀末までに平均気温はさらに0.3～1.7℃上昇すると予測されている[3]。このような状況を受けて、2009年のG8ラクイラ・サミットにおいて、世界全体で2050年までにCO₂排出量を現状より50%削減、特に先進国については80%削減することが長期目標として掲げられた[4]。

以上の背景から、低炭素社会の実現に向けて、CO₂排出の主因である化石燃料を利用した発電から脱却し、発電時にCO₂を排出しない再生可能な太陽光、風力、水力、等の自然エネルギーへの期待が世界的に高まっている。エネルギー源の8割を化石燃料に依存している日本においても、エネルギー市場が不安定化しつつある状況から、自然エネルギー導入の必要性が増している。日本における一次エネルギーに占める自然エネルギーの割合は現状4%程度にとどまっているが[5]、2012年の日本政府のエネルギー・環境会議において、2030年までに自然エネルギーの導入量を3倍にする目標が策定された。しかしながら、自然エネルギーは気象条件や時間帯で出力が変動し、また、エネルギー源が世界規模で偏在しているという問題がある。従って、自然エネルギーを導入し低炭素社会を実現するためには、貯蔵したエネルギーと連携することで安定な供給を可能にすることが不可欠である。そこで、本研究では、貯蔵可能なエネルギーに着目し、化学燃料を生成する創エネルギー技術とエネルギーを蓄積する蓄エネルギー技術について検討した。

1-2 本研究の意義

Fig. 1-1 に、低炭素社会の実現に向けた本研究の位置づけを示した。低炭素社会を実現するためには、自然エネルギーの導入拡大および省エネルギーの促進に加え、創り出したエネルギー（創エネルギー）ならびに蓄積したエネルギー（蓄エネルギー）を貯蔵することで、自然エネルギーだけでは不十分なエネルギー分を補完し安定して供給することが重要である。創エネルギー技術については、化学燃料を生成する手段の1つとして特に注目されている、無尽蔵にある太陽エネルギーを貯蔵・輸送が容易な化学エネルギー（一酸化炭素、メタン等）に変換する技術に着目した。蓄エネルギー技術については、自然エネル

ギーとの連携のキーとなる技術として導入が推進されている二次電池に着目した。以下の1-2-1 および 1-2-2 項に、創エネルギー材料および蓄エネルギー材料それぞれの現状と課題について詳細に述べる。

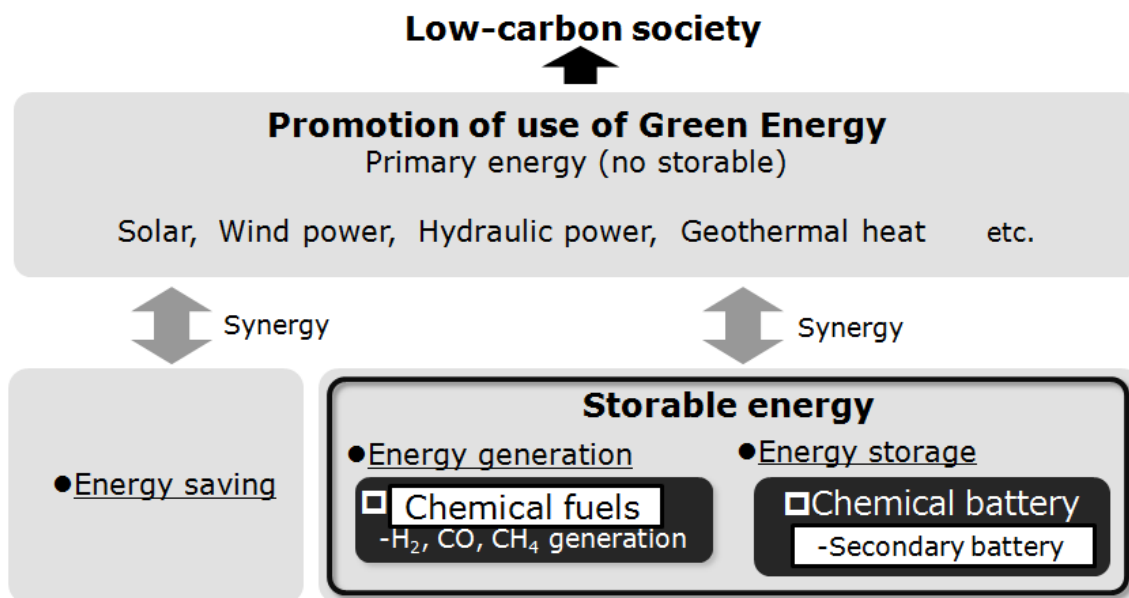


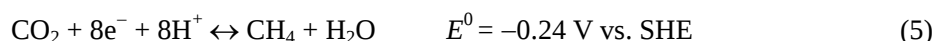
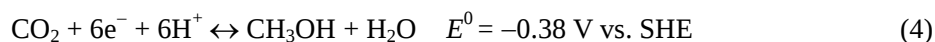
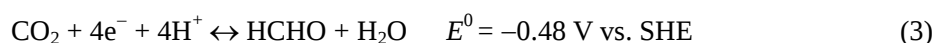
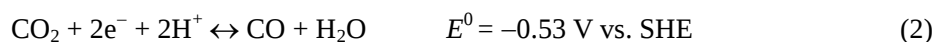
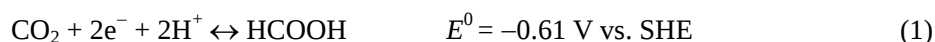
Fig. 1-1. Strategy for realizing low-carbon society.

1-2-1 創エネルギー材料（CO₂還元光触媒材料）

1-1 節で述べたように、地球温暖化と化石燃料の枯渇問題は、化石燃料に全面的に依存してきたことにより引き起こされたものであり、CO₂の排出を抑制する新たな炭素燃料の開発が必要である。植物の光合成により再生可能な有機物資源を生成するバイオオマス研究は、トウモロコシやサトウキビから製造されるバイオエタノールが代表的である。バイオオマスエネルギーは、カーボンニュートラルで持続的なエネルギーで、バイオオマス資源は大量に存在しているが、資源が分散しているために収集・輸送コストがかかることが課題とされている[6]。また、植物をエタノールに変換する際にエネルギー損失が生じ、食糧との競合や森林生態系の破壊などを伴うことから、エネルギー問題の解決手段として化石資源の役割を全面的にバイオオマスで代替させることはリスクを伴う。したがって、植物の光合成に依存せずに、CO₂を燃料化する技術の開発が重要である。さらに、外部からエネルギーを投入することなくCO₂を燃料化することが必要である。

炭素源にCO₂を用いて太陽エネルギーにより付加価値の高い燃料(CO, CH₃OH, CH₄)へ変換する光化学的CO₂還元反応は、地球温暖化問題と化石燃料の枯渇の両者に対する理想的な解決方法として、長期的な研究課題とされてきた[7-9]。CO₂の還元反応を式(1)～(5)に示

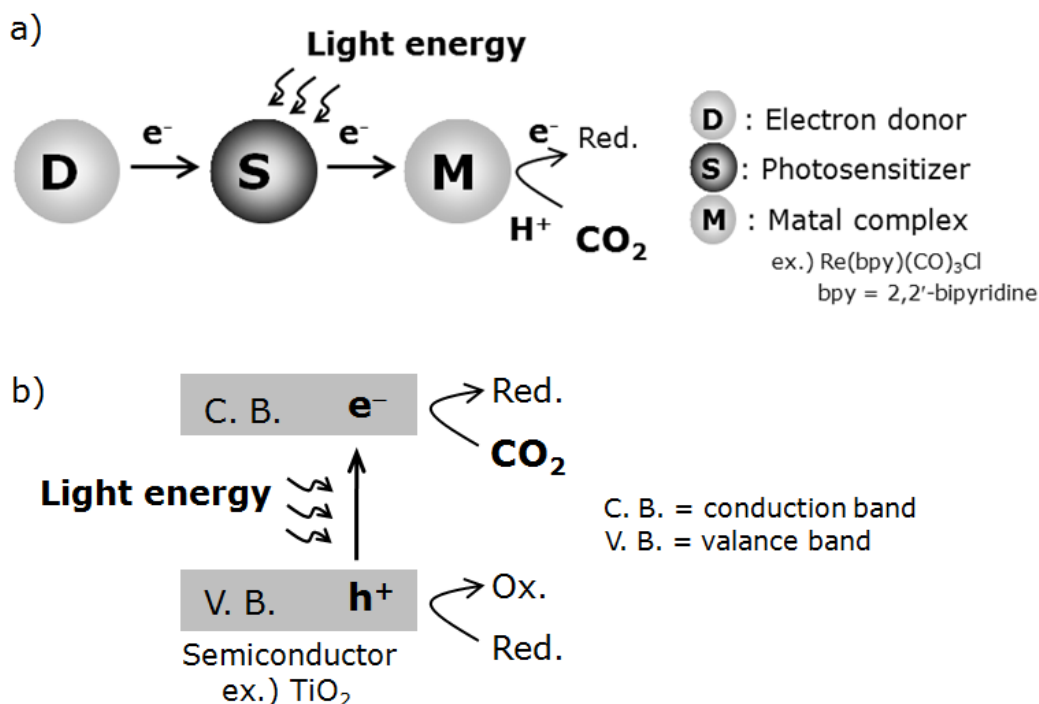
す[9,10]. 式中には、反応が起こる平衡電位 (E^0) を標準水素電極 (SHE) 電位基準で示した. 反応電子数によって生成物が異なり, 2 電子反応で HCOOH または CO, 4 電子反応で HCHO, 6 電子反応で CH₃OH, 8 電子反応で CH₄ が生成する. HCOOH 生成の E^0 は-0.61 V, CO 生成は-0.53 V, HCHO 生成は-0.48V, CH₃OH 生成は-0.38V, CH₄ 生成は-0.24V であり, 多電子還元することで, CO₂ 還元反応の平衡電位は正側へシフトする.



このように, CO₂ を光化学的に還元して燃料化するには, 少なくとも 2 電子以上の多電子反応を駆動する触媒が必要である. このような触媒材料は, 光を吸収した際に進行する酸化還元反応においてその反応前後で変化しない材料の総称として光触媒と定義され, 光エネルギーを与えることで反応物質に対して強力な酸化還元作用を示す. 光触媒は, 太陽光により有機物の分解を促進する空気浄化機能や, ガラスや壁の汚れを酸化分解するセルフクリーニング機能などの分野では既に実用化されているが, 太陽エネルギー変換系としては基礎研究段階であり, エネルギー変換効率が低く実用化には至っていない.

CO₂ 還元を駆動する光触媒材料として, 有機金属錯体および半導体がある. これらの反応機構の模式図を Fig. 1-2 に示す. 有機金属錯体を光触媒として用いる場合[Fig. 1-2 (a)]は, 光増感剤および電子供与剤の共存下で CO₂ 還元反応が進行する. 有機金属錯体, 光増感剤, 電子供与剤が存在する系に光を照射すると, まず, 光増感剤が光子を吸収して励起し, 電子供与剤から電子を受け取る. 次に, この電子が金属錯体へ移動することで, 錯体の 1 電子還元体が生成する. さらに, 1 電子還元体は, 配位子を 1 つ脱離した低原子価金属錯体を形成し, これが CO₂ に対して求核的に付加し, 金属から CO₂ への分子内電子移動により CO₂ の還元反応が進行する[8,11]. これに対し, 半導体[Fig. 1-2 (b)]の場合は価電子帯と伝導帯があり, これらのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を吸収することで, 価電子帯の電子が励起されて伝導帯に移る. この電子により, CO₂ の還元反応が進行する. 半導体材料の特徴としては, 有機系材料と比較して光耐久性が高いことと, 電子供与剤を添加することなく反応を進行させることが可能なことがあげられる. これまでに,

TiO₂[12,13], SiC[13], GaP[13], CdS[13], WO₃[13], InTaO₄[15], NiO-InTaO₄[15], Ga₂SO₃[16], Zn₂GeO₄[17], などの半導体材料が報告されている。半導体は電荷分離された電子と正孔が再結合しやすいため, Pt-TiO₂[14], Cu-TiO₂[14], Au-TiO₂[14], Rh-TiO₂[14], Pd-TiO₂[14], RuO₂-Zn₂GeO₄[17]のように半導体に金属や金属酸化物を担持して高機能化することで電荷分離を促進する材料も報告されている。しかしながら, 生成物は CO, HCOOH, CH₃OH, CH₄ 等の混合系となる場合がほとんどであることから, 反応電子数の制御が困難で CO₂ 還元生成物の選択性が低いことも特徴であり, 近年ではこの問題の解決に向けた研究も盛んに行われている。パナソニック研究所は, GaN を半導体光電極として用いることで, 0.15 % の太陽エネルギー変換効率で HCOOH を選択的に生成することに成功している[18-21]。これに対し, 有機金属錯体の光耐久性は低い, 逆反応は進行しにくく, 生成物の選択性が高く, レニウム (Re) 錯体の場合は CO が選択的に得られる。本研究では, 半導体と比較して配位子や置換基などの分子構造を制御することが容易なため 1 分子に様々な機能を持たせることが可能である, という特徴に着目し, 有機金属錯体を研究対象とした。



**Fig. 1-2. CO₂ reducing photocatalysts.
(a: Metal complexes, b: Semiconductors)**

有機金属錯体を光触媒として用いた光化学的 CO₂ 還元反応に関するこれまでの報告 [7,11,22-43]のうち, 代表的なものを Table 1-1 にまとめた。光増感剤としては, 光励起状態が安定で, 無輻射的に基底状態に戻る確率の少ない[Ru(bpy)₃]²⁺が最も良く使用されている。

CO₂を還元する触媒としては、Co, Ni, Ru, Re等の遷移金属を中心金属とし diimine や cyclam 等の含窒素配位子を有する錯体が報告されている。また、電子供与剤としては、triethanolamine のような非共有電子対を有する第3級アミン類が最も良く用いられている。Table 1-1 から明らかなように、CO₂還元反応の生成物はCO または HCOOH にほぼ限られており、CO が選択的に生成する報告が大半である。Ru コロイドを使用した系のみ CH₄ 発生が観測されているが、その量子収率は 10⁻⁴ と極めて低い値である。Re 錯体の場合は、Re(bpy)(CO)₃Cl (bpy = bipyridine) が初めに報告された典型的な触媒である [26,27]。Re(bpy)(CO)₃Cl を用いた場合の CO₂還元反応の模式図を Fig. 1-3 に示す。Re(bpy)(CO)₃Cl は CO₂還元触媒と bpy 部位の光増感剤の2つの機能を併せ持つために、光増感剤を添加する必要がない。また、光増感剤と触媒間の電子移動過程を考慮することなく光化学的 CO₂還元が進行するため、比較的高い量子収率が期待できる。さらに、還元生成物として CO が選択的に得られる。一般的な Re(I) diimine 錯体の電子状態のエネルギー準位図を Fig. 1-4 に示す。光吸収により $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移および金属から配位子への電荷移動 (MLCT) 遷移状態に励起され、その後、項間交差により 3 重項励起状態 ³MLCT へ移る。この ³MLCT 励起状態を経て Re(I) diimine 錯体の 1 電子還元体が生成し、CO₂還元反応が進行する。³MLCT 励起状態の寿命が長いほど、1 電子還元体の生成速度が高いことから、高い量子収率を得るために ³MLCT 励起状態を長寿命化する錯体構造が検討されてきた [11,29-31]。Re(bpy)(CO)₃Cl の Cl 部位を別の置換基 NCS⁻や P(OEt)₃ で置換することで ³MLCT 励起状態が Re(bpy)(CO)₃Cl の場合よりも長寿命化され、特に、[Re(4,4'-(MeO)₂-bpy)(CO)₃P(OEt)₃]⁺ を触媒として用いた系では、量子収率 59%の効率で CO への還元成功している [30]。

Table 1-1. CO₂-reducing metal complexes.

Photocatalyst / Photosensitizer	Φ	References
[Co(bpy) _n] ²⁺ / [Ru(bpy) ₂ (CO) ₂] ²⁺	No data (CO, H ₂)	22
[Ni(cyclam)] ²⁺ / [Ru(bpy) ₂ (CO) ₂] ²⁺	0.001 (CO), No data (H ₂)	23
[Ru(bpy) ₂ (CO) ₂] ²⁺ / [Ru(bpy) ₂ (CO) ₂] ²⁺	0.14 (HCOOH)	24
Ru colloid / [Ru(bpy) ₂ (CO) ₂] ²⁺	10 ⁻⁴ (CH ₄)	25
Re(bpy)(CO) ₃ Cl / -	0.14 (CO)	26,27
Re(p-phenylterpyridinecarbonyl)(CO) ₃ Cl / -	No data (CO)	28
[Re(bpy)(CO) ₃ (4-CNpy)] / -	0.13 (CO)	29
[Re(bpy)(CO) ₃ NCS ⁻] / -	0.30 (CO)	30
[Re(bpy)(CO) ₃ P(OEt) ₃] ⁺ / -	0.38 (CO)	11,31
[Re(4,4'-(MeO) ₂ -bpy)(CO) ₃ P(OEt) ₃] ⁺ / -	0.59 (CO)	30
[Re(bpy)(CO) ₃ (MeCN)] ⁺ / trinuclear Re-ring	0.82 (CO)	32

Φ ; quantum yield, bpy; 2,2'-bipyridine, cyclam; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane

以上のように、Re(I) diimine 錯体に関する反応機構については詳細な検討がなされてきた。また、 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ の Cl 部位を置換することで CO 生成の量子収率の向上に成功している。これに対し、diimine 部位の構造が CO 生成能に与える効果に関する報告例は充分ではない。また、Re 錯体は光触媒反応と競合して光分解反応を起こし得るが、Re 錯体の光耐性評価は不十分であり、光照射に伴う Re 錯体の残存量の決定方法は確立されていない。さらに、CO 生成の効率を向上するための新規材料の設計や、配位子に導入する置換基の構造が CO_2 還元特性に与える影響を明らかにすることも検討すべき課題である。

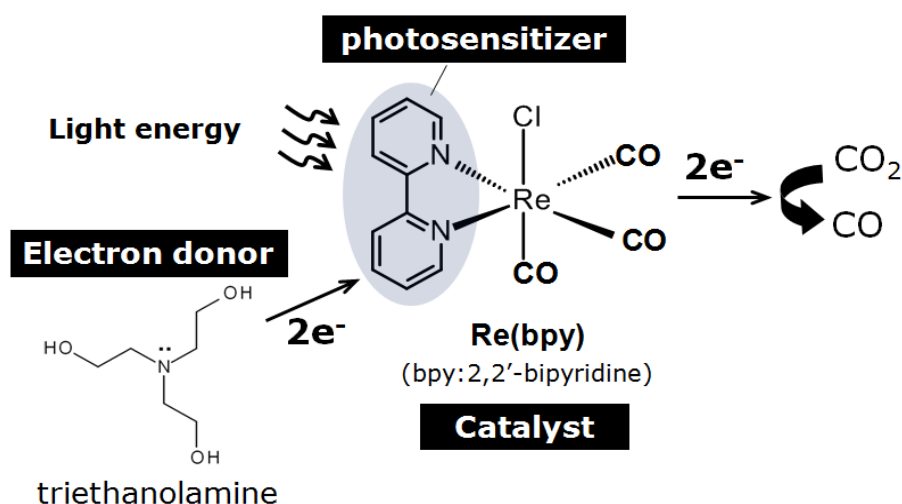


Fig. 1-3. Schematic illustration for CO_2 reduction using $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ as a photocatalyst.

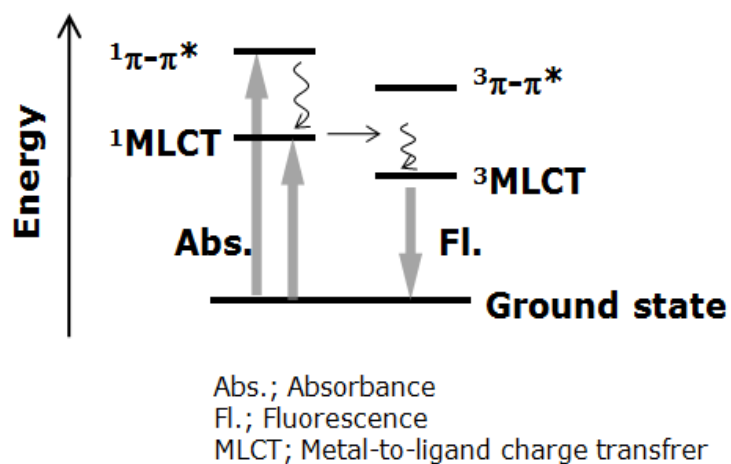


Fig. 1-4. Energy diagram of Re(I) diimine complexes [43].

1-2-2 蓄エネルギー材料 (Na イオン電池用正極材料)

1-1 節で述べたように、地球温暖化問題を解決するために化石燃料への依存を脱却した自然エネルギーの導入拡大が必要とされている。自然現象に左右されず必要な時に必要なエネルギー量を安定して供給するエネルギーセキュリティの観点から、自然エネルギーの導入拡大に向けて二次電池の重要性が増している[44,45]。二次電池は、主に自動車のバッテリーから産業用のバックアップ電源まで幅広く使用されている鉛蓄電池に始まり、その後 1980 年代にニッケル・カドミウム蓄電池が一部の移動用途に使用されていた。1990 年のニッケル水素電池、1991 年のリチウムイオン電池 (LIB) が使用されるようになって以来、高エネルギー密度を有する二次電池として市場が飛躍的に拡大した。経済産業省は、目指すべき社会像として、「省エネルギーを進めるとともに、再生可能エネルギーや蓄電システム等にエネルギー構造の重点を大きくシフトしていく」としており、2020 年に世界全体の蓄電池市場規模 (20 兆円) の 5 割のシェアを我が国関連企業が獲得する、という目標を掲げている[45]。このような社会状況からも、蓄電池 (二次電池) の市場は今後ますます拡大すると言える。LIB は、ソニーエナジーテックによって初めて市販化されてから、携帯電話やノートパソコンに代表されるモバイル機器の駆動源として幅広く利用されている。さらに、地球温暖化ガス削減対策の一環として、LIB を電気自動車用電源に用いる動きが国内外で活発化しつつあり、欧米やアジア諸国において、国主導でのプロジェクト推進や大型 LIB の開発が盛んに行われている[44]。近年では、上述したように、太陽光や風力などの自然エネルギーと連携した貯蔵エネルギーとしての用途において大規模な二次電池が必要とされている。このような大規模な用途においては、エネルギー密度や電池寿命のみならず、資源供給面で安定した材料を使用することが要求される。しかしながら、リチウムは産出地が偏在しており[46]、使用量が飛躍的に増大することを考慮すると資源調達面でのリスクを無視できない。

このような状況から、今後ますます需要が高まることを考慮すると、資源調達リスクが低く、かつ安定して入手できる材料を用いた新型二次電池材料に関する検討も必要である。近年では、リチウム代替材料として、Na イオンや Mg イオンを用いた二次電池の開発も活発化してきている。Table 1-2 に、負極となり得る金属のクラーク数や物性を示す[47]。Li は、イオン半径が小さいため移動や拡散に有利で、卑な電極電位を有し高い電池電圧を示すことが可能であるという観点から最も優れた負極材料である。各金属材料のイオンの価数に着目すると Na は Li と同じ 1 価であり、LIB と同等以上のエネルギー密度を有する負極材料として期待されている。その他 Mg や Al などは 2 価以上の価数であるため、エネルギー密度を倍以上に高めることが可能であり、高密度化の用途で研究開発が進められているが、Li と比較して貴な電極電位であるため高い電池電圧は得られない。Fig. 1-5 は、NEDO が革新電池の技術マップとして、これらの金属を負極に用いた金属負極電池を含めた新型二次電池の容量密度と作動電圧範囲を示した図である。本研究では、ポスト LIB として、

LIB と同等以上の性能が期待でき、かつ、資源調達リスクの低い 1 価の Na をキャリアイオンとして用いる Na イオン電池に着目した。

Table 1-2. Clarke number and physical properties for negative electrode metals [47].

	Li	Na	Mg	Al	Ca	Zn
Clarke number	0.006	2.63	1.93	7.75	3.39	0.004
Ionic radius (pm)	74	102	72	53	100	75
Theoretical capacity (mAh/g)	3860	1170	2200	2980	1340	820
Standard electrode potential, E_0 (V)	-3.05	-2.71	-2.38	-1.68	-2.87	-0.44

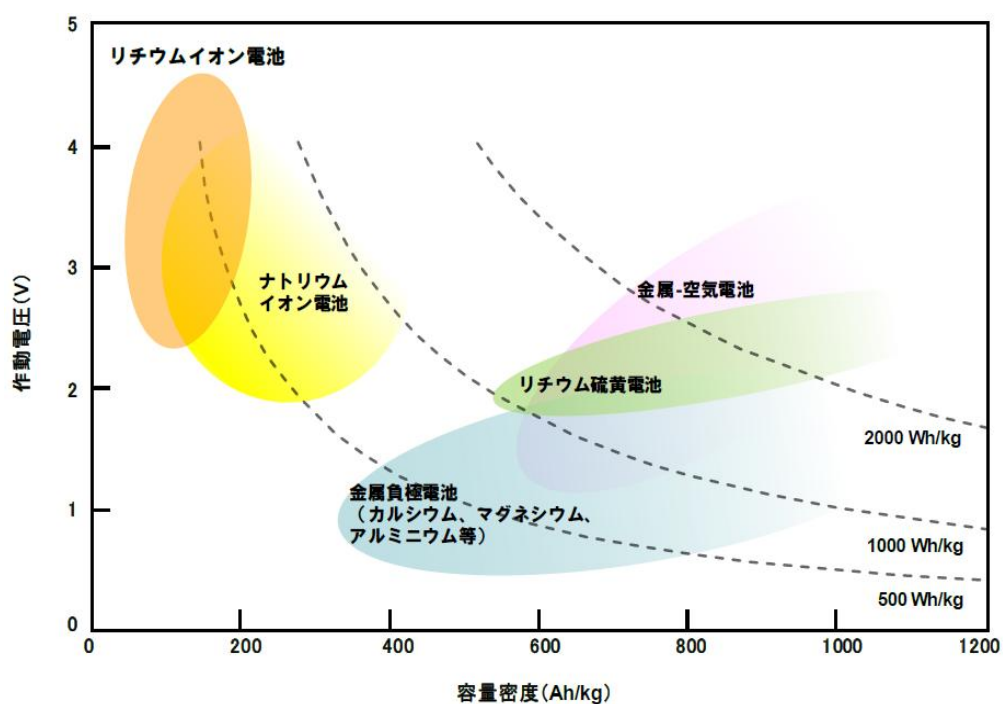


Fig. 1-5. Voltage vs. capacity plots for innovative secondary batteries. (Cited from a reference [44])

Na イオン電池の構成や電池反応は基本的には LIB と同様であり，正極，負極，電解液，セパレータより構成される．電池反応の模式図を Fig. 1-6 に示す．Na の標準電極電位は Li よりも 0.33 V 貴であるため，LIB よりも電池電圧が低くなる．また，原子量やイオンサイズが Li よりも大きいため，Na の挿入・脱離の際に結晶構造を維持することが可能な材料を設計する必要がある．負極に金属 Na を用いた場合，放電反応で負極の金属 Na が Na イオンとして電解液中に溶出し，正極材料の結晶構造中に Na イオンが挿入される．充電反応では，正極材料に挿入された Na イオンが脱離し電解液に溶出し，負極では金属 Na の析出が起こる．しかしながら，安全性の観点から LIB と同様に卑な電位での Na イオンの挿入・脱離，もしくは Na イオンとの合金化・脱合金化が可能な負極材料を開発することで，金属 Na をセル内に含まないイオン電池化が試みられている．例えば，駒場らによりハードカーボンや Sn などの合金系材料も報告されている[49,50]．電解液としては，propylene carbonate (PC) や diethylcarbonate (DEC) 等の溶媒に NaClO_4 や NaPF_6 等のナトリウム塩を溶解した系が用いられている．これに対し，正極材料は，LIB における LiCoO_2 のような遷移金属を含有した種々の層状酸化物について主に報告されている．例えば， NaMO_2 (M; 3 価の遷移金属) で示される正極材料の場合，充電により Na イオンが脱離し M が 3 価から 4 価に酸化され，放電により Na イオンが挿入され 4 価から 3 価に還元されることで充放電反応が進行する．このように，遷移金属は結晶構造中で複数の価数の状態で同時に存在することが可能なため，その化合物は正極材料として有力な材料候補とされている．以下に，これまでに報告された遷移金属酸化物系の正極材料について詳細に述べる．

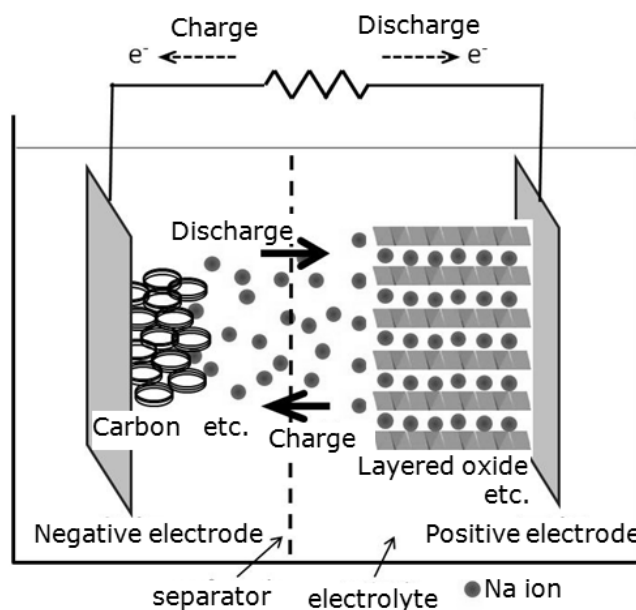


Fig. 1-6. Schematic illustration of charge/discharge reaction for Na-ion battery [48].

Li イオンと比較してイオン半径が大きな Na イオンに対して充放電を実現できる、つまり、Na イオンの挿入・脱離の際に結晶構造を維持することが可能な構造の 1 つが層状構造である。Table 1-3 に層状構造を有する代表的な遷移金属酸化物の報告例をまとめた[51-62]。例えば、NaFeO₂は岡田らによって 1 mol の NaFeO₂ あたり 1/3 mol の Na イオンが可逆的に挿入・脱離することにより充放電が進行するホスト材料であることが報告された。さらに、Na イオンの脱離量を 1 mol の NaFeO₂ あたり 0.4 mol 以下に制限することで 100 mAh/g 程度の可逆容量を得ることが可能であるが、Na イオンの脱離量を増やすと不可逆的な構造変化が起こるため可逆性が失われることが分かっている[51]。その他の NaMO₂ 系の材料には Cr, Co, Ni, Mn, V 等の第 4 周期の遷移金属が用いられており、120 mAh/g 程度の容量を示す材料が多い中、Mn 系のみ 180 mAh/g の容量が報告されている。このような NaMO₂ 系に対し、M サイトでの遷移金属複合材料系として、Fe と Mn を固溶させた Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ が 190 mAh/g の高容量を示す材料であることが駒場らにより報告されており、Mn の安定な 3 価と 4 価の状態を利用しているため優れたサイクル性能を示す材料である[59]。また、NaFe_{1/2}Co_{1/2}O₂ や NaNi_{1/3}Co_{1/3}Fe_{1/3}O₂ も 150 mAh/g を超える容量を示すことがわかっている。しかしながら、Na イオン電池は現行の LIB の性能と同等以上の性能が期待されており、NEDO の二次電池ロードマップにおいては、電圧 2-4 V、容量 150-400 mAh/g 程度が性能目標とされている[44]。この性能を実現するためには、高い容量を示す新規材料の設計が必要である。

Table 1-3. Positive electrode materials for sodium-ion battery.

Positive electrode materials	Potential (V vs. Na/Na ⁺)	Discharge capacity (mAh/g)	References
NaFeO ₂	3.3	80~100	51,52
NaCrO ₂	3.0	120	53
NaCoO ₂	3.0	120	54
NaNiO ₂	2.8	120	55
NaMnO ₂	2.5	180	56
NaVO ₂	1.6	120	57
Na _{2/3} Fe _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	2.5	150	58
NaFe _{2/3} Mn _{1/3} O ₂	3.0	100	58
Na _{2/3} Fe _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	2.8	190	59
NaFe _{1/2} Co _{1/2} O ₂	2.9	160	60
NaNi _{1/3} Fe _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	2.7	100	61
NaNi _{1/3} Co _{1/3} Fe _{1/3} O ₂	2.7	160	62

以上のように、第 4 周期の遷移金属を含有した酸化物材料は、Na イオンを可逆的に挿入・脱離することが可能な材料が多い。Fig. 1-7 に第 4 周期の 3d 遷移金属の電子配置と地殻存在度、年間生産量、および、価格の相対値をまとめた[68]。5～10 族の遷移金属酸化物については、Table 1-3 に示したように Na イオン電池用正極材料として既に報告されている。各元素の特徴を比較すると、Mn, Fe は資源面および価格面ともに優れた元素であるのに対し、Sc, V, Co, Ni は資源面および価格面ともにリスクが高いと言える。また、Ti は地殻存在度は比較的高いが、年間生産量が低いために価格が高いことがわかる。一方、Cu は地殻存在度は低い、硫化物として得られるために精錬しやすく需要が高く年間生産量は Fe に次いで多い元素であり、Fe および Mn に次いで供給面では安定していると考えられる。Cu 系材料については LIB 系正極材料として複雑な反応機構を示す Li_xCuO_2 が報告されているが[53-56]、Na イオン電池用正極材料として NaCuO_2 の報告はなく特性が明らかにされていない。 NaCuO_2 は Fig. 1-8 に示すような層状化合物であり[67]、 LiCuO_2 と同様の原子配列をとることから、Na イオンを挿入・脱離しうる材料であると考えられる。1 mol の NaCuO_2 あたり 1mol の Na イオンの挿入・脱離が可能な場合、つまり、 Cu^{3+} と Cu^{2+} 間または Cu^{3+} と Cu^{4+} 間の酸化還元領域を利用した $\text{NaCu(III)O}_2/\text{Na}_2\text{Cu(II)O}_2$ または $\text{NaCu(III)O}_2/\text{Cu(IV)O}_2$ の変化を利用する場合の理論容量は、226 mAh/g である。従って、 Cu^{2+} 、 Cu^{3+} 、 Cu^{4+} の広い酸化還元領域を利用した $\text{Na}_2\text{Cu(II)O}_2/\text{NaCu(III)O}_2/\text{Cu(IV)O}_2$ の変化を利用できれば、両電極間でやりとりする Na イオンは 2 mol になるため、226 mAh/g の 2 倍の理論容量の 452 mAh/g が期待でき、上に述べた既報の正極材料と同等以上の可逆容量が得られると考えた。これに加えて、 Li_xCuO_2 の反応系が複雑であることから、 NaCuO_2 についても電池反応が複雑であると推測される。従って、 NaCuO_2 の反応機構の解明を通じて材料ポテンシャルを明らかにすることも必要である。

	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Electron configuration	Scandium (3d) ¹ (4s) ²	Titanium (3d) ² (4s) ²	Vanadium (3d) ³ (4s) ²	Chromium (3d) ⁵ (4s) ¹	Manganese (3d) ⁵ (4s) ²	Iron (3d) ⁶ (4s) ²	Cobalt (3d) ⁷ (4s) ²	Nickel (3d) ⁸ (4s) ²	Copper (3d) ¹⁰ (4s) ¹
Abundance	50	9300	270	200	1750	90700	45	130	90
Annual production	No data	78	44	13500	8110	1099000	48	1235	14545
Price	20420	10	8	6	1	1	34	8	2

Fig. 1-7. Characteristics of forth-period transition metal elements. Abundance, annual production and price are relative values cited from a reference [68].

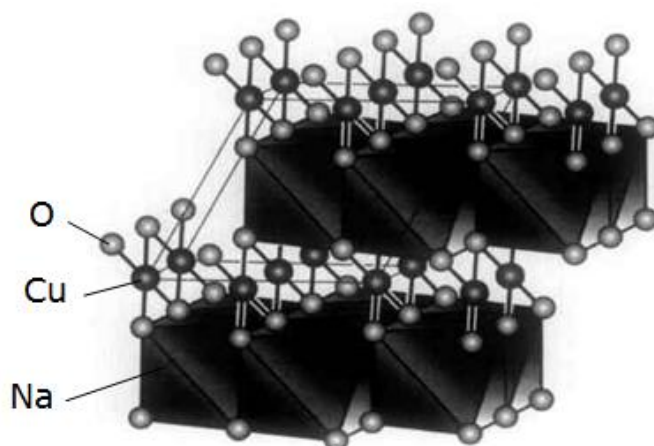


Fig. 1-8. Crystal structure of NaCuO₂ [67].

1-3 本研究の目的と本論文の構成

本研究では、CO₂排出の主因である石油などの化石燃料依存からの脱却に向けて、自然エネルギーを導入した低炭素社会を実現するために連携が不可欠である貯蔵可能なエネルギー技術の開発を目指し、化学燃料を生成する創エネルギー材料と化学エネルギーを蓄える蓄エネルギー材料を開発することを目的とした。

まず、高効率な創エネルギー材料の開発に向けて、CO₂還元光触媒として Re(I) diimine 系錯体を対象とし、新規材料による CO 生成量の向上（量子収率 0.6 以上）および光耐性評価法の確立、さらに、CO₂還元特性に与える置換基効果を検討した。

次に、LIB に代替する蓄エネルギー材料の開発に向けて、資源量が多く産地偏在の懸念がない Na を用いた Na イオン電池用正極材料として NaCuO₂ を対象とし、NaCuO₂ の Cu の広い酸化還元領域を利用した充放電容量の向上（容量 200 mAh/g 以上）、および、NaCuO₂ の電池反応機構の解明を行った。

本論文は以下の全 4 章で構成されている。

第 1 章では、序論として本研究の背景・意義・目的について述べた。

第 2 章では、創エネルギー材料として、Re 錯体系光触媒を用いた CO₂還元による CO 生成特性について検討する。まず 2-1 節では、広いπ共役系を持つバトフェナントロリンを光増感部位として配位子に有するレニウムバトフェナントロリン錯体[Re(btp)(CO)₃Cl]を新規に合成し、その CO 生成特性を評価するとともに、光触媒反応の速度論解析による Re 錯体の光耐性の評価手法について論じる。次に 2-2 節では、置換基 R として H または CH₃ または COOH または CN をビピリジン部位に有する Re(bpy-R)(CO)₃Cl を合成し、置換基が CO₂還元特性に与える影響について検討する。

第3章では、蓄エネルギー材料として、Na イオン電池用 NaCuO₂ 正極材料の電気化学特性について検討する。まず 3-1 節では、Cu³⁺-Cu²⁺, Cu³⁺-Cu⁴⁺, および Cu⁴⁺-Cu³⁺-Cu²⁺間の価数変化に対応する3種類の電圧範囲における充放電特性の違いについて論じる。次に 3-2 節では、充放電後の NaCuO₂ 電極の結晶構造変化の解析から NaCuO₂ の充放電生成物を分析し、反応機構を解明する。

第4章では、第2章および第3章に述べた結果および考察についてまとめ、本論文を総括する。

参考文献

- [1] 環境省地球環境局, 地球温暖化の影響・適応情報資料集, 2009 年 2 月.
(https://www.env.go.jp/earth/ondanka/effect_mats/chap1.pdf, 2014.12.09 閲覧)
- [2] 気候変動に関する政府間パネル, IPCC 第4次評価報告書第1作業部会報告書技術要約 2007, 気象庁訳 2008 年 3 月 28 日版.
(http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/ipcc/ar4/ipcc_ar4_wg1_ts_Jpn.pdf, 2014.12.09 閲覧)
- [3] 気候変動に関する政府間パネル, IPCC 第5次評価報告書第1作業部会報告書概要 2013, 気象庁訳 2014 年 9 月 30 日版.
(http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/ipcc/ar5/ipcc_ar5_wg1_es_jpn.pdf, 2015.01.02 閲覧)
- [4] 外務省, G8 ライオラ・サミット (概要), 2009 年 7 月 10 日.
(http://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/summit/italy09/sum_gai.html, 2015.01.03 閲覧)
- [5] 環境エネルギー政策研究所, 自然エネルギー白書 2014 グラフ図集, 2014 年 5 月.
(<http://www.iseip.or.jp/wp-content/uploads/2014/01/JSR2014Figure.pdf>, 2014.12.09 閲覧)
- [6] NEDO, 再生可能エネルギー技術白書, 2013 年 12 月 12 日.
(<http://www.nedo.go.jp/content/100544824.pdf>, 2015.01.03 閲覧)
- [7] J. Costamagna, G. Ferraudi, J. Canales, J. Vargas, Coord. Chem. Rev., 148, 1996, 221.
- [8] K. Tanaka, Adv. Inorg. Chem., 42, 1995, 409.
- [9] B.P. Sullivan, K. Krist, H.E. Guard, “Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide”, Elsevier Science Publishers B.V., 1993.
- [10] 石谷治著, 日本化学会編, “人工光合成と有機系太陽電池” 第7章 二酸化炭素の資源化を可能にする人工光合成, 2010, pp. 81-87.
- [11] H. Hori, Frank P.A. Johnson, K. koike, O. Ishitani, T. Ibusuki, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 96, 1996, 171.
- [12] M. Halmann, Nature, 275, 1978, 115.
- [13] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, Nature, 277, 1979, 637.
- [14] O. Ishitani, C. Inoue, Y. Suzuki and T. Ibusuki, J. Photochem. Photobiol., A, 1993, 72, 269-271.

- [15] P. W. Pan, Y. W. Chen, *Catal. Commun.*, 8, 2007, 1546.
- [16] H. Tsuneoka, K. Teramura, T. Shishido, T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, 114, 2010, 8892.
- [17] Q. Liu, Y. Zhou, J. H. Kou, X. Y. Chen, Z. P. Tian, J. Gao, S. C. Yan, Z. G. Zou, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2010, 14385.
- [18] S. Yotsuhashi, M. Deguchi, Y. Zenitani, R. Hinogami, H. Hashiba, Y. Yamada, K. Ohkawa, *Appl. Phys. Express*, 4, 2011, 117101.
- [19] S. Yotsuhashi, M. Deguchi, H. Hashiba, Y. Zenitani, R. Hinogami, Y. Yamada, K. Ohkawa, *Appl. Phys. Lett.*, 100, 2012, 243904.
- [20] S. Yotsuhashi, H. Hashiba, M. Deguchi, Y. Zenitani, R. Hinogami, Y. Yamada, M. Deura, K. Ohkawa, *Appl. Phys. Lett. Adv.*, 2, 2012, 042160.
- [21] S. Yotsuhashi, M. Deguchi, Y. Zenitani, R. Hinogami, H. Hashiba, Y. Yamada, K. Ohkawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, 51 (2012), 02BP07.
- [22] J. M. Lehn, R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 79, 1982, 701.
- [23] C. A. Craig, L.O. Spreer, J.W. Otvos, M. Calvin, *J. Phys. Chem.*, 94, 1990, 7957.
- [24] H. Ishida, K. Tanaka, T. Tanaka, *Chem. Lett.*, 2, 1988, 339.
- [25] R. Maidan, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (25), 1986, 8100.
- [26] J. Hawecker, J.M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chiem. Acta*, 69, 1986, 1190.
- [27] J. Hawecker, J.M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 9, 1983, 536.
- [28] G. Calzaferri, K. Hädener, J. Li, *J. Photochem. Photobiol. A chem.*, 64, 1992, 259.
- [29] H. Hori, J. Ishihara, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. A chem.*, 120, 1999, 119.
- [30] H. Takeda, K. Koike, H. inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (6), 2008, 2023.
- [31] K. Koike, H. Hori, M. Ishizuka, J.R. Westwell, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani, *Orgamonetallics*, 16, 1997, 5724.
- [32] T. Morimoto, C. Nishiura, M. Tanaka, J. Rohacova, Y. Nakagawa, Y. Funada, K. Koike, Y. Yamamoto, S. Shishido, T. Kojima, T. Saeki, T. Ozeki, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (36), 2013, 13266.
- [33] H. Takeda, O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.*, 254 , 2010, 346.
- [34] K. Youki, N. Yu, M. Dai, S. Tetsuya, T. Shinsuke, T. Hiroshi, I. Haruo, *J. Am. Chem. Sci.*, 136, 2014, 6021.
- [35] S. Sato, O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, In Press.
- [36] H. Takeda, H. Koizumi, K. Okamotoa, O. Ishitani, *Chem. Commun.*, 12, 2014, 1491.
- [37] O. Ishitani, M.W. George, T. Ibusuki, Frank P.A. Johnson, K. Koike, K. Nozaki, C. Pac, J.J. Turner , J.R. Westwell. *Inorg. Chem.*, 33, 1994, 4712.
- [38] H. Hori, O. Ishitani, K. Koike, K. Kakeuchi, T. Ibusuki, *Anal. Sci.*, 12, 1996, 587.

- [39] H. Hori H, Frank P.F. Johnson, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, O. Ishitani, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1997, 1019.
- [40] K. Koike, N. Okoshi, H. Hor, K. Takeuchi, O. Ishitani, H. Tsubaki, I.P. Clark, M.W. George, Frank P.F. Johnson, J.J. Turner, J. Am. Chem. Sci., 124, 2002, 11448.
- [41] H. Hori, Y. Takano, K. Koike, Y. Sasaki, Inorg. Chem. Commun., 6, 2003, 300.
- [42] S. Sato., T. morikawa, T. Kajino, O. Ishitani, Angew. Chem. Int. Ed., 52, 2013, 988.
- [43] H. Takeda, K. Koike, T. Morimoto, H. Inumaru, O. Ishitani, Inorg. Photochem., 63, 2011, 137.
- [44] NEDO, 二次電池技術開発ロードマップ 2013, 2013 年 8 月.
(<http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf>, 2014.12.09 閲覧)
- [45] 経済産業省, 蓄電池戦略, 2012 年 7 月.
(http://www.enecho.meti.go.jp/committee/council/basic_problem_committee/028/pdf/28sankou2-2.pdf, 2015.01.03 閲覧)
- [46] 谷口正次, 次世代電気自動車のアキレス腱「リチウム」, 日経ビジネスオンライン版, 2008 年 4 月 15 日. (<http://business.nikkeibp.co.jp/article/manage/20080407/152450/>, 2015.01.02 閲覧)
- [47] 荒井創, “リチウムに依存しない革新型二次電池” 総論 次世代・次々世代電池の研究動向, NTS 出版, 2013, pp. 3-13.
- [48] 藪内直明, 駒場慎一, “リチウムに依存しない革新型二次電池” 第 1 章 ナトリウムイオン電池 総説 ナトリウムイオン電池の展望と課題, NTS 出版, 2013, pp. 17-26.
- [49] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, Adv. Funct. Mater., 21, 2011, 3859.
- [50] S. Komaba, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, A. Ito, T. Ohsawa, ACS Appl. Mater. Interfaces, 3, 2011, 4165.
- [51] N. Yabuuchi, H. Yoshida, S. Komaba, Electrochem., 80 (10), 2012, 716.
- [52] 高橋祐典, 木藪敏康, 岡田重男, 山木準一, 中根堅次, 第 54 回電池討論会要旨集, 2004, 3B23.
- [53] S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata, N. Yabuuchi, Electrochem. Commun. 2010, 12, 355.
- [54] X. Xia, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 159, 2012, A647.
- [55] P. Vassilaras, X. Ma, X. Li, G. Ceder, J. Electrochem. Soc., 160, 2013, A207.
- [56] X. Ma, H. Chen, G. Ceder, J. Electrochem. Soc., 158, 2011, A1307.
- [57] D. Hamani, M. Ati, J.M. Tarascon, P. Rozier, Electrochem. Commun., 13, 2011, 938.
- [58] N. Yabuuchi, J. Iwatate, M. Kajiyama, Y. Yamamoto, S. Hitomi, R. Okuyama, S. Komaba, Meeting Abstracts of 220th ECS Meeting, Abst. #649 (2011. October).
- [59] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y.

- Yamada, S. Komaba, Nat. Mater., 11, 2012, 512.
- [60] H. Yoshida, N. Yabuuchi, S. Komaba, Electrochem. Commun., 34, 2013, 60.
- [61] D. Kim, E. Lee, M. Slater, W. Lu, S. Rood, C.S. Johnson, Electrochem. Commun. 18, 2012, 66.
- [62] P. Vassilaras, A.J. Toumar, G. Ceder, Electrochem. Commun., 38, 2014, 79.
- [63] Y. Arachi, T. Setsu, T. Ide, K. Hinoshita, Y. Nakata, Solid State Ionics, 225, 2012, 611.
- [64] E.A. Reakelboom, A.L. Hector, M.T. Weller, J.R. Owen, J. Power Sources, 97–98, 2011, 465.
- [65] Y. Arachi, Y. Nakata, K. Hinoshita, T. Setsu, J. Power Sources, 196, 2011, 6939.
- [66] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki, Solid State Ionics, 1998, 106, 45.
- [67] N.E. Brase, M. O’Keeffe, R.B. Von Dreele, V.G. Young Jr., J. Solid State Chem., 83, 1989, 1.
- [68] 物質材料機構, 「元素戦略アウトルック」材料と全面代替戦略, 2007 年 8 月.
(http://www.nims.go.jp/publicity/publication/hdfqf100000055hr-att/element_outlook.pdf,
2015.01.03 閲覧)

第2章 創エネルギー材料の開発

レニウム錯体光触媒による光化学的 CO₂還元による CO 生成特性

2-1 レニウムバトフェナントロリン錯体による CO₂還元速度論解析

要約

レニウムバトフェナントロリン錯体[Re(btp)(CO)₃Cl (btp: bathophenanthroline), Re(btp)]を触媒として用い、CO₂を飽和させたジメチルホルムアミド・トリエタノールアミン溶液中で CO₂の光還元特性を評価した。356 nm の光照射下において、CO の生成が確認された。一方で、光照射中の Re(btp)溶液の紫外可視吸収スペクトルの変化から、Re(btp)の分解により溶液中の Re(btp)の濃度が減少していることが示唆された。Re(btp)の分解により配位子の CO が脱離するため、観察された CO 生成量は、Re(btp) の分解に由来する CO と CO₂還元由来する CO の和である。本研究では、速度論解析により CO₂還元による正味の CO 生成量の算出方法を決定するとともに、Re(btp)が高い CO 生成能 (8.73 mol/cat-mol-2h, 量子収率 $\Phi_{CO} = 0.8$) を示すことを見出した。

2-1-1 緒言

第1章で述べたように、diimine を光増感部位として配位置に持つ Re(I)錯体は、単一分子で光増感機能と触媒機能を併せ持ち、triethanolamine などの第3級アミンを電子供与剤として共存させる条件下で CO₂を CO へ選択的に還元する触媒として知られている[1-18]。特に、diimine として 2,2'-bipyridine を配位子に持つ Re(bpy)(CO)₃Cl (bpy = 2,2'-bipyridine)は、365 nm の光照射下において量子収率 0.14 で CO を生成する代表的な光触媒として知られている[1,2]。Re(bpy)による CO₂還元反応の機構を Fig. 2-1-1 に示す[16]。光照射により Re(bpy)の 1 電子還元体[図中(a)]が生成して、配位子 Cl の脱離が起こる。このようにして得られた配位不飽和の中間体[図中(b)]に CO₂が付加し[図中(c)]、最終的に CO として脱離し、溶液中の Cl⁻が配位することで元の構造に戻る。石谷らは、量子収率を向上するには、光励起後に得られる 1 電子還元体の ³MLCT 励起状態の寿命を向上することが重要であることを見出し、Cl 配位子を P(OEt)₃⁺へ置換し、さらに bpy 部位に MeO 置換基を導入することで ³MLCT 励起状態の寿命を高め、0.59 の CO 生成量子収率を達成している[5]。しかしながら、配位子自体の構造を変えることで、量子収率を向上した報告例は極めて少ない。また、これまでに Re 錯体の光耐性についても十分な評価がなされていない。Re 錯体は配位子に CO を有しているため、光照射に伴い Re 錯体が分解すると仮定すると、配位子 CO の脱離によっても CO が生成すると考えられる。このため、Re 錯体を触媒とした CO₂の光還元により生成する CO は、CO₂還元由来の CO と Re 錯体の脱離由来の CO の和であることを考慮する必要がある。CO₂還元により生成する正味の CO 量を決定する分析手法の確立が重要であると考えられる。

本研究では、光照射により得られる 1 電子還元体において、電子の非局在範囲を広げることで Re 錯体の 1 電子還元体を安定化させる配位子に着目した。1,10-phenanthroline の 4 位と 7 位に phenyl 基を有する bathophenanthroline (btp)を導入した $\text{Re}(\text{btp})(\text{CO})_3\text{Cl}$ [$\text{Re}(\text{btp})$] を合成し、 $\text{Re}(\text{btp})$ による CO 生成の量子収率の向上を目指した。また、光照射下における $\text{Re}(\text{btp})$ の紫外可視吸収スペクトルの変化から、 $\text{Re}(\text{btp})$ の分解を考慮した残存 $\text{Re}(\text{btp})$ 量を定量し、 CO_2 還元により生成する正味の CO 量の決定手法を確立することを目的とした。既知材料である $\text{Re}(\text{bpy})$ についても同様の評価を行い、比較することとした。

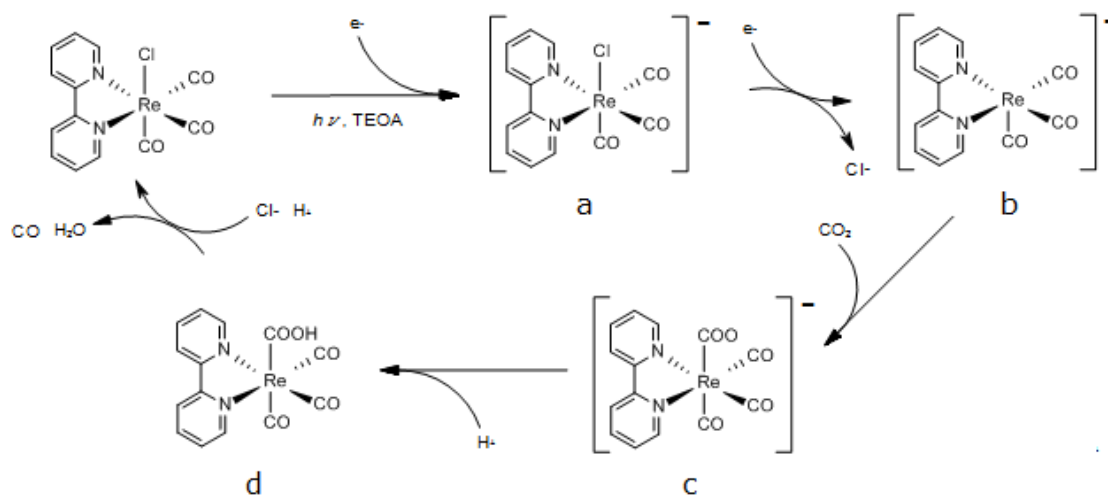


Fig. 2-1-1. CO_2 reduction mechanism using $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ as a photocatalyst [16].

2-1-2 実験方法

I. 使用装置

紫外可視吸収スペクトルは、Shimadzu UV-2200 spectrophotometer（島津製作所製）で測定し、フーリエ変換赤外（FT-IR）吸収スペクトルは、Perkin Elmer System 2000 FT-IR spectrometer（パーキンエルマー製）で測定した。元素分析には VARIO EL III analyzer（エレメンタル製）を用い、CHN モードおよび O モードで測定した。 ^1H 核磁気共鳴 (^1H NMR) スペクトルは ECA-400 system（日本電子製）により測定した。質量分析は大気圧化学イオン化法で行い、Waters LCT Premier XE（ウォーターズ製）を用いてネガティブイオンモードで測定した。 CO_2 の光還元により生成した CO は、ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 Plus（島津製作所製）で定量し、カラムには Rt-Molsieve 5A ($L = 30 \text{ m}$, $\phi = 0.32 \text{ mm}$, $d = 30 \mu\text{m}$)を用いた。

II. CO ガスの検量線および GCMS の分析条件

GCMS にて CO を定量するために、以下の手順で検量線を作成し、クロマトグラムのピーク面積と CO 濃度の関係式を得た。CO₂ をベースガスとして、体積濃度 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0% の CO ガスを調製し、注入量 5 μ L で各々の濃度に対して 3 回ずつ測定してクロマトグラムに観察されるピーク面積をプロットした (Fig. 2-1-2, 黒プロット)。検量線には 3 回の実験値の平均値を用い (Fig. 2-1-2, 赤プロット)、線形近似としてフィッティングを行うことで、式(1)の関係式が得られた。

$$\text{Area} = (5.50 \times 10^5) \times \text{Conc.} + 7.67 \times 10^3 \quad (1)$$

Area. はクロマトグラムにおける CO のピーク面積, Conc. はガス中の CO の体積濃度を示す。分析条件は, 注入量 5 μ L, カラムオープン温度 30°C (一定), 気化室温度 200°C, 圧力 200kPa, 全流量 38.3mL/min, カラム流量 4.97mL/min, 線速度 799cm/sec, スプリット比 5.5, イオン源温度 130°C, インターフェース温度 140°C, 検出質量範囲 m/z = 10.0~50.0 とした。

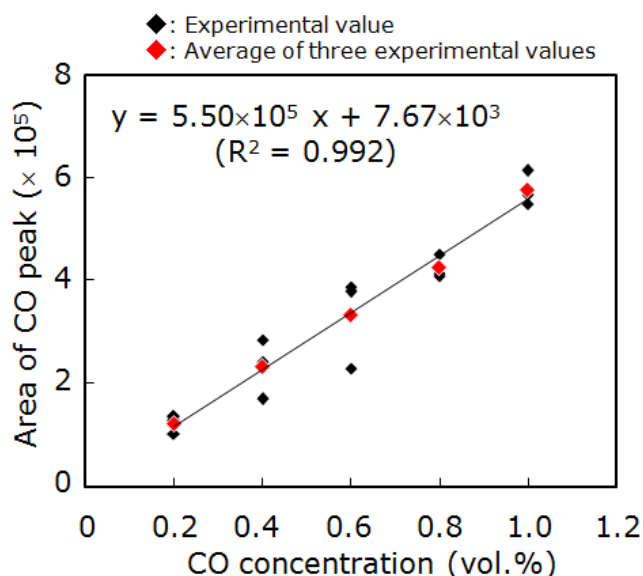


Fig. 2-1-2. Area of CO peak in chromatogram vs. CO concentration plots.

III. 光化学的 CO₂ 還元

Re 錯体を触媒として用いた光化学的 CO₂ 還元反応は、文献の実験条件を参考にして試験を行った[4]。Fig. 2-1-3 に CO₂ 還元反応の実験装置を示す。Re 錯体の溶媒には、N,N-dimethylformamide (DMF) と、電子供与剤としても機能する triethanolamine (TEOA) の混合液 (体積比 5:1) を用い、これに Re 錯体を 0.05 mM の濃度で溶解させた。反応セルには

内容量 5.0 mL の石英セルを使用し、Re 錯体を溶解した溶液を 2.0 mL 注ぎ、CO₂ を 200mL/min で 2 分間バブリングした後、シリコン-テフロン製の二層から成るセプタムで密封した。光源として水銀ランプ（波長：365 nm，強度：614 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）を照射することにより、CO₂ 還元反応を行った。照射中、任意の時間でセル内のガスをサンプリングし、ガスクロマトグラフ質量分析にて CO₂ 還元生成物を定量し、生成物のモル量の算出を行った。

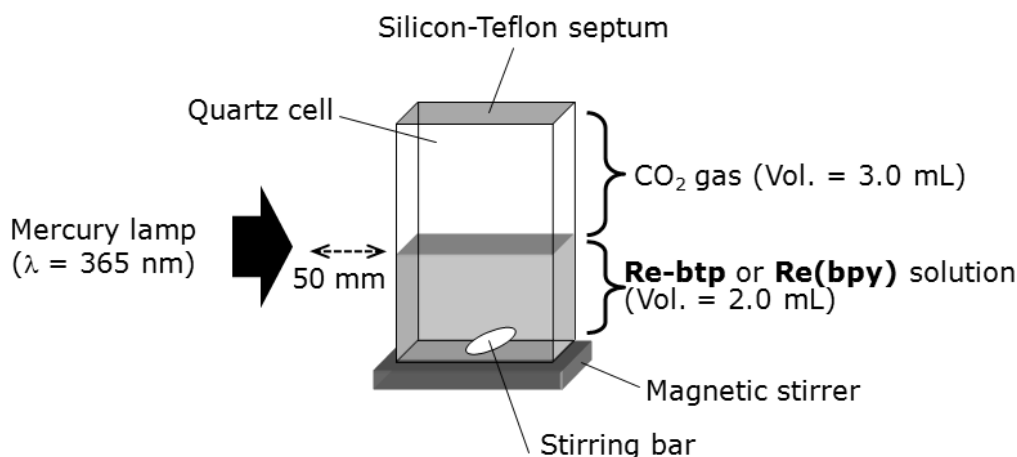


Fig. 2-1-3. Experimental set-up for photochemical CO₂ reduction.

IV. Re 錯体の光耐性評価

光照射に伴うレニウム錯体の光耐性は、紫外可視吸収スペクトルの変化により評価した。光照射による CO₂ 還元反応の間、任意の時間における Re 錯体溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定し、Re 錯体の π - π^* 遷移に帰属される吸収帯の最大吸光度の時間変化を追跡することで残存 Re 錯体量を決定した。

V. 材料

溶媒は全て関東化学製の特級試薬を購入し、そのまま使用した。Rhenium pentacarbonyl chloride (Re(CO)₅Cl), 2,2'-bipyridine (bpy), および bathophenanthroline (btp) は、それぞれアクロス製（純度 98%）、和光純薬工業製（試薬特級）、東京化成工業製（昇華精製グレード）のものをそのまま使用した。カラムクロマトグラフィには、シリカゲル 60（球状）（関東化学製、カラムクロマトグラフィ用、100-210 μm ）を用いた。

VI. 合成

合成には三口フラスコ（300 mL）を用い、オイルバスおよびマグネチックスターラーで加熱攪拌し、ジムロート冷却器を用いて溶媒を還流させた。基本的な合成手順は文献[1]

を参考にし、前駆体である $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ の CO 部位を btp または bpy の N,N'位と置換反応することで $\text{Re}(\text{btp})$ および $\text{Re}(\text{bpy})$ を得た。 $\text{Re}(\text{btp})$ および $\text{Re}(\text{bpy})$ の合成スキームをそれぞれ Fig. 2-1-4 および Fig. 2-1-5 に示す。 詳細な合成手順は下記のとおりである。

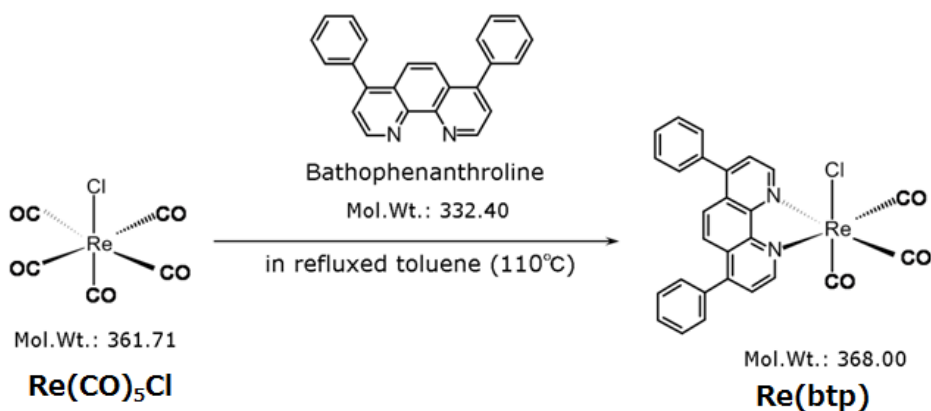


Fig. 2-1-4. Synthetic procedure for $\text{Re}(\text{btp})$.

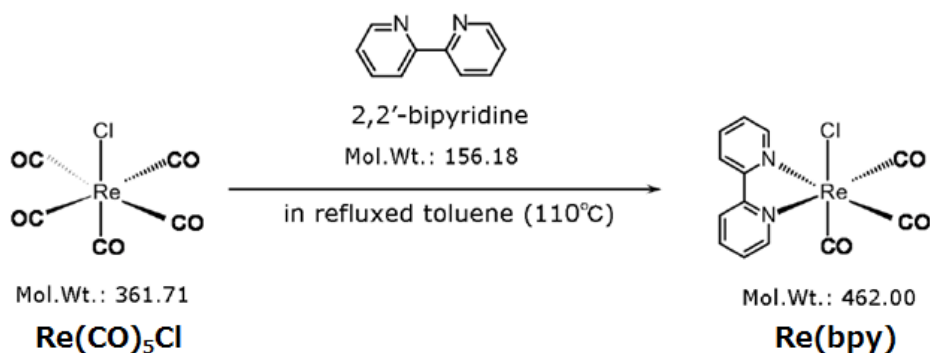


Fig. 2-1-5. Synthetic procedure for $\text{Re}(\text{bpy})$.

$\text{Re}(\text{btp})$ の合成

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (271 mg, 0.75 mmol) を toluene (100ml) 溶媒中で 110°C で加熱攪拌し、完全に溶解させた。この溶液に、toluene (50mL) に溶解した bathophenanthroline (249 mg, 0.75 mmol) を速度 10mL/min で滴下し、 110°C で 4 時間還流攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで放冷し、ロータリーエバポレータで溶媒を除去した。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（移動相: 酢酸エチル, $H = 400\text{ mm}$, $\phi = 25\text{ mm}$ ）にて橙色の成分を回収した。ロータリーエバポレータにて溶媒を完全に除去した後、acetone/hexane を加えて再結晶化し、目的の化合物を得た。

$\text{Re}(\text{bpy})$ の合成

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (271 mg, 0.75 mmol)を toluene (130ml) 溶媒中で 110°C で加熱攪拌し、完全に溶解させた。この溶液に、toluene (20mL)に溶解した 2,2'-bipyridine (117 mg, 0.75 mmol)を加え、 110°C で 3 時間還流攪拌した。反応終了後、吸引ろ過により析出した黄色の固形物を回収し、酢酸エチルに溶解させた。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（移動相：酢酸エチル， $H = 300\text{ mm}$ ， $\phi = 25\text{ mm}$ ）にて合成原料を除去し、続いて移動相に CH_3OH を用いて、黄色の生成物を回収した。ロータリーエバポレータにて溶媒を完全に除去した後、acetone/hexane を加えて再結晶化し、目的の化合物を得た。

VII. 同定

合成により得られた化合物について、元素分析、 ^1H NMR、大気圧化学イオン化法質量分析（APCI-MS）、FT-IR により同定し、目的の構造を有する $\text{Re}(\text{btp})$ および $\text{Re}(\text{bpy})$ が得られたことを確認した。収率および分析結果、モル吸光係数を以下に示す。

$\text{Re}(\text{btp})$ の分析結果

Yield: 65.0 mg (13.3%).

Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Re}$: C, 50.8; H, 2.5; N, 4.4; O, 7.5. Found: C, 51.1; H, 3.1; N, 3.9; O, 9.1.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 9.51$ (d, 2H, $J = 5.4\text{ Hz}$, phenanthroline H^2 , H^9), 8.17 (s, 2H, phenanthroline H^5 , H^6), 8.08 (d, 2H, $J = 5.4\text{ Hz}$, phenanthroline H^3 , H^8), 7.79-7.57 (m, 10H, phenyl H)

APCI-MS (m/z): 638.0 (M^+) in MeOH.

FT-IR ($\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$): 2022, 1920, 1897 in CH_2Cl_2 .

UV-Vis ($\epsilon_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)): 290 (36000) in DMF-TEOA (5:1, v/v).

$\text{Re}(\text{bpy})$ の分析結果

Yield: 78.0 mg (22.5%).

Anal. Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Re}$: C, 50.8; H, 2.5; N, 4.4; O, 7.5. Found: C, 51.1; H, 3.1; N, 3.9; O, 9.1.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 9.02$ (dd, 2H, $J = 0.9\text{ Hz}$, 5.5 Hz, bpy H^6 , $H^{6'}$), 8.77 (d, 2H, $J = 8.2\text{ Hz}$, bpy H^3 , $H^{3'}$), 8.35 (dt, 2H, $J = 1.2\text{ Hz}$, 7.9 Hz, bpy H^4 , $H^{4'}$), 7.77 (ddd, 2H, $J = 1.2\text{ Hz}$, 5.5 Hz, 7.6 Hz, bpy H^5 , $H^{5'}$).

APCI-MS (m/z): 462.0 (M^+) in MeOH.

FT-IR ($\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$): 2024, 1921, 1899 in CH_2Cl_2 .

UV-Vis ($\epsilon_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)): 290 (13800) in DMF-TEOA (5:1, v/v).

2-1-3 結果および考察

I. 定常状態の光吸収特性

Re(btp)およびRe(bpy) を 0.05 mM の濃度で溶解させた DMF-TEOA (5:1, v/v) 溶液の定常状態の紫外可視吸収スペクトルを Fig. 2-1-6 に示す. いずれのスペクトルにも 290 nm 付近に配位子の π - π^* 遷移に帰属される吸収が, 400 nm 付近に MLCT 遷移に帰属される吸収が現れ, Re diimine 錯体特有のスペクトル形状を示した. また, Re(btp)の吸光度は Re(bpy)の 2 倍以上であることが確認された. これは, btp が bpy よりも多くの phenyl 基を有し, π 共役系が広いためであると考えられる. Re(btp)および Re(bpy)それぞれの π - π^* 遷移吸収のモル吸光係数 (ϵ) は, Lambert-Beer の法則を用いてそれぞれ 36000, 13800 M⁻¹cm⁻¹ と決定された.

II. 反応セル内の CO 生成 (CO_{exp})

Re(btp)を触媒として用いて DMF-TEOA 溶媒中で CO₂ の光還元を行ったところ, CO の生成が確認された. Fig. 2-1-7 に CO₂ 雰囲気下における照射時間に対する CO 生成量 (CO_{exp}) の変化を示す. 始めの約 60 分間は反応セル内の CO 量が線形的に増加し, 約 2 時間後に飽和し, CO の全生成量は 1.10 μ mol であった. また, 照射による Re(btp)自体からのガス発生の有無を調べるために, 大気雰囲気下でも同様の試験を行った結果を Fig. 2-1-7 に併せて示す. 照射時間とともに CO ガスの発生が認められ, 2 時間後には 0.29 μ mol 生成した. Re(btp)を 0.05 mM の濃度で溶解させた DMF-TEOA (5:1, v/v) 溶液中の Re(btp)の仕込み量は 0.1 μ mol であり, Re(btp)の配位子に含まれる全 CO の量は 0.3 μ mol に相当する. この値は, 大気雰囲気下において生成した CO ガスの量 (0.29 μ mol) にほぼ一致することから, 照射により Re(btp)の配位子の CO が脱離したと言える. 従って, CO₂ 雰囲気下において生成した CO には, 照射により Re(btp)の配位子から脱離した CO が含まれていると考えられる.

以上の結果から, CO_{exp} は, CO₂ 還元による CO (CO_{red}) に加えて Re(btp)の光分解により脱離した配位子の CO (CO_{deg}) を含んでいる可能性を考慮し, Fig. 2-1-8 に示すような Re(bpy)の分解反応 (図中 pathway 1) と触媒反応 (図中 pathway 2) の 2 つの経路の仮説をたてた. 次項以降で Re(btp)の光分解を考慮した CO 生成について詳細に議論する.

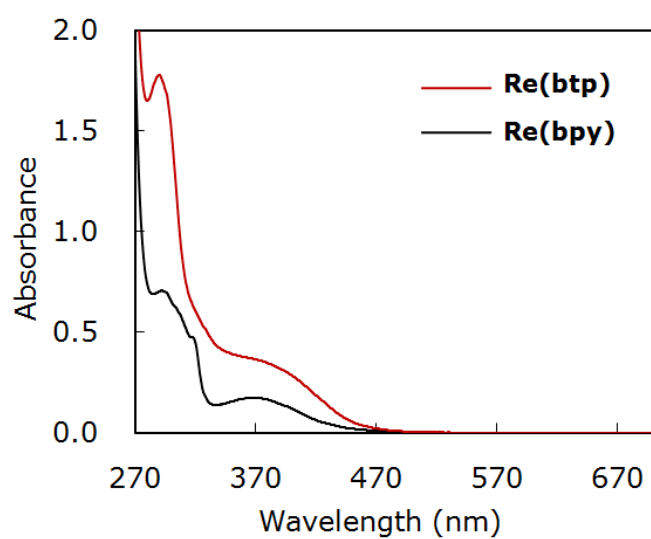


Fig. 2-1-6. Steady-state absorption spectra of (a) Re(btp) and (b) Re(bpy) in DMF-TEOA (5:1, v/v) solution (Conc. = 0.05 mM).

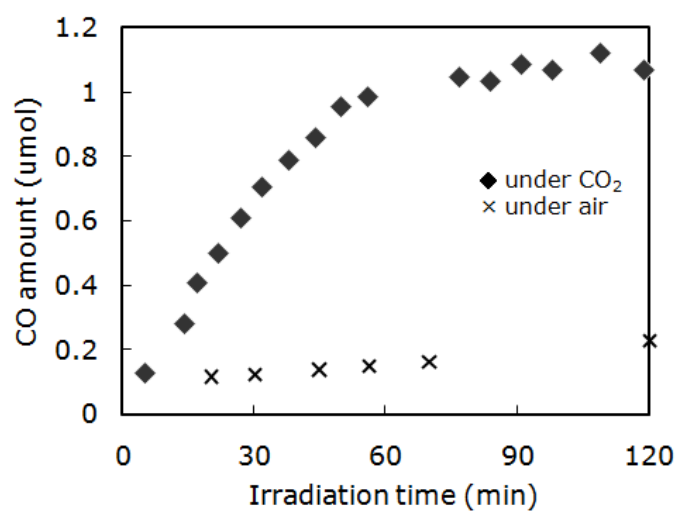


Fig. 2-1-7. CO formation observed in a reaction cell during 365-nm light irradiation.

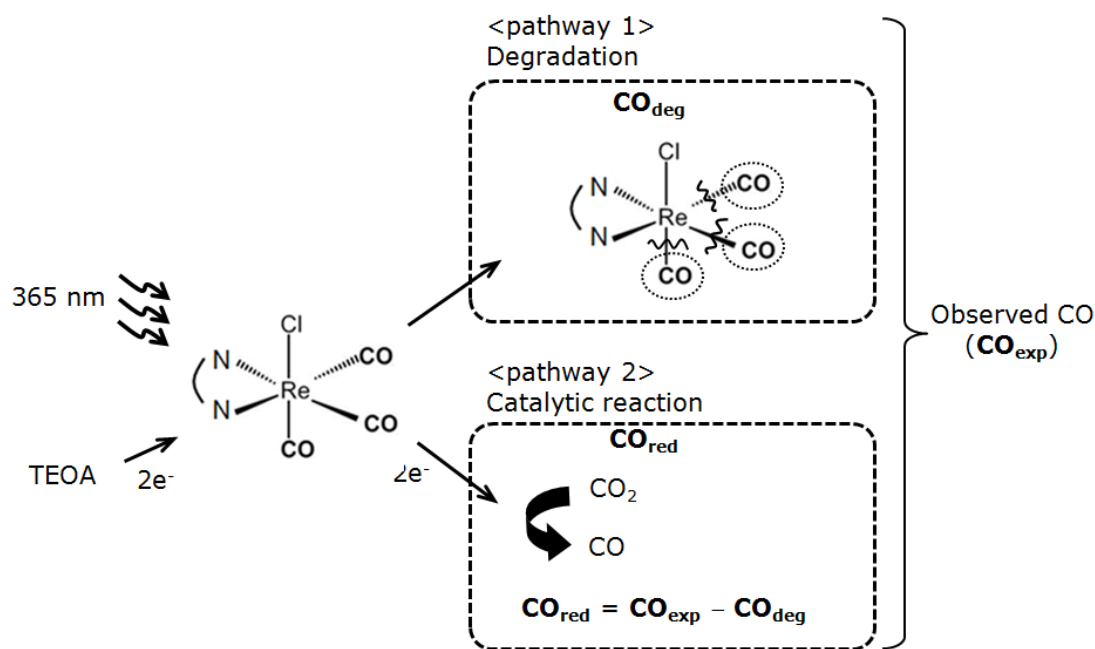


Fig. 2-1-8. CO formation pathway in CO₂ reduction by Re(btp-R).

III. Re(btp)の光耐性評価および分解速度定数の算出

365 nm の光照射下における DMF-TEOA 溶媒中の Re 錯体の残存量を観察するために、光照射に伴う紫外可視吸収スペクトルの変化を追跡した (Fig. 2-1-9). Fig. 2-1-9 のスペクトル変化より、光照射時間に依存して π - π^* 遷移吸収および MLCT 吸収のいずれの吸光度も減少し、2 時間後に一定となったことが確認された。また、600 nm 付近に新たな吸収帯が観察された。その後、24 時間暗所に放置した後も、スペクトルに変化が見られなかったことから、観察された吸光度変化は不可逆的であることを確認した。600 nm 付近に現れた新たな吸収帯は、CO₂ 還元反応に寄与しない不活性な副生成物であることが示唆される。光照射後の反応溶液の質量分析より、Re(btp) ($M^- = 638.0$) の成分に加えて $M_1^- = 648.1$ および $M_2^- = 751.2$ の成分が主成分として検出された (Fig. 2-1-10)。質量 M_1 の成分は、Re(btp) から Cl が脱離した配位不飽和の中間体に CO₂ が付加した化合物、質量 M_2 の成分は、配位不飽和の中間体に電子供与剤の TEOA が付加した化合物であると推測される。 M_1 は目的の CO₂ 還元反応の中間体であるが、 M_2 は CO₂ 還元には寄与しない化合物であることから、600 nm 付近に現れた新たな吸収帯は M_2 に帰属されると考えられる。

次に、 π - π^* 遷移吸収に由来する不可逆的な吸光度減少は、Re(btp)の分解に起因すると推測されるため、反応セル内に観察された CO には、Re(btp)の分解に由来する CO (CO_{deg}) も含まれていると言える。そこで、CO_{deg} の量を決定するために、 π - π^* 遷移帯の最大吸収波長 290 nm における吸光度の減衰を追跡した。

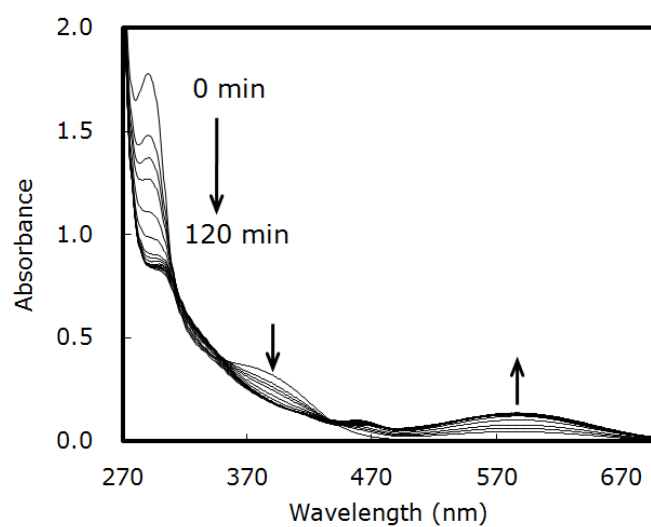


Fig. 2-1-9. Ex-situ UV-Vis absorption spectral changes for Re(btp) in DMF-TEOA (5:1, v/v) solution during 365-nm light irradiation for 2 h.

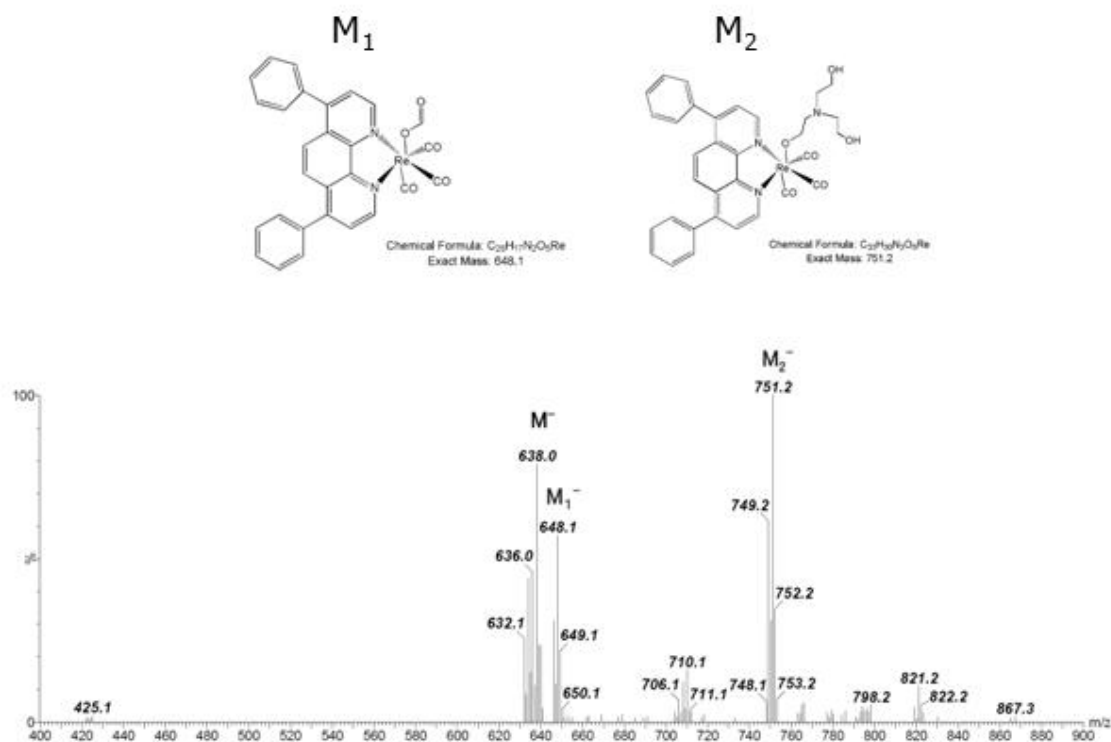


Fig. 2-1-10. MS spectrum of Re(btp) in DMF-TEOA (5:1, v/v) solution after 365-nm light irradiation.

Fig. 2-1-11 に、光照射下における Re(btp)溶液の 290 nm の吸光度変化を丸印で示す。光照射により Re(btp)の分解が 1 次反応により進行し、Re(btp) 1 mol あたり配位子の CO を n mol (n = 1, 2, 3) 脱離し Re'へ不可逆的に変化すると仮定すると、Re(btp)の分解反応式は分解速度定数 k_d を用いて式(2)で表される；



反応速度式は式(3)のように導かれ、光照射時間 $t = 0$ から t の範囲で積分することで、時間 t における Re(btp)の濃度 $[\text{Re}(\text{btp})]_t$ は式(4)で表される；

$$-\frac{d[\text{Re}(\text{btp})]}{dt} = k_d [\text{Re}(\text{btp})] \quad (3)$$

$$[\text{Re}(\text{btp})]_t = [\text{Re}(\text{btp})]_{t=0} \times \exp(-k_d t) \quad (4)$$

ここで、 $[\text{Re}(\text{btp})]_t$ および $[\text{Re}(\text{btp})]_{t=0}$ はそれぞれ時間 t および $t = 0$ における Re(btp) の濃度である。同様にして、時間 t における Re'の濃度 $[\text{Re}']_t$ は Re(btp)の分解速度定数 k_d を用いて式(5)で示される；

$$[\text{Re}']_t = [\text{Re}(\text{btp})]_t - [\text{Re}(\text{btp})]_{t=0} = [\text{Re}(\text{btp})]_{t=0} \times \{1 - \exp(-k_d t)\} \quad (5)$$

ここで、 $[\text{Re}']_t$ は t における Re'の濃度である。式(4)、(5)を用い時間 t における Re(btp)の 290 nm の吸光度 (Abs._t) は式(6)で表される；

$$\begin{aligned} \text{Abs.}_t &= \varepsilon \times [\text{Re}(\text{btp})]_t + \varepsilon' \times [\text{Re}']_t \\ &= \varepsilon \times [\text{Re}(\text{btp})]_{t=0} \times \exp(-k_d t) + \varepsilon' \times [\text{Re}(\text{btp})]_{t=0} \times \{1 - \exp(-k_d t)\} \quad (6) \\ &= a \times \exp(-k_d t) + b \times \{1 - \exp(-k_d t)\} \end{aligned}$$

ここで、 ε および ε' はそれぞれ Re(btp) および Re'の吸光係数、また、 a および b はフィッティング定数である。実際、290 nm の吸光度の減衰曲線は Re(btp)の減少と Re'の増加の 2 つの要素の和から成る双指数関数に良好にフィットし (Fig. 2-1-11), 下記の値が決定された；

$$k_d = 7.12 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \quad a = 1.8039, \quad b = 0.8268.$$

Fig. 2-1-11 の Re(btp) および Re'の吸光度変化から、Re(btp)の量が減少するとともに Re'の量が増加していることが明らかである。

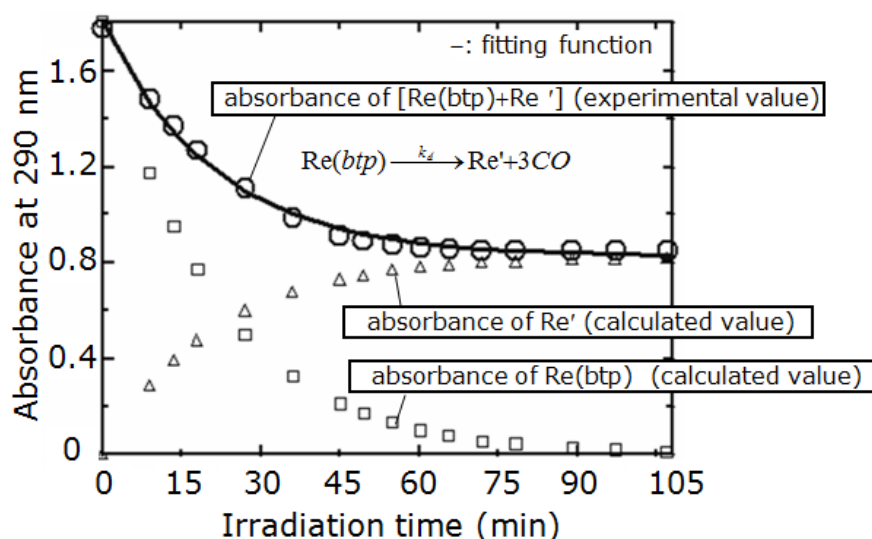


Fig. 2-1-11. Absorbance at 290 nm for Re(btp) in the DMF-TEOA solution during 365-nm light irradiation.

IV. Re(btp)の分解により生成した CO 量 (CO_{deg}) の決定

CO_2 還元により生成した正味の CO 量(CO_{red})は, 反応セル内に観察された全 CO 量(CO_{exp})から CO_{deg} を差し引くことで決定できる (式(7)).

$$\text{CO}_{\text{red}} = \text{CO}_{\text{exp}} - \text{CO}_{\text{deg}} \quad (7)$$

Re(btp) 1 mol あたり, 配位子の CO を n mol 脱離する場合, 溶液中の CO_{red} の濃度 $[\text{CO}_{\text{red}}]$ は Re' の濃度 $[\text{Re}']$ の n 倍 ($n = 1, 2, 3$) であり, 式(8)で表される ;

$$[\text{CO}_{\text{deg}}]_t = n \times [\text{Re}']_t = n \times [\text{Re(btp)}]_{t=0} \times \{1 - \exp(-k_d t)\} \quad (8)$$

次に, 赤外吸収スペクトルにおける CO 伸縮振動エネルギーから, Re-CO 間の結合強度を議論し, CO 配位子の脱離量 n ($n = 1, 2, 3$) について述べる. Fig. 2-1-12 に, Re(btp)の CH_2Cl_2 溶液中での赤外吸収スペクトルおよび CO 伸縮振動 (ν_{CO}) の帰属を示す. 光触媒反応に用いた溶媒 DMF-TEOA の場合は ν_{CO} が明確に観察されなかったため, CH_2Cl_2 溶液中での ν_{CO} で議論する. Re(btp)の配位子 CO の伸縮振動 ν_{CO} が $2022, 1919, 1897 \text{ cm}^{-1}$ に現れ, これらのうち, $\nu_{\text{CO}} = 1919, 1897 \text{ cm}^{-1}$ は重なり合っていることから, 極めて近い環境にある CO, つまり中心金属 Re との結合状態がほぼ等しい CO (a)と CO (b)の対象伸縮振動および

非対称伸縮振動に起因するものであると考えられる。したがって、 $\nu_{\text{CO}} = 2022 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は、他とは異なる環境にある CO(c)に帰属されるが、CO (a)と CO (b)については $\nu_{\text{CO}} = 1919, 1897 \text{ cm}^{-1}$ のいずれに帰属されるかは同定できなかった。Re–CO 結合における Re から CO への π 逆供与を考えると、 π 逆供与が大きいほど Re–CO 間の結合が強くなり CO 結合は二重結合に近づくため ν_{CO} は低エネルギー側へシフトする。一方、 π 逆供与が小さければ CO 結合は三重結合に近づき、 ν_{CO} は高いエネルギー側へシフトする。したがって、Re(btp)の Re–CO(a)間および Re–CO(b)間の結合は、Re–CO(c)間の結合よりも強いと言える。これより、Re(btp)の分解により一部の CO が脱離する場合 ($n = 1$)、3 つの CO 配位子(a)~(c)のうち最も Re–CO 間の結合状態が弱い CO (c)のみ脱離すると考えられる。この場合、脱離に起因する CO_{deg} の理論値は、式(8)より $0.096 \text{ } \mu\text{mol}$ と算出され、実際に観察された CO_{exp} の量 ($1.10 \text{ } \mu\text{mol}$) と比較して約 1 桁小さい値である。一方、3 つの CO 配位子(a)~(c)の全てが脱離したと仮定した場合 ($n = 3$) の CO_{deg} の理論値は 0.29 mol と算出され、 CO_{exp} の約 1/4 である。これらいずれの CO_{deg} の理論値も CO_{exp} より小さいことから、1 モルの Re(btp)(CO)₃に対し、3 モルの CO が脱離した ($n = 3$) と仮定することとした。

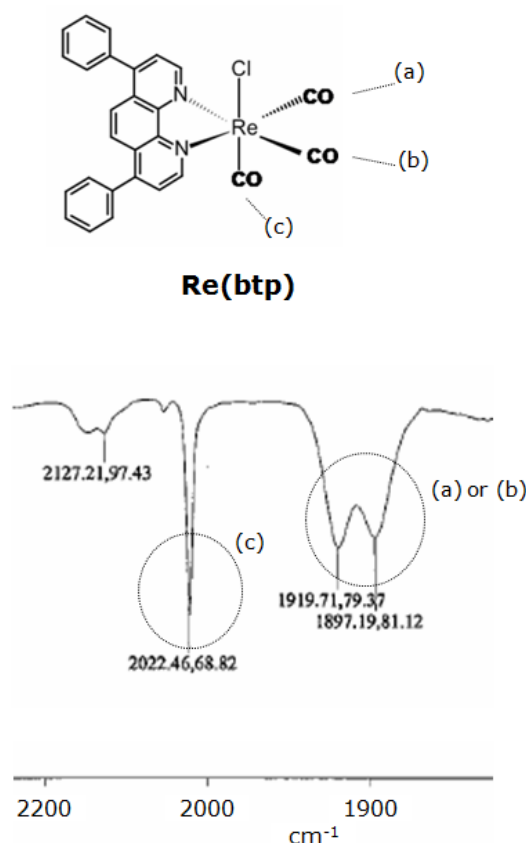


Fig. 2-1-12. Infrared absorption spectrum of Re(btp) in CH₂Cl₂ solution.

V. CO₂還元による正味の CO 生成量 (CO_{red}) の決定

式(7)の関係式に基づき, CO_{exp} の各々の実験値 (Fig. 2-1-7) から式(8)により算出される CO_{deg} の理論値を差し引くことで, 任意の時間における CO_{red} の値を算出した. 得られた値を Fig. 2-1-13 にプロット (◇) で示す. これらの値は, 式(9)で示される単一指数関数に良好にフィットした.

$$[CO_{red}]_t = [CO_{red}]_{t=\infty} \times \{1 - \exp(-k_{red}t)\} \quad (9)$$

ここで, $[CO_{red}]_{t=\infty}$ は時間 $t = \infty$ における CO_{red} の濃度, k_{red} は CO_{red} の生成反応の速度定数である. 式(4)を用いて算出した任意の時間における Re(btp)量を Fig. 2-1-13 にプロット (◆) で一緒に示した. Fig. 2-1-13 にプロットした Re(btp)および CO 量の変化から, Re(btp)量の減衰とともに CO 生成量が飽和したことが明らかである.

以上の結果から, Re(btp)は速度定数 $k_{red} = 4.20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で CO を生成し, その生成能は 8.73 mol/cat-mol.2h であることが分かった. Re(bpy)についても同様の手法で k_d , k_{red} , CO_{red} を決定した. Fig. 2-1-14 に Re(btp)および Re(bpy)による CO_{red} の経時間変化を比較して示す. また, Table 2-1-1 に本手法で算出した各々の値をまとめた. まず, CO 生成能については, 既存材料である Re(bpy)の bpy 部位を btp にすることで, Re 錯体 1 mol あたりに生成される CO 量が約 7 倍に向上し, 高効率で CO₂ を CO へ還元する触媒であることを確認した. Re(bpy)は $\Phi_{CO} = 0.14$ であると報告されていることから[1,2], Re(bpy)は $\Phi_{CO} > 0.8$ であると見積もられ, これまで報告されている単一分子系の Re 錯体の最高性能に匹敵する優れた触媒である. この要因として, btp は bpy よりも電子の非局在範囲が広いために, 光照射により得られる Re(btp)の 1 電子還元体の安定性が向上し, ³MLCT 励起状態が Re(bpy)よりも長寿命化したことが考えられる. 一方, k_d については, Re(bpy)および Re(btp)いずれも同じオーダーであり大きな差は観察されなかったが, k_{red} の値は Re(bpy)のほうが 1 桁大きな値を示した. つまり, 光照射後の初期段階の CO 生成速度は Re(bpy)のほうが優れているが, Re(btp)よりも速い段階で CO 生成量が飽和することがわかった.

Table 2-1-1. The values of k_d , k_{red} , and CO_{red} formation for Re complexes.

Re complex	k_d (sec)	k_{red} (sec)	CO _{red} formation (mol/cat-mol.2h)
Re(btp)	7.12×10^{-4}	4.20×10^{-4}	8.73
Re(bpy)	5.35×10^{-4}	1.54×10^{-3}	1.28

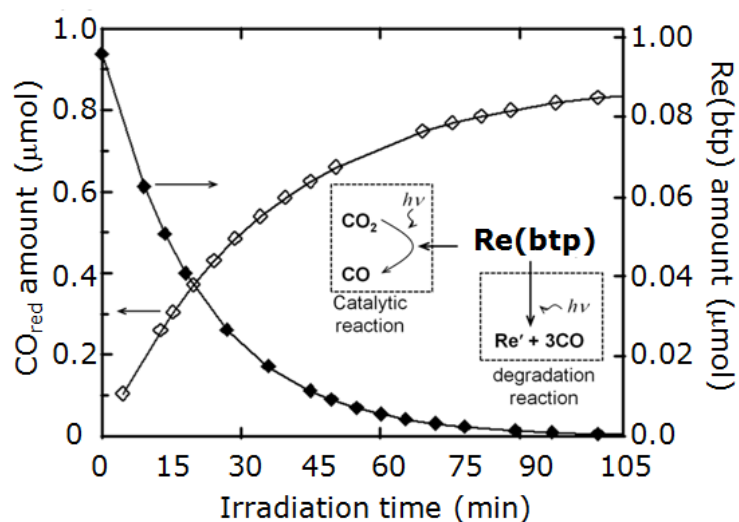


Fig. 2-1-13. Amount of CO_{red} and $\text{Re}(\text{btp})$ vs. irradiation time plots ($\diamond$: CO_{red} , $\blacklozenge$: $\text{Re}(\text{btp})$, —: fitting function). Inset is a schematic illustration for CO formation through two different routes under 365-nm light irradiation.

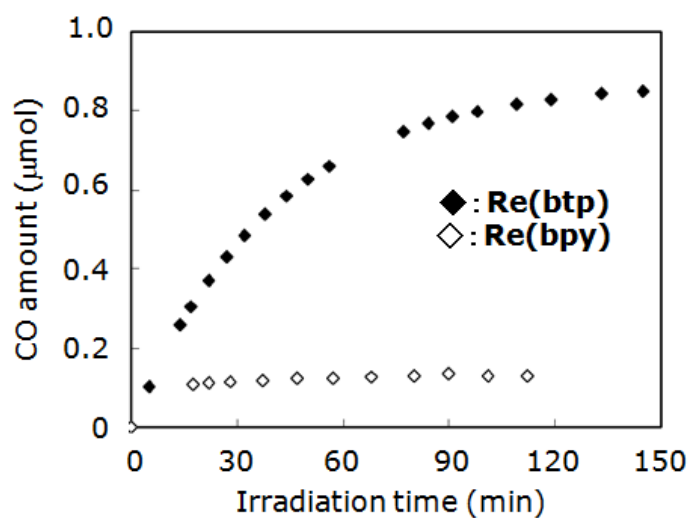


Fig. 2-1-14. Amount of CO_{red} and $\text{Re}(\text{btp})$ vs. irradiation time plots ($\diamond$: CO_{red} , $\blacklozenge$: $\text{Re}(\text{btp})$, —: fitting function). Inset is a schematic illustration for CO formation through two different routes under 365-nm light irradiation.

2-1-4 結論

本節では、CO₂還元によるCO生成量の向上を目指し、光照射により得られるRe錯体の電子の非局在範囲を広げる配位子構造に着目し、btpを配位子に持つRe(btp)を新規に合成した。DMF-TEOA溶媒中でのCO₂還元反応において、既存材料のRe(bpy)の約7倍である8.73 mol/cat-mol·2hの性能でCOを生成する材料であることを確認した。一方、光照射中のRe(btp)溶液の紫外可視吸収スペクトルの変化から、CO₂還元反応と競合してRe(bpy)の分解が起きていることが示唆され、速度論解析を用いた光耐性評価により、CO₂還元により生成する正味のCO量の決定手法を新たに確立した。これにより、CO生成能の評価精度を向上した。このように、Re錯体系は優れたCO生成能を有する触媒であるが、材料の耐久性の向上が今後の課題であり、光耐性の高い材料設計指針を確立することが必要であると考えられる。

参考文献

- [1] J. Hawecker, J.M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, 69, 1986, 1190.
- [2] J. Hawecker, J.M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 9, 1983, 536.
- [3] G. Calzaferri, K. Hädener, J. Li, *J. Photochem. Photobiol. A chem.*, 64, 1992, 259.
- [4] H. Hori, J. Ishihara, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. A chem.*, 120, 1999, 119.
- [5] H. Takeda, K. Koike, H. inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (6), 2008, 2023.
- [6] K. Koike, H. Hori, M. Ishizuka, J.R. Westwell, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani, *Organometallics*, 16, 1997, 5724.
- [7] T. Morimoto, C. Nishiura, M. Tanaka, J. Rohacova, Y. Nakagawa, Y. Funada, K. Koike, Y. Yamamoto, S. Shishido, T. Kojima, T. Saeki, T. Ozeki, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (36), 2013, 13266.
- [8] H. Takeda, O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.*, 254, 2010, 346.
- [9] K. Youki, N. Yu, M. Dai, S. Tetsuya, T. Shinsuke, T. Hiroshi, I. Haruo, *J. Am. Chem. Sci.*, 136, 2014, 6021.
- [10] S. Sato, O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, In Press.
- [11] H. Takeda, H. Koizumi, K. Okamoto, O. Ishitani, *Chem. Commun.*, 12, 2014, 1491.
- [12] O. Ishitani, M.W. George, T. Ibusuki, Frank P.A. Johnson, K. Koike, K. Nozaki, C. Pac, J.J. Turner, J.R. Westwell, *Inorg. Chem.*, 33, 1994, 4712.
- [13] H. Hori, O. Ishitani, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, *Anal. Sci.*, 12, 1996, 587.
- [14] H. Hori, Frank P.F. Johnson, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, O. Ishitani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997, 1019.
- [15] K. Koike, N. Okoshi, H. Hori, K. Takeuchi, O. Ishitani, H. Tsubaki, I.P. Clark, M.W. George,

- Frank P.F. Johnson, J.J. Turner, *J. Am. Chem. Sci.*, 124, 2002, 11448.
- [16] H. Hori, Y. Takano, K. Koike, Y. Sasaki, *Inorg. Chem. Commun.*, 6, 2003, 300.
- [17] S. Sato, T. morikawa, T. Kajino, O. Ishitani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 2013, 988.
- [18] H. Takeda, K. Koike, T. Morimoto, H. Inumaru, O. Ishitani, *Inorg. Photochem.*, 63, 2011, 137.

Appendix

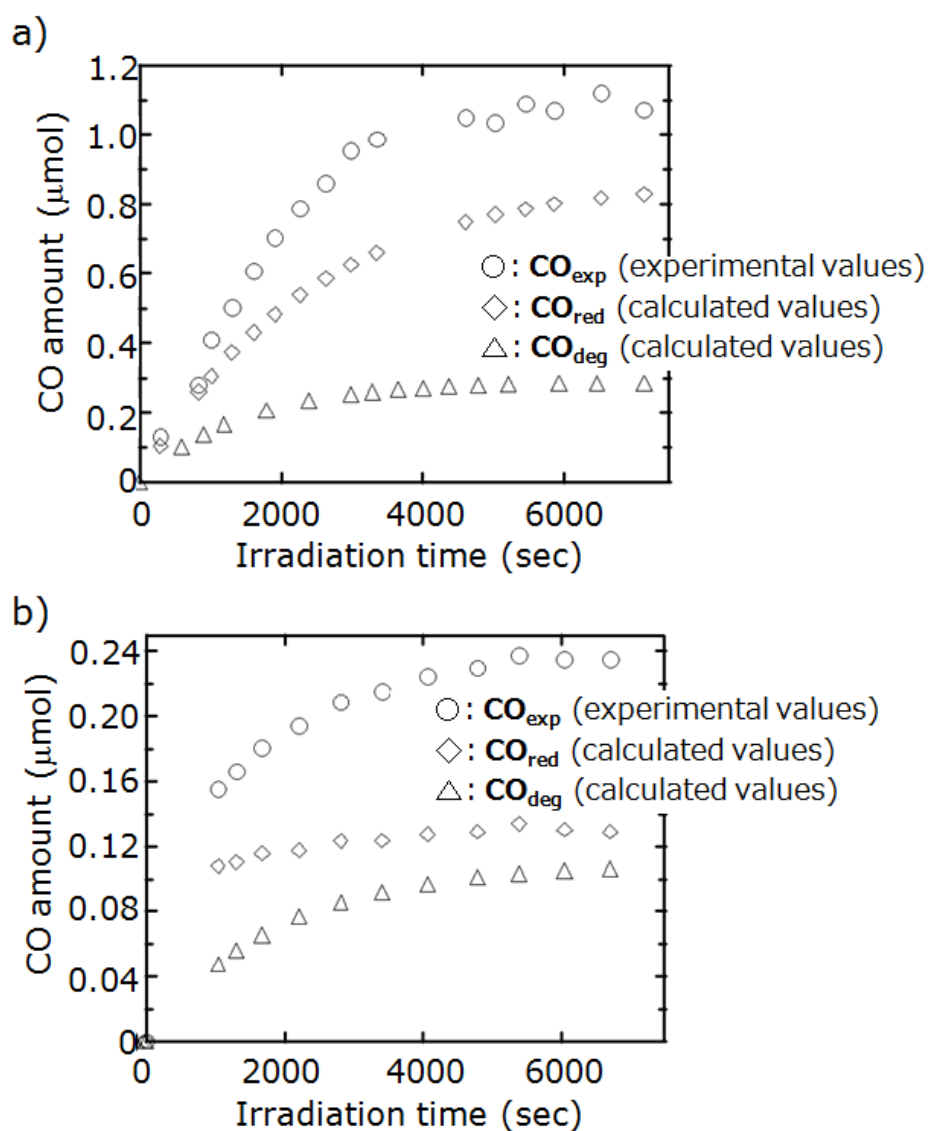


Fig. Amount of CO_{exp} , CO_{red} and CO_{deg} vs. irradiation time plots for (a) Re(btp) and (b) Re(bpy).

2-2 置換基 R を有するレニウムビピリジン錯体による CO₂還元を与える置換基効果

要約

CO₂をCOへ還元する光触媒として、異なる置換基 R (R = H, CH₃, COOH, or CN) を有する4種類のRe錯体 Re(bpy-R)(CO)₃Cl を合成し、R が Re(bpy-R)(CO)₃Cl の光吸収特性やCO₂還元特性に与える影響を調べた。Re(bpy-R)(CO)₃Cl を触媒として用い、CO₂を飽和させたジメチルホルムアミド-トリエタノールアミン溶液中でCO₂の光還元特性を評価したところ、R = H, CH₃, COOH の場合、COの生成が確認された。それぞれのCO生成量は光照射波長 356 nm におけるモル吸光係数の値と線形関係にあることがわかり、R = COOH を有する場合に最も高いCO生成能を示した。

2-2-1 緒言

Diimine として 2,2'-bipyridine を配位子に持つ Re(bpy)(CO)₃Cl (bpy = 2,2'-bipyridine)は、365 nm の光照射下において量子収率 0.14 で CO₂をCOへ還元する代表的な光触媒として知られている[1,2]。前節 2-1 では、光増感機能を有する配位子に着目し、広いπ共役系を持つ bathophenanthroline (btp)を導入した Re(btp)(CO)₃Cl を新規に合成し、Re(bpy)(CO)₃Cl の約7倍のCO生成能を示すことを明らかにするとともに、速度論解析を用いた光耐性評価により、CO₂還元により生成する正味のCO量の決定手法を確立した。

これまでに、CO生成効率の向上に向けて、Re(bpy)(CO)₃Cl の配位子 Cl を配位子 L へ置換した Re(bpy)(CO)₃L 錯体について、石谷らを中心に反応機構に着目した検討がなされてきた。配位子 L として、例えば L = Br, OClO₃, PPh₃, {P(OEt)₃}, 4-Xpy(Xpy = pyridine derivatives), SCN 等が報告されており[1,3-6]、これらは³MLCT 励起状態の寿命を向上するため光照射により (bpy)(CO)₃L の1電子還元体が効率よく生成することがわかっている。一方、Re(bpy)のbpy部位に導入する置換基(R)については、R = CH₃, OCH₃, CF₃, CH₃, C₆F₁₃(CH₂)₃, C₈F₁₇(CH₂)₃, 等が報告されている[1,7-10]。特に、電子吸引性の(CH₂)₃基を持つC₆F₁₃(CH₂)₃やC₈F₁₇(CH₂)₃を導入すると、³MLCT 励起状態の寿命を大きく向上する効果があることが報告されている。このように、RはCO₂還元特性に影響を与える因子の1つであることが明らかであるが、Rの種類とCO₂還元特性の関係性については十分な検討がなされておらず、今後の材料設計の指針を得るためには欠かせない課題である。

本研究では、bpy部位に導入する置換基RがCO生成能に与える効果を明らかにすることを目指し、異なる置換基Rを持つ4種類のRe(bpy)(CO)₃Cl (Re(bpy-R); R = H, CH₃, COOH, or CN) をCO₂還元光触媒として合成した。Re(bpy-R)の構造式をFig. 2-2-1に示す。Rはbpy部位の電子状態に影響を与えるため、異なるCO生成能を示すことを期待し、電子供与性基としてCH₃基、電子吸引性基としてCOOHまたはCN基を対象とした。これらの4種類のRe錯体の光吸収特性とCO生成能の相関を明らかにすることを目的とした。

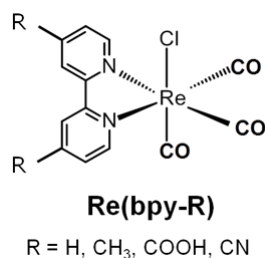


Fig. 2-2-1. Chemical structure of Re(bpy-R) complexes.

2-2-2 実験方法

I. 使用装置

紫外可視吸収スペクトルは、Shimadzu UV-2200 spectrophotometer（島津製作所製）で測定し、フーリエ変換赤外（FT-IR）吸収スペクトルは、Perkin Elmer System 2000 FT-IR spectrometer（パーキンエルマー製）で測定した。元素分析には VARIO EL III analyzer（エレメンタル製）を用い、CHN モードおよび O モードで測定した。¹H 核磁気共鳴（¹H NMR）スペクトルは JEOL ECA-400 system（日本電子製）により測定した。質量分析は大気圧化学イオン化法またはエレクトロスプレーイオン化法で行い、Waters LCT Premier XE instrument（ウォータース製）を用いてネガティブイオンモードで測定した。CO₂ の光還元により生成した CO は、ガスクロマトグラフ質量分析計（Shimadzu GCMS-QP2010 Plus instrument）（島津製作所製）で定量し、カラムには Rt-Molsieve 5A ($L = 30$ m, $\phi = 0.32$ mm, $d = 30$ μ m)を用いた。GCMS の検量線および分析条件は、2-1 節で述べたものと同様のものを使用した。

II. 光化学的 CO₂ 還元

Re 錯体を触媒として用いた光化学的 CO₂ 還元反応は、前節 2-1 で述べたものと同様の実験装置で行った。Re 錯体の溶媒には、N,N-dimethylformamide (DMF)と、電子供与剤としても機能する triethanolamine (TEOA)の混合液（体積比 5:1）を用い、これに Re 錯体を 0.05 mM の濃度で溶解させた。反応セルには内容量 5.0 mL の石英セルを使用し、Re 錯体を溶解した溶液を 2.0 mL 注ぎ、CO₂ を 200mL/min で 2 分間バブリングした後、シリコンーテフロン製の二層から成るセプタムで密閉した。光源として水銀ランプ（波長：365 nm，強度：614 μ W/cm²）を照射することにより、CO₂ 還元反応を行った。光照射中、任意の時間でセル内のガスをサンプリングし、ガスクロマトグラフ質量分析にて CO₂ 還元生成物を定量し、生成物のモル量の算出を行った。

III. Re 錯体の光耐性評価

前節 2-1 で述べた方法で各々の Re(bpy-R)の光耐性を評価し、同節で確立した速度論解

析手法により光照射下における $\text{Re}(\text{bpy-R})$ の分解速度定数 k_d を算出した。

V. 材料

溶媒は全て関東化学製の特級試薬を購入し、そのまま使用した。Rhenium pentacarbonyl chloride ($\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$) および 2,2'-bipyridine (bpy-H) は、それぞれアクロス社製（純度 98%）、関東化学製（特級試薬、純度 >99.5%）を使用し、4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl (bpy-CH_3)、4,4'-dicarboxy-2,2'-dipyridyl (bpy-COOH)、4,4'-dicyano-2,2'-dipyridyl (bpy-CN) は東京化成工業製（昇華精製グレード）を使用した。すべて特別な精製をせずにそのまま使用した。カラムクロマトグラフィには、シリカゲル 60（球状）（関東化学製、カラムクロマトグラフィ用、100-210 μm ）を用いた。

VI. 合成

合成には三口フラスコ（300 mL）を用い、オイルバスおよびマグネチックスターラーで加熱攪拌し、ジムロート冷却器を用いて溶媒を還流させた。基本的な合成手順は文献を参考にし[1]、前駆体である $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ の CO 部位を bpy-H または bpy-CH_3 または bpy-COOH または bpy-CN の N 位と置換反応することで $\text{Re}(\text{btp-R})$ を得た。 $\text{Re}(\text{bpy-R})$ の一般的な合成スキームを Fig. 2-2-2 に示す。詳細な合成手順は下記のとおりである。

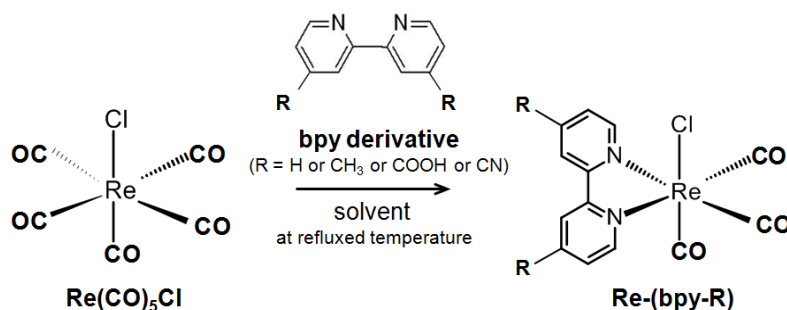


Fig. 2-2-2. Synthetic procedure for $\text{Re}(\text{bpy-R})$.

$\text{Re}(\text{bpy-H})$ の合成

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (271 mg, 0.75 mmol) を toluene (130ml) 溶媒中で 110°C で加熱攪拌し、完全に溶解させた。この溶液に、toluene (20mL) に溶解した 2,2'-bipyridine (117 mg, 0.75 mmol) を加え、110°C で 3 時間還流攪拌した。反応終了後、吸引ろ過により析出した黄色の固形物を回収し、酢酸エチルに溶解させた。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（移動相：酢酸エチル，H = 300 mm, ϕ = 25 mm）にて合成原料を除去し、続いて移動相に CH_3OH を用いて、黄色の生成物を回収した。ロータリーエバポレータにて溶媒を完全に除去した後，acetone/hexane を加えて再結晶化し，目的の化合物を得た。

Re(bpy-CH₃)の合成

Re (CO)₅Cl (271 mg, 0.75 mmol)を toluene (100ml) 溶媒中で 110°C で加熱攪拌し、完全に溶解させた。この溶液に、toluene (50mL)に溶解した 4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl (117 mg, 0.75 mmol)を加え、110°C で 4 時間還流攪拌した。反応液を室温まで放冷し、ロータリーエバポレータで溶媒を除去した。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（移動相:酢酸エチル, H = 300 mm, ϕ = 25 mm）にて橙色の成分を回収した。ロータリーエバポレータにて溶媒を完全に除去した後、acetone/hexane を加えて再結晶化し、目的の化合物を得た。

Re(bpy-COOH)の合成

Re (CO)₅Cl (361 mg, 1.00 mmol)を ethanol (100ml) 溶媒中で 110°C で加熱攪拌し、完全に溶解させた。この溶液に、ethanol (100mL)に溶解した 4,4'-dicarboxy-2,2'-dipyridyl (224 mg, 1.00 mmol)を加え、75°C で 5 時間還流攪拌した。反応終了後、ロータリーエバポレータで溶媒を除去した。得られた橙色の固形成分に acetone/hexane を加えて再結晶化し、目的の化合物を得た。

Re(bpy-CN)の合成

Re (CO)₅Cl (271 mg, 0.75 mmol)を toluene (100ml) 溶媒中で 110°C で加熱攪拌し、完全に溶解させた。この溶液に、toluene (50mL)に溶解した 4,4'-dicyano-2,2'-dipyridyl (154 mg, 0.75 mmol)を加え、110°C で 3 時間還流攪拌した。反応終了後、吸引濾過し橙色の析出物を回収した。得られた橙色の固形成分に acetone/hexane を加えて再結晶化し、目的の化合物を得た。

VII. 同定

合成により得られた化合物について、元素分析、¹H NMR、大気圧化学イオン化法質量分析 (APCI-MS) またはエレクトロスプレーイオン化法質量分析 (ESI-MS)、FT-IR により同定し、目的の構造を有する Re(bpy-H)が得られたことを確認した。収率および分析結果、モル吸光係数を以下に示す。

Re(bpy-H)の分析結果

Yield: 78.0 mg (22.5%).

Anal. Calcd for C₂₇H₁₆ClN₂O₃Re: C, 50.8; H, 2.5; N, 4.4; O, 7.5. Found: C, 51.1; H, 3.1; N, 3.9; O, 9.1.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.02 (dd, 2H, *J* = 0.9 Hz, 5.5 Hz, bpy *H*⁶, *H*^{6'}), 8.77 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, bpy *H*³, *H*^{3'}), 8.35 (dt, 2H, *J* = 1.2 Hz, 7.9 Hz, bpy *H*⁴, *H*^{4'}), 7.77 (ddd, 2H, *J* = 1.2 Hz, 5.5

Hz, 7.6 Hz, bpy H^5 , $H^{5'}$).

APCI-MS (m/z): 462.0 (M^-) in MeOH.

FT-IR (ν_{CO}/cm^{-1}): 2024, 1921, 1899 in CH_2Cl_2 .

UV-Vis (ϵ_{max}/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$)) : 290 (13800) in DMF-TEOA (5:1, v/v).

Re(bpy-CH₃)の分析結果

Yield: 260.0 mg (70.3%).

Anal. Calcd for $C_{15}H_{12}ClN_2O_3Re$: C, 36.8; H, 2.5; N, 5.7; O, 9.8. Found: C, 36.8; H, 2.5; N, 5.7; O, 9.8.

1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 8.83 (d, 2H, J = 5.8 Hz, bpy H^6 , $H^{6'}$), 8.62 (s, 2H, bpy H^3 , $H^{3'}$), 7.58 (dd, 2H, J = 0.9 Hz, 5.8 Hz, bpy H^5 , $H^{5'}$), 2.55 (s, 6H, bpy CH_3).

APCI-MS (m/z): 490.0 (M^-) in MeOH.

FT-IR (ν_{CO}/cm^{-1}): 2022, 1917, 1895 in CH_2Cl_2 .

UV-Vis (ϵ_{max}/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$)) : 290 (12167) in DMF-TEOA (5:1, v/v).

Re(bpy-COOH)の分析結果

Yield: 220.6 mg (40.1%).

Anal. Calcd for $C_{15}H_8ClN_2O_7Re$: C, 33.8; H, 1.7; N, 6.1; O, 10.4. Found: C, 33.6; H, 2.8; N, 4.3; O, 10.5.

1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 14.4 (s, 1H, bpy COOH), 9.21 (d, 2H, J = 5.8 Hz, bpy H^6 , $H^{6'}$), 9.15 (d, 2H, J = 0.9 Hz, bpy H^3 , $H^{3'}$), 8.31 (dd, 2H, J = 1.5 Hz, 5.8 Hz, bpy H^5 , $H^{5'}$).

ESI-MS (m/z): 505.0 ($[M-COOH]^+$), 548.9 (M^+) in MeOH.

FT-IR (ν_{CO}/cm^{-1}): N.D.

UV-Vis (ϵ_{max}/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$)) : 305 (14211) in DMF-TEOA (5:1, v/v).

Re(bpy-CN)の分析結果

Yield: 231.1 mg (60.3%).

Anal. Calcd for $C_{15}H_6N_4O_3ClRe$: C, 35.2; H, 1.2; N, 11.0; O, 9.38. Found: C, 35.3; H, 1.31; N, 10.8; O, 10.2.

1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 9.39 (d, 2H, J = 0.9 Hz, bpy H^3 , $H^{3'}$), 9.29 (dd, 2H, J = 0.6 Hz, 5.8 Hz, bpy H^6 , $H^{6'}$), 8.23 (dd, 2H, J = 1.5 Hz, 5.8 Hz, bpy H^5 , $H^{5'}$).

APCI-MS (m/z): 512.0 (M^-), 511.0 ($[M-H]^+$) in CH_3CN .

FT-IR (ν_{CO}/cm^{-1}): 2028, 1935, 1915 in CH_2Cl_2 .

UV-Vis (ϵ_{max}/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$)) : 319 (16948) in DMF-TEOA (5:1, v/v).

2-2-3 結果および考察

I. 光吸収特性

定常状態の紫外可視吸収スペクトル

合成した 4 種類の $\text{Re}(\text{bpy-R})$ を 0.05 mM の濃度で溶解させた DMF-TEOA (5:1, v/v) 溶液の定常状態の紫外可視吸収スペクトルを Fig. 2-2-3 に示す. $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{COOH}, \text{CN}$ のいずれのスペクトルにも, 290-350 nm 付近に配位子の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移に帰属される吸収が, 350-450 nm 付近に MLCT 遷移に帰属される吸収が現れ, Re diimine 錯体特有のスペクトル形状を示した[11]. 吸収最大波長および $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移のモル吸光係数 (ϵ) は, R の種類によって異なり, $\text{Re}(\text{bpy-H})$, $\text{Re}(\text{bpy-CH}_3)$ および $\text{Re}(\text{bpy-COOH})$ の場合同程度の ϵ であるのに対し, $\text{Re}(\text{bpy-CN})$ の場合は, $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移および MLCT 遷移いずれの値も他の 3 種類の $\text{Re}(\text{bpy-R})$ と比較して 1.2 倍大きな値を示した. さらに, 最大吸収波長が 60 nm 長波長側にシフトした. これは, CN 置換基の強い電子吸引効果により, 最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) のエネルギーが低下し安定化したためであると考えられる.

以上の結果から, 今回用いた 4 種類の置換基においては, 電子供与性置換基は光吸収特性に大きな影響を与えなかったのに対し, 電子供与性置換基は bpy 部位の最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) や LUMO のエネルギーレベルを変化させ, bpy 部位の電子遷移に影響を与えることが示唆された.

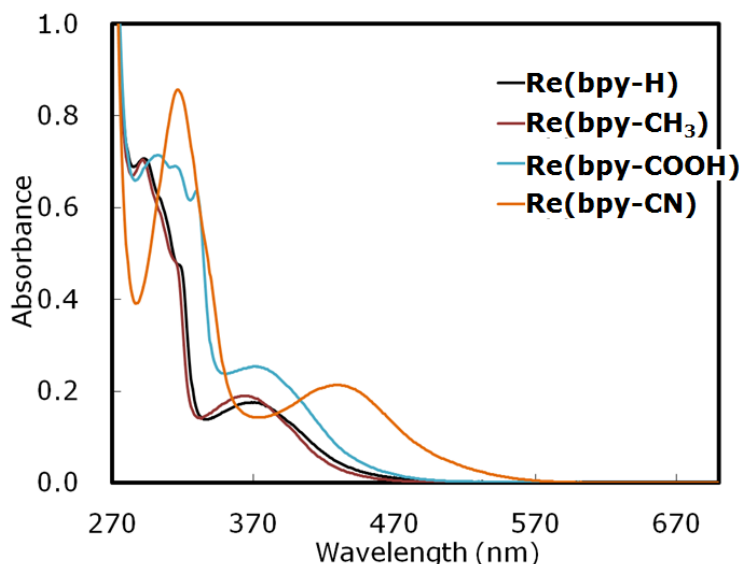


Fig. 2-2-3. Steady-state absorption spectra of $\text{Re}(\text{bpy-R})$ complexes in DMF-TEOA (5:1, v/v) solution (conc. = 0.05 mM).

光照射下における紫外可視吸収スペクトル変化

365 nm の光照射による CO_2 還元反応の間における、DMF-TEOA 溶媒中の $\text{Re}(\text{bpy-R})$ の残存量を観察するために、光照射に伴う紫外可視吸収スペクトルの変化を追跡した結果を Fig. 2-2-4 に示す。Fig. 2-2-4 のスペクトル変化より、 $\text{Re}(\text{bpy-H})$ [Fig. 2-2-4 (a)], $\text{Re}(\text{bpy-CH}_3)$ [Fig. 2-2-4 (b)] および $\text{Re}(\text{bpy-COOH})$ [Fig. 2-2-4 (c)] の場合、光照射時間に依存して π - π^* 遷移吸収および MLCT 吸収のいずれの吸光度も減少し、2 時間後に一定となり、その後、24 時間暗所に放置した後も、スペクトルに変化が見られなかった。この結果から、観察された光吸度の減衰は $\text{Re}(\text{bpy-R})$ の不可逆的な光分解に由来すると考えられる。一方、 $\text{Re}(\text{bpy-CN})$ [Fig. 2-2-4 (d)] の場合、若干のスペクトル形状の変化が観察されたが大きな吸光度の減衰は確認されなかった。Fig. 2-2-4 の挿入図は、 π - π^* 遷移吸収の最大吸収波長における吸光度の時間変化をプロットした図である。吸光度に顕著な減衰が見られた $\text{Re}(\text{bpy-H})$, $\text{Re}(\text{bpy-CH}_3)$ および $\text{Re}(\text{bpy-COOH})$ について、前節 2-1 で提案した手法により、 $\text{Re}(\text{bpy-R})$ の分解速度定数 (k_d) を決定した。得られた k_d の値を Table 2-2-1 にまとめた。

Table 2-2-1. Degradation rate constants for $\text{Re}(\text{bpy-R})$ under 365-nm light irradiation.

$\text{Re}(\text{bpy-R})$	$k_d \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\Delta E \text{ (eV) [14]}$
$\text{R} = \text{H}$	5.35×10^{-4}	0.01
$\text{R} = \text{CH}_3$	3.41×10^{-4}	-0.32
$\text{R} = \text{COOH}$	3.87×10^{-4}	-0.15

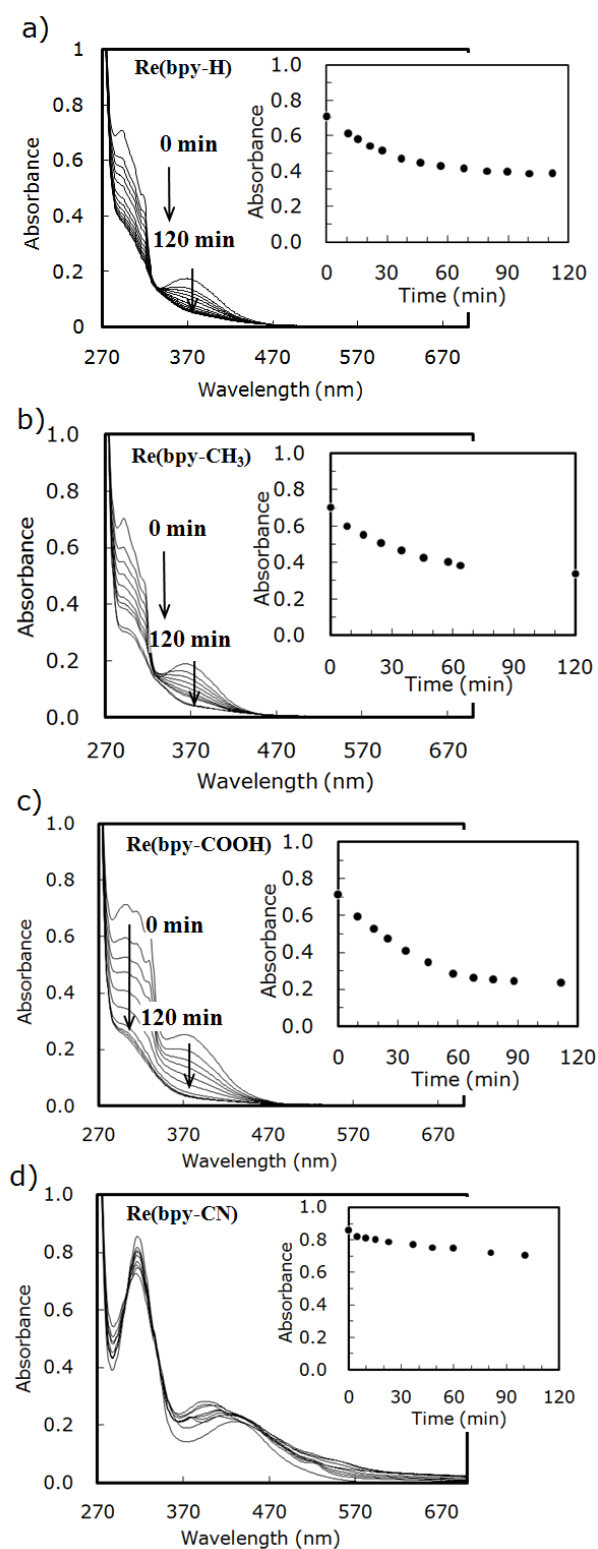


Fig. 2-2-4. Ex-situ UV-Vis absorption spectral changes for (a) Re(bpy-H), (b) Re(bpy-CH₃), (c) Re(bpy-COOH), and (d) Re(bpy-CN) in DMF-TEOA (5:1, v/v) solution during 365-nm light irradiation for 2 h. Inset is absorbance at wavelength of $\pi-\pi^*$ absorption maximum vs. irradiation time plots.

II. 分解速度定数 k_d に与える置換基効果

一般に、化合物に X 線を照射した際に生じる光電子のエネルギーは、化合物中の原子の価数や原子間距離など対象となる原子周囲の電子状態に依存してケミカルシフトする[12]. このシフトの値を ΔE_{gr} とすると、**Re(bpy-R)** の場合、R が bpy の炭素原子に直接結合しているため、炭素原子 C1s から放出される光電子エネルギー (C1s エネルギー) が、R の種類によって ΔE_{gr} 分シフトすると考えられる. 炭素原子に置換基 H, CH₃, COOH が結合した C-H, C-CH₃, C-COOH それぞれの炭素原子から観察されるエネルギーを E_{gr} とし、炭素原子のみの場合のエネルギーを E とすると、 ΔE_{gr} は式(1)で示される.

$$\Delta E_{gr} = E_{gr} - E \quad (1)$$

Geliud らは、種々の置換基グループが C1s エネルギーに与えるケミカルシフト (C1s グループシフト, ΔE_{gr}) について報告しており[12], ここでは本文献の値を参考にした. 置換基が H, CH₃, COOH の場合の ΔE_{gr} は、それぞれ 0.01, -0.32, -0.15 eV であり、これら ΔE_{gr} の値と **Re(bpy-R)** の分解速度定数 k_d を比較すると、 ΔE_{gr} の値が小さい程 k_d の値が小さい傾向がみられた. Table 2-2-1 に、 ΔE_{gr} の値を k_d と併せて示す. **Re(bpy-R)** の bpy に結合した R の種類により bpy 部位の電子状態が変化し、bpy の N,N'位と Re との結合の強さに影響を与えたと考えられる. 本実験条件下では、 ΔE_{gr} の値が大きい程 bpy の N 位と Re との結合が 365 nm の光照射により壊裂しやすくなったと示唆される. この結果から、光照射による **Re(bpy-R)** の分解を抑制するには、 ΔE_{gr} の値が小さい置換基が好ましいことが示唆された.

III. CO₂ 還元特性

CO₂還元による正味の CO 生成量の決定

Re(bpy-H), **Re(bpy-CH₃)**, **Re(bpy-COOH)** を触媒として用いて DMF-TEOA 溶媒中で CO₂ の光還元を行ったところ、CO の生成が確認された. 反応セル内の CO 量は光照射時間に伴い増加し、約 2 時間後に飽和した. これに対し、**Re(bpy-CN)** を触媒として用いた場合は、CO の生成は確認されなかった. 前項 I で述べたように、光照射に伴い **Re(bpy-R)** の分解が観察されたことから、セル内に生成した CO (CO_{exp}) は **Re(bpy-R)** の分解により脱離した配位子の CO [CO_{deg}, Fig. 2-2-5 (pathway 1)] と CO₂ 還元由来の CO [CO_{red}, Fig. 2-2-5 (pathway 2)] の和として観察されていると言える. したがって、前節 2-1 で提案した光耐性評価手法を適用して CO_{deg} を決定し、CO_{exp} から CO_{deg} を差し引くことで CO_{red} を算出した. Fig. 2-2-6 に光照射時間に対する CO_{exp} の変化を示す. **Re(bpy-R)** による CO 生成能は、**Re(bpy-H)**, **Re(bpy-CH₃)**, **Re(bpy-COOH)** それぞれ 1.28, 3.44, 6.59 mol/cat-mol-2h であり、COOH 基を導入した場合において最も高い CO 生成能を示し、**Re(bpy-H)** の場合の約 5 倍に達した.

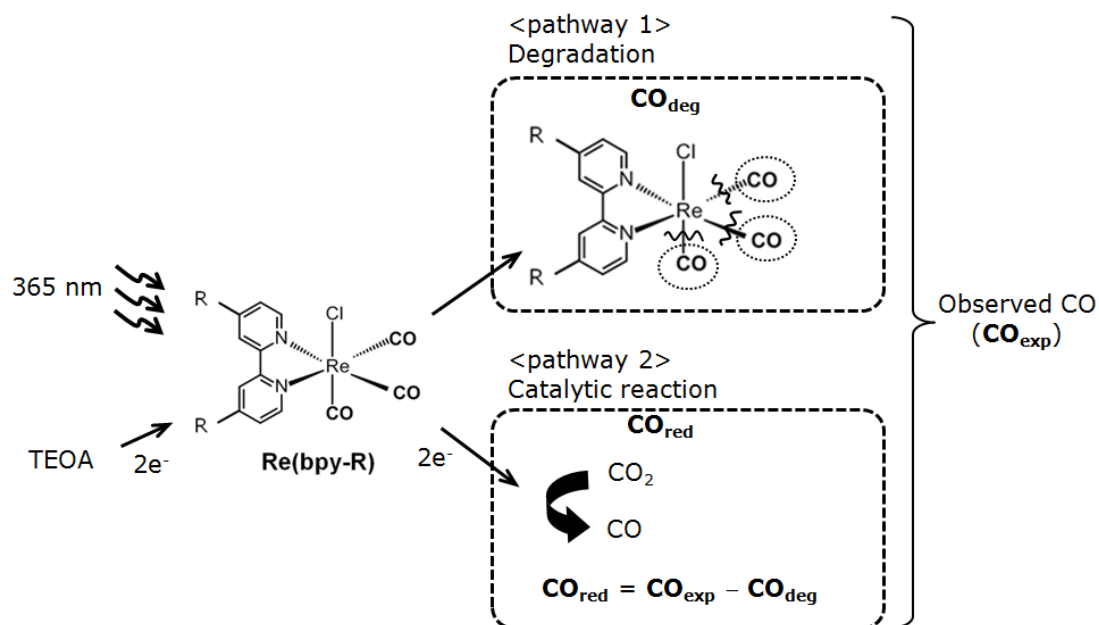


Fig. 2-2-5. CO formation pathway in CO₂ reduction by Re(bpy-R).

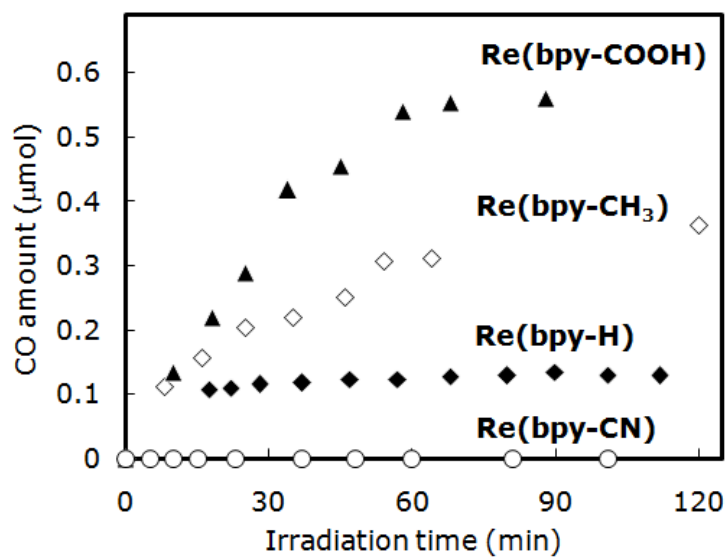


Fig. 2-2-6. CO amount vs. irradiation time plots. (▲: Re(bpy-COOH), ◇: Re(bpy-CH₃), ◆: Re(bpy-H), ○: Re(bpy-CN)).

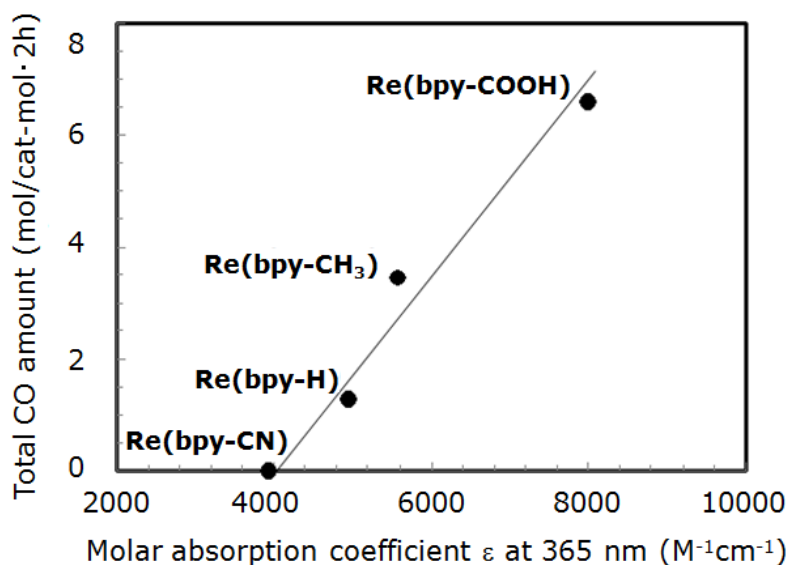


Fig. 2-2-7. CO amount vs. molar absorption coefficients (ϵ) at 365-nm plots for each Re(bpy-R).

CO₂還元能に与える置換基効果

Re(bpy-R)のCO生成能がRの種類により異なる結果となった要因を考察するために、Re(bpy-R)の光吸収特性とCO₂還元特性の相関を調べた。Fig. 2-2-7に、本節で検討した4種類のRe(bpy-R)それぞれのCO生成能と光照射波長である365 nmにおけるモル吸光係数(ϵ)をプロットした図を示す。 ϵ の値が4000 から 8000 $M^{-1}cm^{-1}$ の範囲では、Re(bpy-R)のCO生成能と ϵ の値との間に相関性が見られ、本実験条件下では線形関係であることが確認された。つまり、 ϵ の値が大きいRe(bpy-R)ほどCO生成能が高いという結果が得られた。前節で検討したRe(btp)が最も高いCO生成能(8.73 mol/cat-mol·2h)を示したのは、 ϵ の値が7430 $M^{-1}cm^{-1}$ と高いためであることが示唆された。一方、Re(bpy-CN)がCO生成能を示さなかったのは、CN基の高い電子吸引力によりbpy部位の電子状態が影響を受け、MLCT遷移の吸収波長が長波長側へシフトしたため365 nmの光照射による励起される電子の割合が低下したためであると考えられる。

以上の結果から、今後CO生成能がより高いRe(bpy-R)錯体を設計する際には、C1sグループシフト(ΔE_{gr})の値が小さい置換基を導入するとともに、光照射波長についても最適化していくことが必要である。

2-2-4 結論

本節では、CO₂還元触媒である Re(bpy)錯体に導入する置換基 R の種類と CO₂還元特性の関係性を明らかにすることを目指し、Re(bpy-R)の置換基 R が CO₂還元特性に与える効果について検討した。365 nm の光照射下における Re(bpy-R)の CO₂還元による CO 生成能は R の種類によって異なり、本実験条件下においては、Re(bpy-COOH) の最も高い CO 生成能 (6.59 mol/cat-mol·2h) であることがわかり、既知材料である Re(bpy-H)の場合の約 5 倍に達した。また、光照射による Re(bpy-R)の分解速度定数も R の種類により異なる結果が得られ、Re 錯体の分解を抑制するためには、C1s グループシフトの値 (ΔE_{gr}) が低い置換基が好ましいことを明らかにした。さらに、Re(bpy-R)の光吸収特性と CO 生成量が線形関係にあることを明らかにし、CO 生成効率を高めるためには、 ΔE_{gr} が低く、照射波長におけるモル吸光係数が大きい置換基を導入するのが好ましい、という指針を確立した。

参考文献

- [1] J. Hawecker, J.M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chimi. Acta*, 69, 1986, 1190.
- [2] H. Takeda, K. Koike, H. inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (6), 2008, 2023.
- [3] P. Kurz, B. Probst, B. Spingler, R. Albertp, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 2966.
- [4] H. Hori, O. Ishitani, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, *Anal. Sci.*, 12, 1996, 587.
- [5] H. Hori, Frank P. A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani, T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 96, 1996, 171.
- [6] H. Hori, J. Ishihara, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 120, 1999, 119.
- [7] K. Youki, N. Yu, M. Dai, S. Tetsuya, T. Shinsuke, T. Hiroshi, I. Haruo, *J. Am. Chem. Sci.*, 136, 2014, 6021.
- [8] J. Hawecker, Jean M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 9, 536.
- [9] K. Koike, H. Hori, M. Ishizuka, J. R. Westwell, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani, *organometallics*, 16, 1997, 5724.
- [10] K. Kalyanasundaram, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 82, 1986, 2401.
- [11] H. Hori, Frank P. A. Johnson, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, O. Ishitani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1997, 6, pp. 1019–1024.
- [12] U. Geliud, P. F. Heden, J. Hedman, B. J. Lindberg, B. Manne, R. Nordberg, C. Nordling, K. Siegbahn, *Physica Scripta*, 2, 1970, 70–80.

Appendix

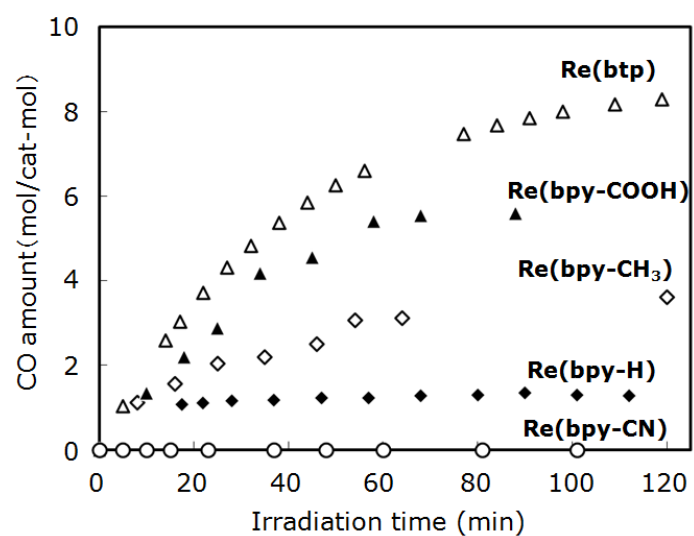


Fig. CO amount vs. irradiation time plots. ($\blacktriangle$: Re(bpy-COOH), $\diamond$: Re(bpy-CH₃), $\blacklozenge$: Re(bpy), $\circ$: Re(bpy-CN), $\triangle$: Re(btp)).

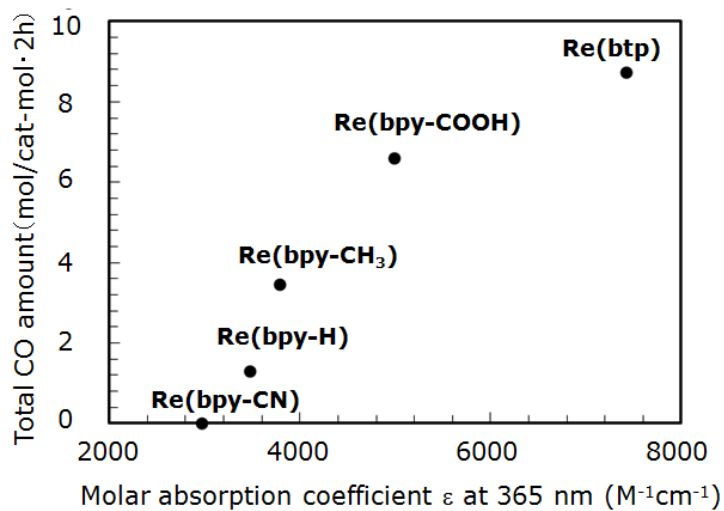


Fig. CO amount vs. molar absorption coefficients (ϵ) at 365-nm plots for each Re(bpy-R) and Re(btp).

第3章 蓄エネルギー材料の開発

ナトリウムイオン電池用 NaCuO_2 正極材料の電気化学特性

3-1 NaCuO_2 正極材料の充放電特性

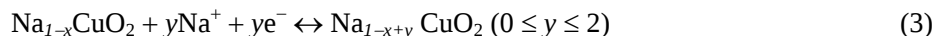
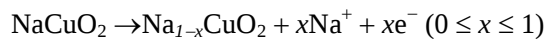
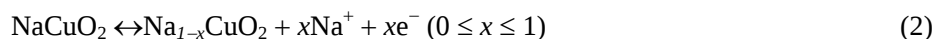
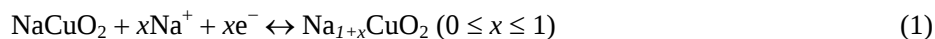
要約

Na イオン電池用の正極材料として NaCuO_2 を合成し、充放電反応による NaCuO_2 への Na イオンの挿入・脱離を試み、Na/NaCuO₂ セルにおける充放電特性を3種類の異なる電圧範囲で評価した。 Cu^{3+} – Cu^{2+} 間での価数変化を狙った電圧範囲 (0.75–3.0 V) では、初回放電–充電において1 mol の NaCuO_2 あたり 0.6 mol の Na イオンの挿入・脱離を確認した。また、 Cu^{3+} – Cu^{4+} 間の価数変化を狙った電圧範囲 (1.7–4.2 V) では、初回充電–放電においてそれぞれ 0.6, 0.2 mol の Na イオンの脱離・挿入を確認した。さらに、 Cu^{4+} – Cu^{3+} – Cu^{2+} 間での価数変化を狙った広い電圧範囲 (0.75–4.2 V) では、初回充電–放電においてそれぞれ 0.7, 0.8 mol の Na イオンの脱離・挿入が確認され、初回放電容量 185 mAh/g を示し、10 サイクル後も 190 mAh/g の容量が維持されることを明らかにした。結果として、 NaCuO_2 は Na イオン電池用の正極材料として利用できる材料であることを新たに見出した。

3-1-1 緒言

第1章で述べたように、ナトリウム (Na) を用いる Na イオン電池は、資源リスクの低いポストリチウムイオン電池として期待されている。電池を構成する正極、負極、電解液などの中でも、充放電反応時に Na イオンを挿入・脱離するホスト材料となる正極材料の開発が特に盛んに行われている。例えば、Fe, Cr, Co, Ni, Mn などの遷移金属を1種類以上含有した、 NaFeO_2 [1,2], NaCrO_2 [3], NaCoO_2 [4], NaNiO_2 [5], NaMnO_2 [6], $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ [7], $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ [8]等の Na 含有酸化物材料は、Na イオンの挿入・脱離に有利な層状構造を有し、100-190 mAh/g 程度の放電容量を示すものが多いことがわかっていく。

一方、Na イオン電池用正極材料として、Cu 系酸化物正極材料 NaCuO_2 についての検討はこれまでなされていない。負極に金属 Na を用いた Na/NaCuO₂ セルにおいて、1 mol の NaCuO_2 あたり 1 mol の Na イオン挿入・脱離した場合の理論容量は 226 mAh/g であり、 NaCuO_2 への Na イオンの挿入 (放電過程) から充放電を開始した場合の期待される反応は式 (1)で示され、 Cu^{3+} – Cu^{2+} 間での価数変化が起こることが予想される。これに対し、 NaCuO_2 からの Na イオンの脱離 (充電過程) から充放電を開始した場合の反応は式(2)で示され、 Cu^{3+} – Cu^{4+} 間での価数変化が起こる。さらに、式(3)で示されるような Cu^{4+} – Cu^{3+} – Cu^{2+} 間の価数変化を利用した反応を実現できれば、1 mol の NaCuO_2 あたり 2 mol の Na イオン挿入・脱離するため、理論容量は2倍の 452 mAh/g となり高い容量が期待できる。



LIB 系では、負極に金属 Li を用いた Li/ Li_xCuO_2 セルにおける Li_xCuO_2 正極材料の特性が報告されている[9-12]. Li_2CuO_2 は熱処理により合成することが可能であり[13], LiCuO_2 は Li_2CuO_2 から電気化学的に Li を脱離させることにより得られる[14]. Li/ Li_2CuO_2 セルの場合、開回路電圧 (OCV = 2.8 V) から 4.0 V まで充電すると、3.1 V と 3.5 V に電圧平坦部が現れ、約 250 mAh/g の容量が得られる. この容量は、1 mol の Li_2CuO_2 あたり 1 mol の Li イオンを脱離した場合の理論容量 245 mAh/g とほぼ一致しており、 Li_2CuO_2 あたり 1 mol の Li イオンが脱離して LiCuO_2 が生成したと考えられる. その後 1.5 V まで放電すると、Li イオンの挿入に起因する電圧平坦部が約 2.5 V から観察され、160 mAh/g の容量が得られる. これに対し、Li/ LiCuO_2 セルにおいて、OCV (3.3 V) から 1.5 V への放電から開始すると、 LiCuO_2 への Li イオン挿入に起因する電圧平坦部が平均 2.0 V に現れ、180 mAh/g の容量が得られる. その後 4.0 V まで充電すると、Li イオンの脱離に起因すると考えられる電圧平坦部が約 3.0 V から現れ、180 mAh/g の容量が得られる. また、Li/ LiCuO_2 セルにおいて、充電から開始すると、初回充電においてのみ、4.0 V に電圧平坦部が現れ、充電後には CuO が生成することがわかっている. LiCuO_2 と類似した結晶構造を有する NaCuO_2 を正極とした Li/ NaCuO_2 セルの場合は、70 mAh/g の初回放電容量が得られるが、その後の充電過程で何らかの不可逆的な分解が進行し、可逆容量が得られない.

本研究では、熱処理により合成することが可能な NaCuO_2 への Na イオンの挿入・脱離を試み、Na/ NaCuO_2 セルの充放電特性を明らかにすることを目的とした. 式(1)-(3)で示される 3 パターンの Cu の価数変化を伴う電極反応の可否を検討するために、3 種類の充放電電圧範囲での充放電特性の評価を行った.

3-1-2 実験方法

I. NaCuO_2 の合成[12]および同定

NaCuO_2 は、Fig. 3-1-1 に示すように Na_2O_2 と CuO を混合し熱処理することにより合成した[12]. Na_2O_2 (関東化学製、純度>87%) と CuO (関東化学製、純度>98%) を Na:Cu がモル比 1:2 となるようにそれぞれ 1.130 g (0.0126 mol), 2.006 g (0.0252 mol)を秤量し、乳鉢でよく混合した. Na_2O_2 は水分との反応性が極めて高いため、ドライルーム (露点<-50°C) 内で混合した. 得られた混合物をアルミナるつぼに充填し、電気炉を用いて O_2 フロー下

(1.0 L/min) において室温から 2.5°C/min で 450°C まで昇温し、10 時間熱処理することにより合成した。熱処理の終了後、100°C まで自然冷却しサンプルを電気炉から取り出し乾燥雰囲気下（露点<-50°C）で保存した。

合成した試料は、粉末 X 線回折 (XRD) 測定により、同定を行った。XRD 測定装置には、X-RAY DIFFRACTOMETER RINT2000 (リガク製) を用い、CuK α 線を用いて行い構造を決定した。粉末試料の測定にはガラスセルを用い、大気雰囲気下で測定した。スキャン速度は 2 deg/min, スキャン幅 0.02 deg とした。粉末の表面形状の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) SU1510 (日立ハイテクノロジーズ製) を用い、加速電圧 15.0 kV で分析した。

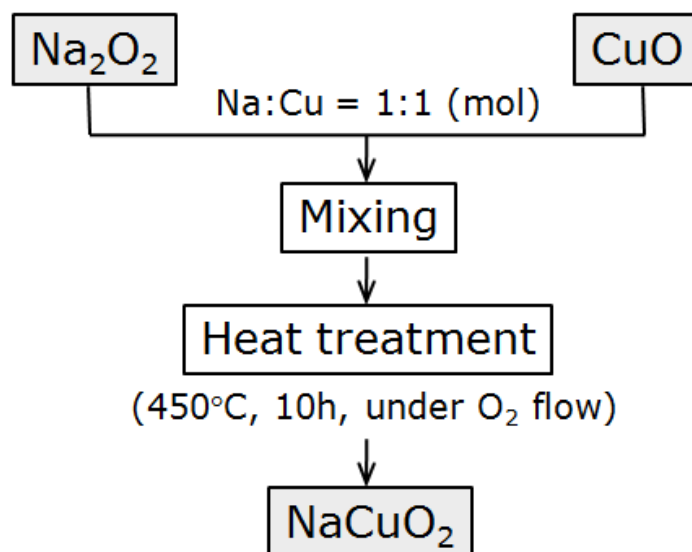


Fig. 3-1-1. Synthetic procedure for NaCuO₂.

II. 電気化学測定

NaCuO₂ の充放電特性は、Fig. 3-1-2 に示す 2032 型コインセル（宝泉製）を作製し評価した。NaCuO₂ を作用極とし、添加する導電材には acetylene black (AB)（電気化学工業製）と Ketjen Black EC600JD (KB)（ライオン製）、結着材には polyvinylidene difluoride (PVdF)（ダイキン工業製）を用い、NaCuO₂:AB:KB:PVdF = 75:13.5:1.5:10 の重量比で混合し、N-methylpyrrolidone (NMP) 溶媒に分散してスラリーを作製した。このスラリーを Al 箔集電体上に塗布し、90°C で一晩乾燥した。その後、100°C でホットプレスし、ポンチを用いて $\phi 14$ の電極を得た。対極には、Na 塊（関東化学製、純度>99%）をカットし、圧延しシート状に加工し、ポンチを用いて $\phi 15$ とした金属 Na を用いた。電解液には 1 M NaClO₄/propylene carbonate(PC)（富山薬品工業製）を用いた。NaCuO₂ 電極は乾燥雰囲気下（露点<-50°C）で作製し、コインセルは Ar 雰囲気グローブボックス内（O₂ 濃度< 0.1 ppm, 露点<-75°C）で作製した。

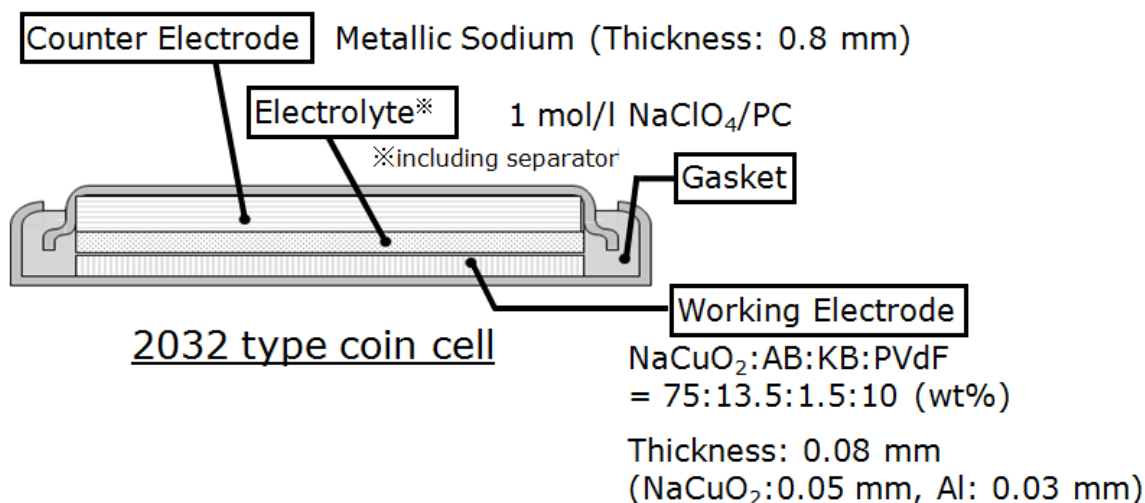


Fig. 3-1-2. Schematic illustration for a 2032 type coin cell.

Table 3-1-1. Charge/discharge voltage ranges in this study.

Expected reaction	Step	Voltage range
Eq.(1) $\text{NaCuO}_2 + x\text{Na}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Na}_{1+x}\text{CuO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)	discharge $\rightarrow$ charge	0.75 – 3.0 V
Eq. (2) $\text{NaCuO}_2 \leftrightarrow \text{Na}_{1-x}\text{CuO}_2 + x\text{Na}^+ + xe^-$ ($0 \leq x \leq 1$)	charge $\rightarrow$ discharge	1.7 – 4.2 V
Eq. (3) $\text{NaCuO}_2 \rightarrow \text{Na}_{1-x}\text{CuO}_2 + x\text{Na}^+ + xe^-$ ($0 \leq x \leq 1$) $\text{Na}_{1-x}\text{CuO}_2 + y\text{Na}^+ + ye^- \leftrightarrow \text{Na}_{1-x+y}\text{CuO}_2$ ($0 \leq y \leq 2$)	charge $\rightarrow$ discharge	0.75 – 4.2 V

作製したコイン電池の充放電試験には、電池充放電装置 HJ-SD8（北斗電工製）を用い、電流密度 0.03 mA/cm^2 (5.0 mA/g)で、 25°C の恒温槽中で評価した。充放電電圧範囲は、式(1)-(3)の反応を期待し、Li/LiCuO₂セルでの充放電特性[12]を参考にして Table 3-1-1 に示すような電圧範囲に設定した。式(1)については、NaCuO₂ への Na イオン挿入が 2.0 V 以下で起こると推測し、OCV から 0.75 V への放電から開始し、その後 3.0 V まで充電した。式(2)については、NaCuO₂ からの Na イオン脱離が 4.0 V 以上で起こると推測し、OCV から 4.2V への充電から開始し、その後 1.7 V まで放電した。式(3)については、前述の式(1)および式(2)の両方の条件を併せた電圧範囲とした。

III. 充放電前後の NaCuO_2 電極の分析

作製した NaCuO_2 電極の表面と断面は、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光分析 (SEM-EDS) を用いて観察した。SEM には ULTRA5 (カールツァイス製)、EDS には QUANTAX400 (ブルカー製) を用い、加速電圧 3.0 kV で分析を行った。

充放電試験後の NaCuO_2 電極の化学組成 (Na/Cu) は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) により決定した。装置は SPS-1700 (セイコーインスツル製) を用い、過塩素酸、硫酸、硝酸、塩酸を混合した希酸を用いた。分析に用いた充放電後の NaCuO_2 電極は、グローブボックス内で充放電試験後のコインセルから NaCuO_2 電極を取り出し、dimethyl carbonate (DMC) 溶媒で洗浄し電解液を除去した後、電極を一晩乾燥し、上記の希酸に浸漬し、酸化物を溶解することにより、電極中の Na と Cu の組成比を分析した。

3-1-3 結果および考察

I. NaCuO_2 の同定および粒子形状の観察

NaCuO_2 粉末

Fig. 3-1-3 に O_2 雰囲気下 450°C で 10 時間熱処理することにより合成した粉末サンプルの XRD パターンを示す。得られたパターンは、Arai らにより報告されている NaCuO_2 のパターン[12]にほぼ一致しており、また、全てのピークが単斜晶 NaCuO_2 のリファレンスパターン (PDF #22-1369) に合致したことから、Na イオンの挿入・脱離に有利な層状構造を有する NaCuO_2 が単相で得られたことが確認された。

次に、 NaCuO_2 粉末の SEM 像を Fig. 3-1-4 に示す。粒子サイズ $1\ \mu\text{m}$ のコメ粒状の細長い粒子が確認された[Fig. 3-1-4 (a)]。また、 $5\text{--}10\ \mu\text{m}$ 程度のサイズに凝集している部分も観察された[Fig. 3-1-4 (b)]。

NaCuO_2 電極

Fig. 3-1-5 に作製した NaCuO_2 電極の表面および断面の SEM 像および EDS 元素マッピング像を示す。EDS マッピングは、電極の主成分である Na, Cu, O, C について示した。表面の SEM-EDS 像[Fig. 3-1-5 (a)]より、 $1\ \mu\text{m}$ サイズの NaCuO_2 粒子が分散し、粒子間には導電材であるカーボンが存在することが確認されたことから、 Na_2CO_3 や CuO などの不純物が存在しないと言える。また、断面の SEM-EDS 像[Fig. 3-1-5 (b)]から、 NaCuO_2 粒子が $5\ \mu\text{m}$ 程度のサイズに凝集して存在している部分もあり、表面の観察結果と同様に NaCuO_2 粒子の間にカーボンが充填されていることが確認された。以上の結果より、 NaCuO_2 粒子同士が導電材で密着されており、充放電が可能な電極構造が得られたと考えられる。

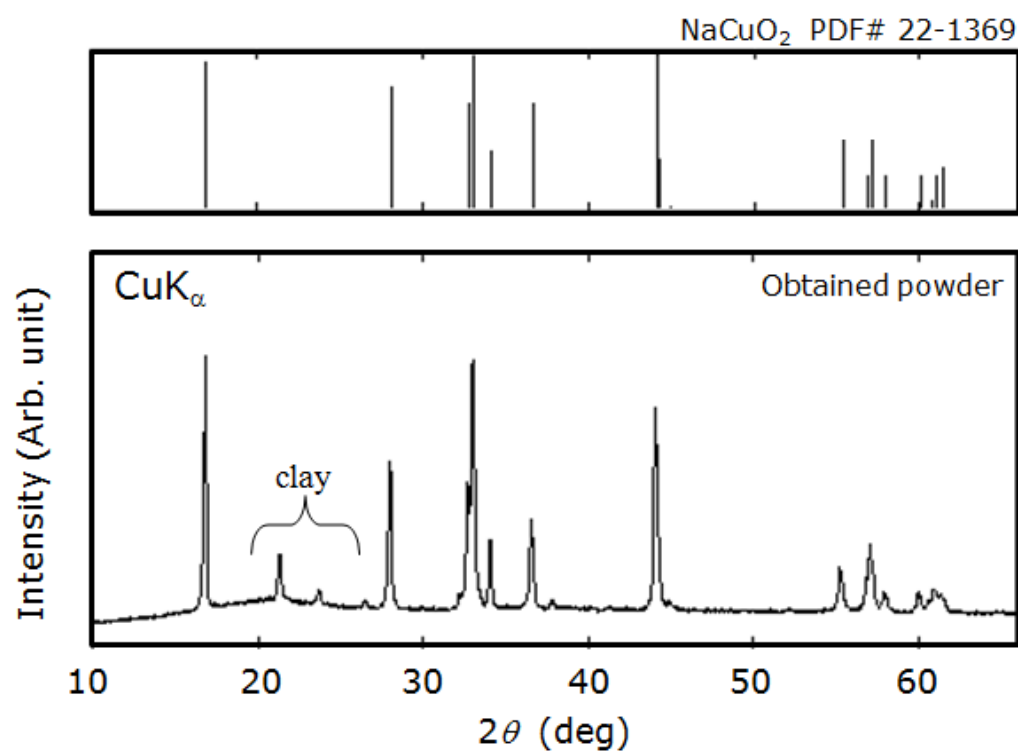


Fig. 3-1-3. XRD pattern of obtained powder. Clay was used to set the powder to the XRD sample holder.

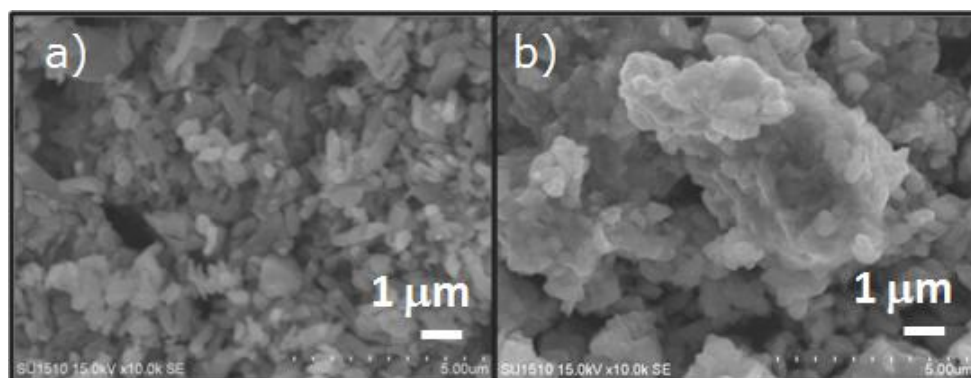


Fig. 3-1-4. SEM images of NaCuO_2 powder. (a) Dispersive and (b) agglomerated part.

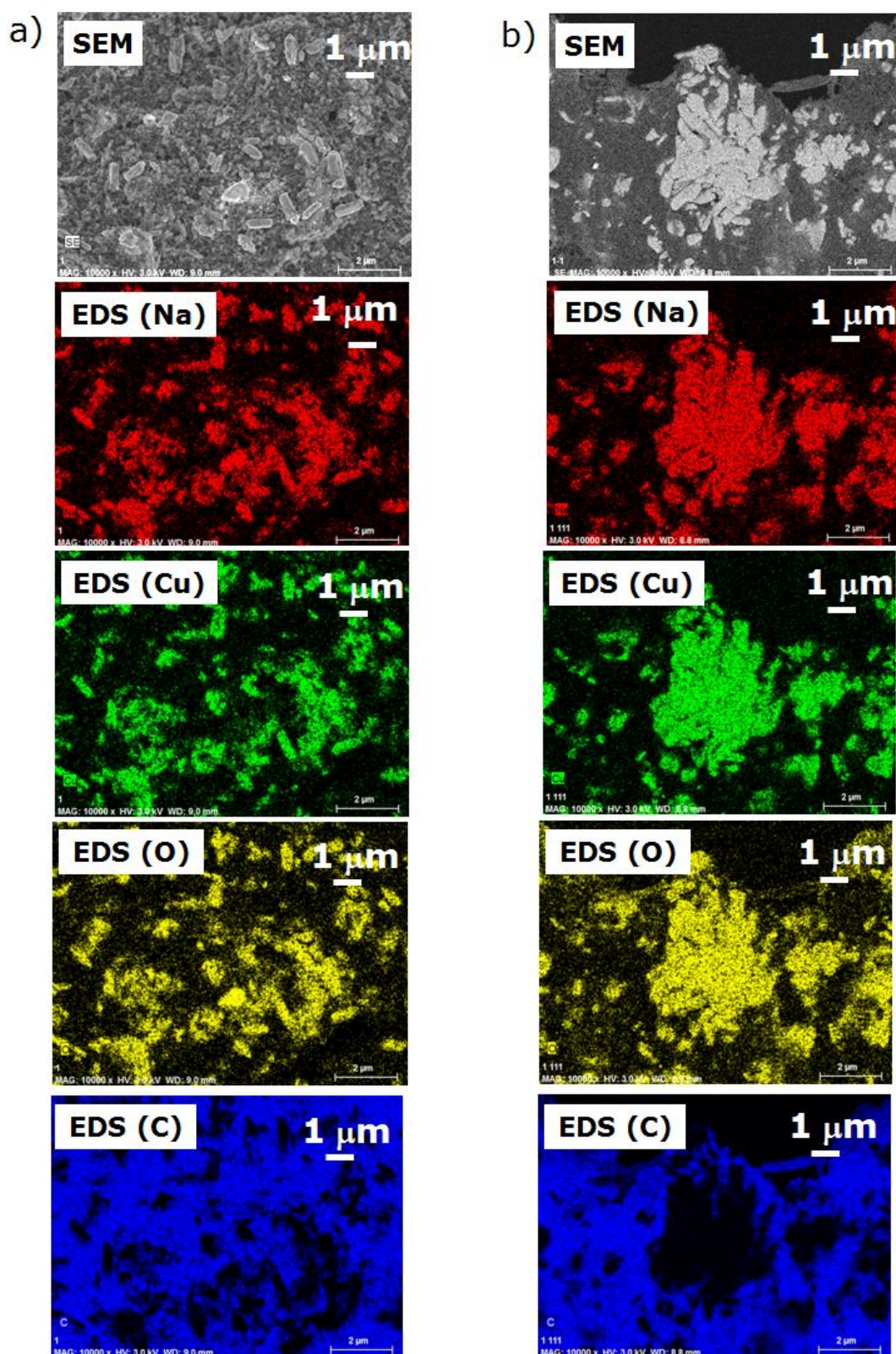
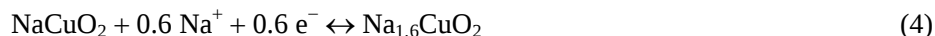


Fig. 3-1-5. SEM images and EDS elemental mapping images of (a) surface and (b) cross section of NaCuO_2 electrode. The section of the sample was prepared by cutting the as-prepared electrode with a cutter knife.

II. Na/NaCuO₂ セルの充放電特性

0.75–3.0 V における放電–充電特性

Fig. 3-1-6 (a)に、0.75–3.0 V の充放電電圧範囲において放電（Na イオン挿入）過程から開始した場合の Na/NaCuO₂ セルの放電–充電曲線を示す。初回放電において、電圧平坦部が 1.7 V に観察され、140 mAh/g の放電容量が得られた。Li/LiCuO₂ セルにおいて LiCuO₂ に x mol の Li イオン挿入が挿入されて Li_{1+x}CuO₂ が生成する場合の平均電圧が 2.0 V であることから[12], 1.7 V の電圧平坦部は NaCuO₂ への Na イオン挿入による Na_{1+x}CuO₂ の生成に起因すると考えられる。その後の充電では、2.3 V に電圧平坦部が現れ、初回放電と同定度の 142 mAh/g の容量が得られた。Li_{1+x}CuO₂ からの Li イオン脱離が 3.0 V 付近で起こることを考えると[12], 2.3 V に観察された電圧平坦部は Na_{1+x}CuO₂ からの Na イオン脱離に起因すると考えられる。放電・充電いずれの電圧平坦部も Li/LiCuO₂ セルの場合よりも低い結果が得られたのは、対極の Na 電極の標準電極電位（–2.71 V）と Li の標準電極電位（–3.05 V）に約 0.3 V の差があるためである。初回放電–充電容量より、NaCuO₂ への Na イオン挿入・脱離量はいずれも 0.6 mol と算出され、初回サイクルにおける組成変化は式(4)で表すことができ、Cu の価数変化は Cu³⁺–Cu²⁺間であると考えられる。



放電–充電前後の NaCuO₂ 電極の ICP 分析から得られた 1 mol の Na_xCuO₂ 中の Na イオンの挿入・脱離量（ Δx ）を Table 3-1-2 に示す。初回放電–充電後の Δx は、それぞれ 0.8, 0.5 と決定され、組成変化から実際に NaCuO₂ 電極への Na イオンの挿入・脱離が起こっていることを確認した。

次に、サイクルに伴う容量変化を Fig. 3-1-6 (b)に示す。各サイクル数における充放電容量はいずれもほぼ一致しているが、2 サイクル後の容量は初回の 65%となり、その後もサイクルに伴い大きく容量が減少し、10 サイクル後には初回の約 20%にまで減少した。一方、充放電曲線における電圧平坦部は 15 サイクル目まで維持されていることから、充放電反応はサイクルを繰り返しても同様の反応であるが、反応に寄与する NaCuO₂ が減少するために、サイクル性能が低い結果となったと考えられる。NaCuO₂ への Na イオンの挿入・脱離により、結晶構造が不安定になり分解が起こるために活性な NaCuO₂ が徐々に減少したことが示唆された。

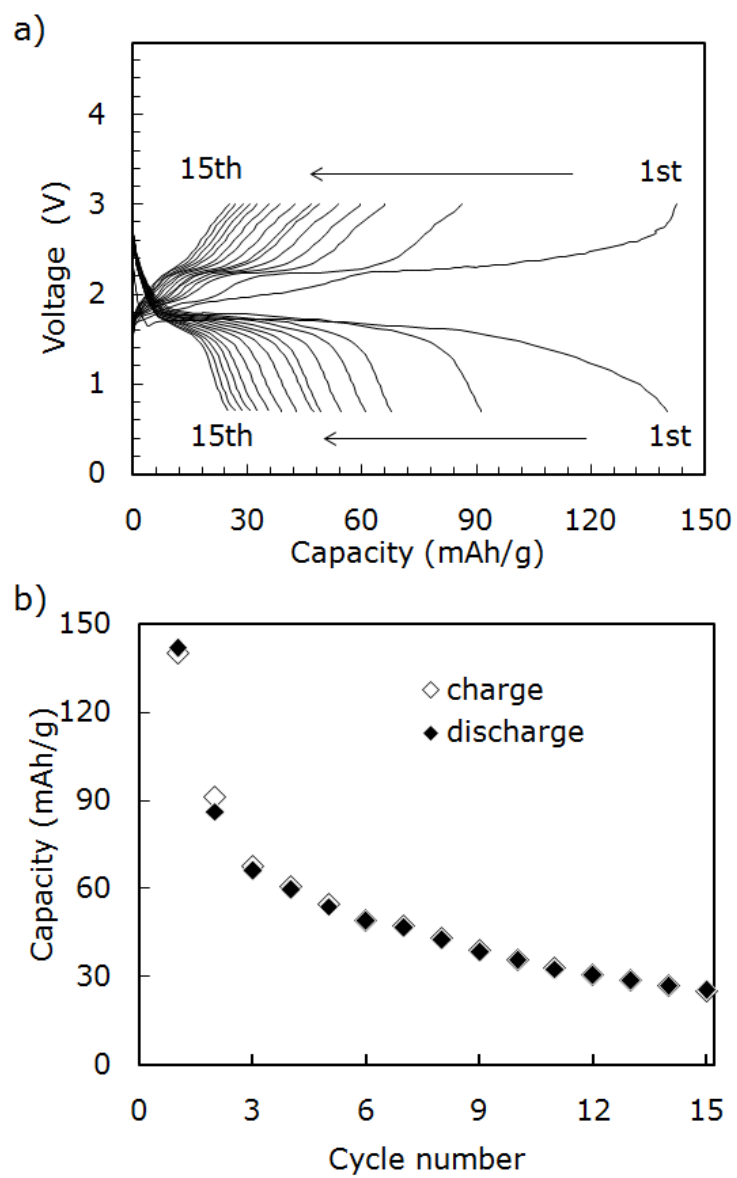
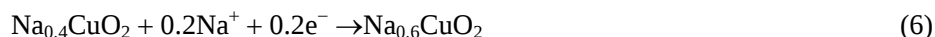
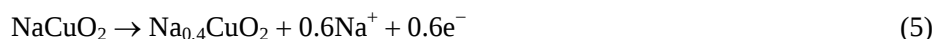


Fig. 3-1-6. (a) Discharge-charge curves and (b) cycle properties of a Na/NaCuO₂ cell at 0.75-3.0 V.

1.7 – 4.2 V における充電 – 放電特性

Fig. 3-1-7 (a)に、1.7 – 4.2 V の充放電電圧範囲において充電 (Na イオン脱離) 過程から開始した場合の Na/NaCuO₂ セルの充電 – 放電曲線を示す。初回充電において、電圧平坦部が 4.0 V に観察され、134 mAh/g の充電容量が得られた。Li/ LiCuO₂ セルにおいて、充電から開始すると、LiCuO₂ から x mol の Li イオンが脱離して Li_{1-x}CuO₂ が生成する場合の平均電圧が 4.0 V であることから[12], 4.0 V の電圧平坦部は NaCuO₂ からの Na イオン脱離による Na_{1-x}CuO₂ の生成に起因すると考えられる。その後の放電では、容量が 55 mAh/g と大きく減少し、平均放電電圧は 2.5 V と大きく低下した。また、明確な電圧平坦部は観察されなかった。この挙動は、Arachi らにより報告されている Li/ Li_{2-x}CuO₂ セルの挙動と類似しており[11], 初回充電により生成した Li_{1-x}CuO₂ が不安定なため分解して CuO が生成することから、Na/NaCuO₂ セルにおいても Na_{1-x}CuO₂ が何らかの分解をするために、その後の充放電挙動に変化が生じたと考えられる。初回充電 – 放電容量より、NaCuO₂ からの Na イオン脱離・挿入量はそれぞれ 0.6, 0.2 mol と算出され、初回充電 – 放電過程における組成変化はそれぞれ式(5), (6)で表すことができ、Cu の価数変化は Cu³⁺ – Cu⁴⁺間であると考えられる。



充電 – 放電前後の NaCuO₂ 電極の ICP 分析から得られた 1 mol の Na_xCuO₂ 中の Na イオンの脱離・挿入量 (Δx, Table 3-1-2) は、それぞれ 0.6, 0.3 mol と決定され、組成変化から実際に NaCuO₂ 電極からの Na イオンの脱離・挿入が起こっていることを確認した。

次に、サイクルに伴う容量変化を Fig. 3-1-7 (b)に示す。上で述べたように、1 サイクル目は大きな不可逆容量が認められたが、2 サイクル目以降の各サイクル数における充放電容量はいずれもほぼ一致し、サイクルに伴い徐々に容量が増加する傾向が見られ、15 サイクル後には約 90 mAh/g の容量を示した。充放電曲線の形状に着目すると、2 サイクル目には明確な電圧平坦部は観察されなかったが、サイクルに伴い徐々に変曲点が現れ、15 サイクル目には充電曲線においては約 3.0 V、放電曲線においては約 2.5 V に平均を有する変曲点が見受けられる。この結果から、充電後の Na_{1-x}CuO₂ が分解することにより得られた何らかの生成物への Na イオン挿入・脱離が起こっていることが示唆された。

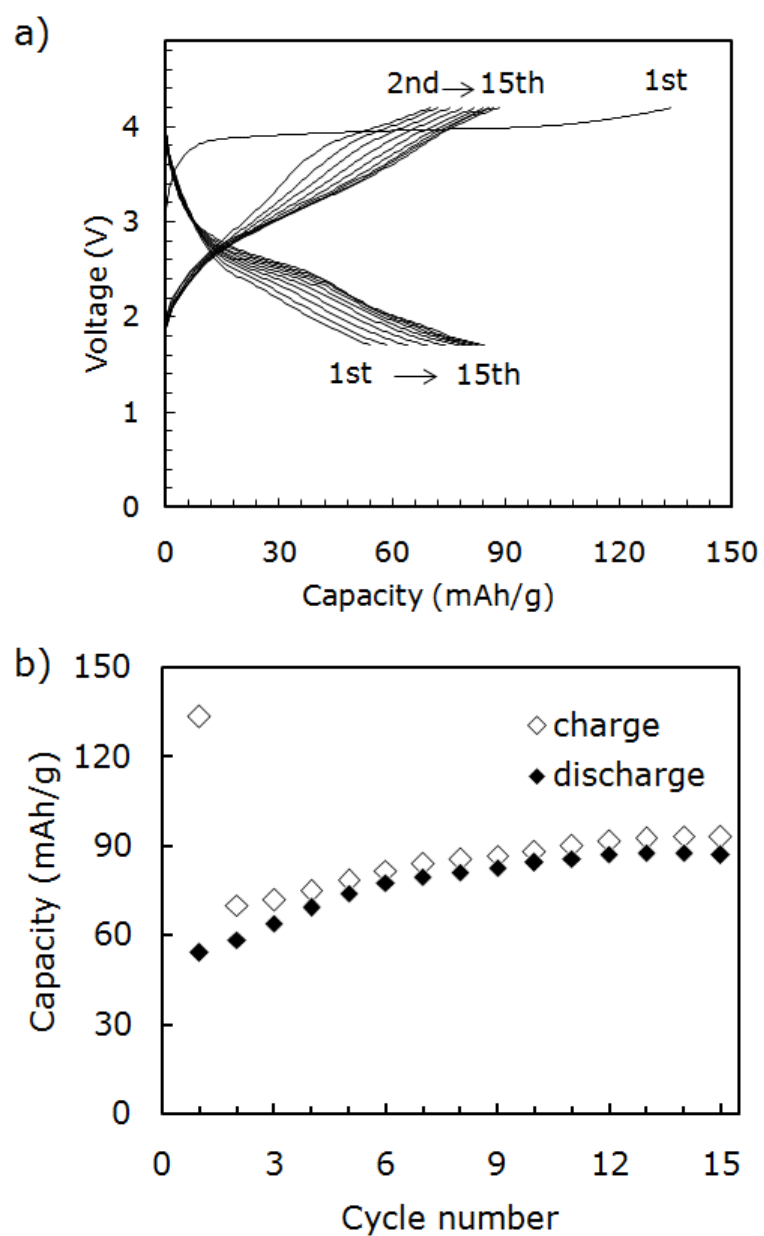
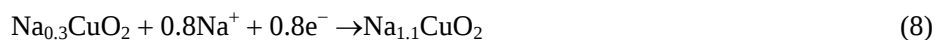
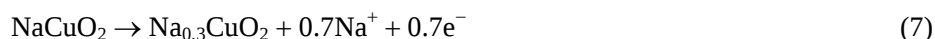


Fig. 3-1-7. (a) Charge-discharge curves and (b) cycle properties of a Na/NaCuO₂ cell at 1.7-4.2 V.

0.75 – 4.2 V における充電－放電特性

Fig. 3-1-8 (a)に、0.75 – 4.2 V の充放電電圧範囲において充電（Na イオン脱離）過程から開始した場合の Na/NaCuO₂ セルの充電－放電曲線を示す．初回充電において 170 mAh/g の充電容量が得られ、その後の放電曲線においては、2.5 V 付近に変曲点が見られ、1.7 V に電圧平坦部が現れた．初回充放電曲線を 0.75 – 3.0 V および 1.7 – 4.2 V における充放電曲線と重ねて示した図（Fig. 3-1-9）から明らかなように、0.75 – 4.2 V の充放電電圧範囲における初回放電曲線は、0.75 – 3.0 V および 1.7 – 4.2 V における初回放電曲線を足し合わせた挙動であると言える．放電容量は 185 mAh/g であり、1.7 – 4.2 V における放電容量 55 mAh/g と 0.75 – 3.0 V における放電容量 142 mAh/g の和とおおよそ一致している．2 サイクル目の充電過程においても、2.3 V と 4.0 V に電圧平坦部が観察され、0.75 – 3.0 V および 1.7 – 4.2 V における放電曲線の和として観察された．初回充電－放電容量より、NaCuO₂ からの Na イオン脱離・挿入量はそれぞれ 0.7, 0.8 mol と算出され、初回充電－放電過程における組成変化はそれぞれ式(7), (8)で表すことができ、Cu の価数変化は Cu⁴⁺–Cu³⁺–Cu²⁺間で起きていると考えられる．



充電－放電前後の NaCuO₂ 電極の ICP 分析から得られた 1 mol の Na_xCuO₂ 中の Na イオンの脱離・挿入量 (Δx, Table 3-1-2) は、いずれも 0.8 mol と決定され、組成変化から実際に NaCuO₂ 電極からの Na イオンの脱離・挿入が起きていることを確認した．

次に、サイクルに伴う容量変化を Fig. 3-1-8 (b)に示す．3 サイクル目までは充放電容量が徐々に増加し、4 サイクル目以降は若干の容量減少が見られたが、10 サイクル後には 190 mAh/g の放電容量が維持されることを確認した．充放電曲線の形状に着目すると、2 サイクル目には明確に観察された電圧平坦部が 10 サイクル目には消失している．この結果から、充放電に伴い NaCuO₂ が別の化合物に変化し、新たな化合物への Na イオン挿入・脱離が起きていることが示唆された．

0.75 – 4.2 V の広い電圧範囲で充放電することで、1 mol の NaCuO₂ あたり 2 mol の Na イオンの挿入・脱離が起こることを期待したが、結果としては、0.75 – 3.0 V および 1.7 – 4.2 V における容量の和として現れ、0.8 mol の Na イオン挿入・脱離量で可逆的な充放電を示すことがわかった．しかしながら、10 サイクル目にも 190 mAh/g の放電容量が維持されており、本節で検討した 3 種類の充放電電圧範囲の条件の中では最も優れた容量とサイクル性能を示した．

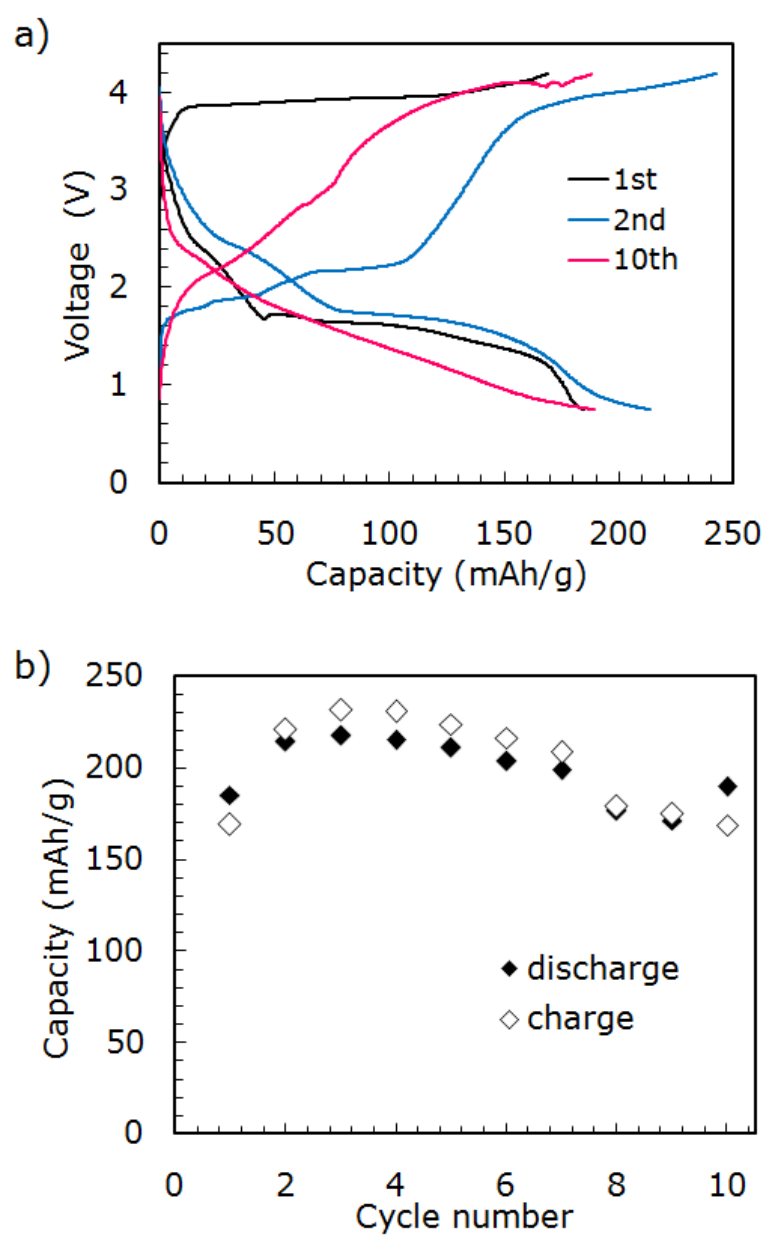


Fig. 3-1-8. (a) Charge-discharge curves and (b) cycle properties of a Na/NaCuO₂ cell at 0.75-4.2 V.

Table 3-1-2. Changes in sodium content, x , in Na_xCuO_2 after the first charge/discharge processes.

Voltage range	Valence change of Cu in Na_xCuO_2	Process	Δx in Na_xCuO_2	
			From capacities	From ICP analysis
0.75–3.0 V	$\text{Cu}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	after the first discharge	0.6	0.8
		after the subsequent charge	0.6	0.5
1.7–4.2 V	$\text{Cu}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{4+}$	after the first charge	0.6	0.6
		after the subsequent discharge	0.2	0.3
0.75–4.2 V	$\text{Cu}^{4+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{3+}$	after the first charge	0.7	0.8
		after the subsequent discharge	0.8	0.8

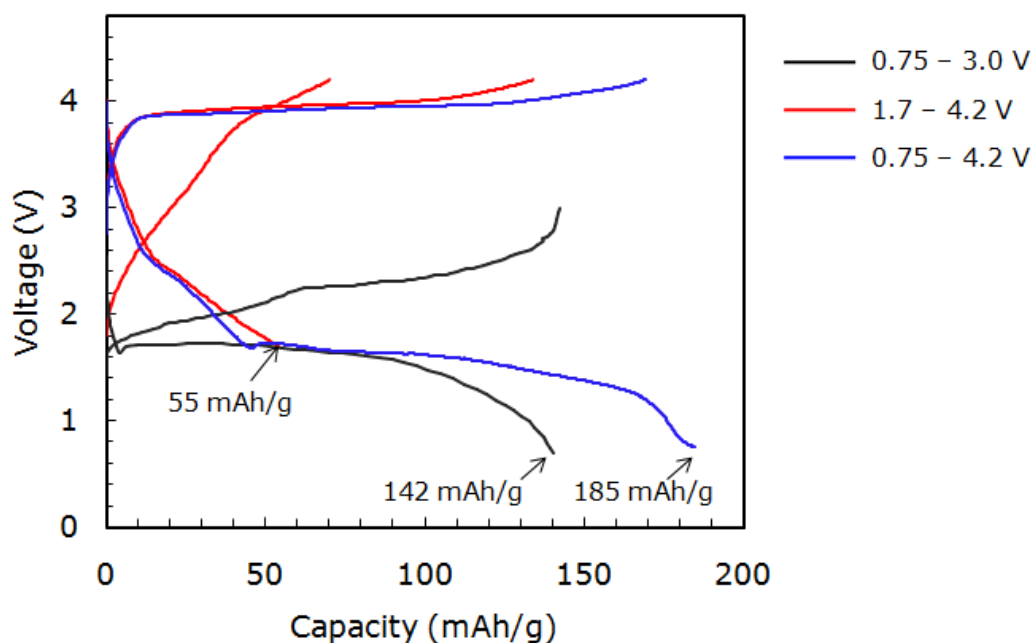


Fig. 3-1-9. First charge/discharge curves of a Na/NaCuO₂ cell at 0.75–3.0 V, 1.7–4.2 V and 0.75–4.2V.

3-1-4 結論

本節では、Cu の価数変化を利用することにより高い放電容量が得られる可能性のある NaCuO₂ 正極材料の充放電特性を明らかにすることを目的とし、Na/NaCuO₂ セルにおいて異なる 3 種類の電圧範囲での NaCuO₂ への Na イオンの挿入・脱離を試みた。充放電特性を評価した結果、NaCuO₂ は可逆的に Na イオンの挿入・脱離が可能な正極材料として作動することを明らかにした。Cu³⁺-Cu²⁺間での価数変化を予想し、0.75 – 3.0 V の範囲で放電から開始した場合、初回放電容量 140 mAh/g が得られ、放電後に Na_{1.6}CuO₂ の組成が得られることを確認した。しかし、2 サイクル目には容量が 65%に低下したことからサイクル性能は低いことがわかった。Cu⁴⁺-Cu³⁺間での価数変化を予想し、1.7 – 4.2 V の範囲で充電から開始した場合、初回充電で 140 mAh/g の容量が得られるがその後の放電で容量が大きく減少することがわかった。これに対し、Cu⁴⁺-Cu³⁺-Cu²⁺での価数変化を予想し、0.75 – 4.2 V の範囲で充電から開始した場合は、10 サイクル後も 190 mAh/g の可逆容量が得られることを見出した。しかしながら、充放電曲線の形状がサイクルに伴い大きく変化したことから、充放電に伴い NaCuO₂ が別の化合物に変化したことが示唆された。

以上の結果から、放電から開始した場合にサイクル性能が低く、NaCuO₂ への Na イオン挿入により NaCuO₂ の結晶構造が大きく変化した、あるいは、別の化合物へ分解したことが示唆される。また、0.75 – 4.2 V の範囲では充放電曲線の形状がサイクルに伴い変化したことから、充放電に伴う反応生成物を分析する必要がある。次節 3-2 では、充放電後の NaCuO₂ 電極の充放電生成物および反応機構について詳細に述べる。

参考文献

- [1] N. Yabuuchi, H. Yoshida, S. Komaba, *Electrochem.*, 80 (10), 2012, 716.
- [2] 高橋祐典, 木藪敏康, 岡田重男, 山木準一, 中根堅次, 第 54 回電池討論会要旨集, 2004, 3B23.
- [3] S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata, N. Yabuuchi, *Electrochem. Commun.* 2010, 12, 355.
- [4] X. Xia, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 159, 2012, A647.
- [5] P. Vassilaras, X. Ma, X. Li, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, 160, 2013, A207.
- [6] X. Ma, H. Chen, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, 158, 2011, A1307.
- [7] N. Yabuuchi, J. Iwatate, M. Kajiyama, Y. Yamamoto, S. Hitomi, R. Okuyama, S. Komaba, Meeting Abstracts of 220th ECS Meeting, Abst. #649 (2011. October).
- [8] P. Vassilaras, A.J. Toumar, G. Ceder, *Electrochem. Commun.*, 38, 2014, 79.
- [9] Y. Arachi, T. Setsu, T. Ide, K. Hinoshita, Y. Nakata, *Solid State Ionics*, 225, 2012, 611.
- [10] E.A. Reakelboom, A.L. Hector, M.T. Weller, J.R. Owen, *J. Power Sources*, 97–98, 2011, 465.
- [11] Y. Arachi, Y. Nakata, K. Hinoshita, T. Setsu, *J. Power Sources*, 196, 2011, 6939.

- [12] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki, Solid State Ionics, 1998, 106, 45.
- [13] F. Sapina, J. Rodriguez-Carvajal, M.J. Sanchis, R. Ibanez, A. Beltran, D. Beltran, Solid State Commun., 74, 1990, 779.
- [14] K. Imai, M. Koike, H. Takei, H. Sawa, D. Shiomi, K. Nozawa, M. Kinoshita, J. Phys. Soc. Japan, 61, 1992, 1819.

Appendix

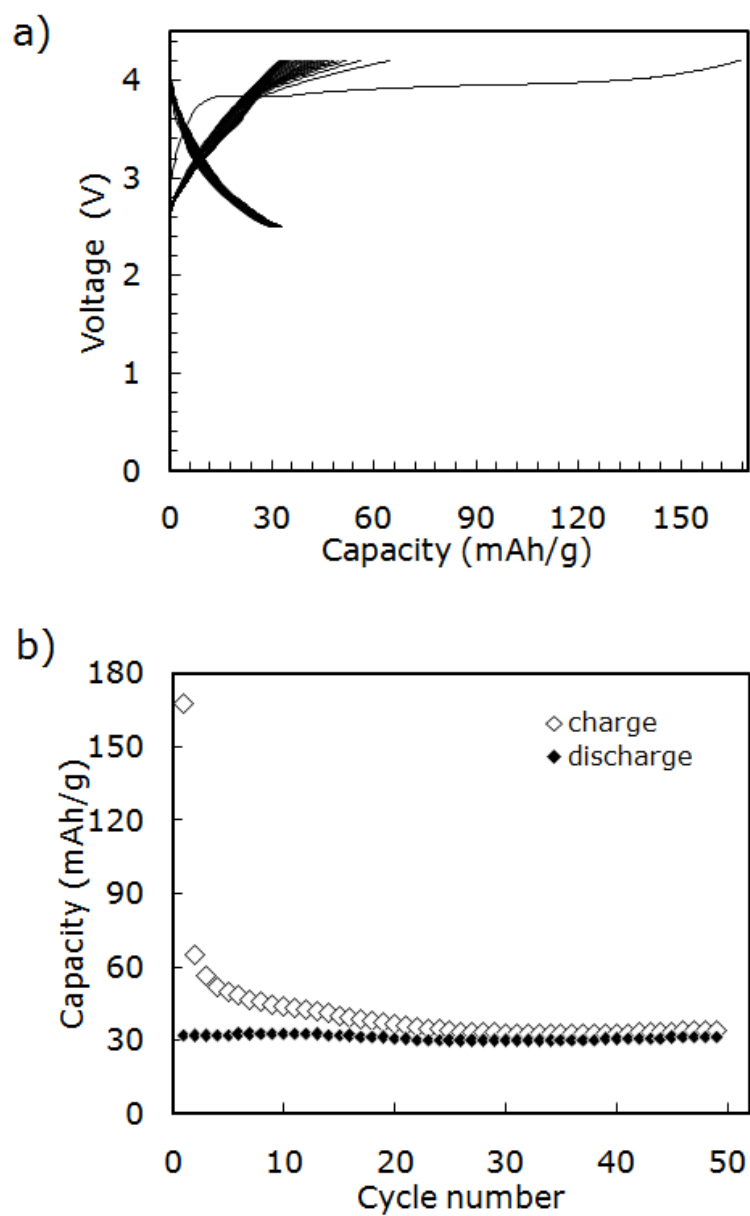


Fig. (a) Charge-discharge curves and (b) cycle properties of a Na/NaCuO₂ cell at 2.5-4.2 V.

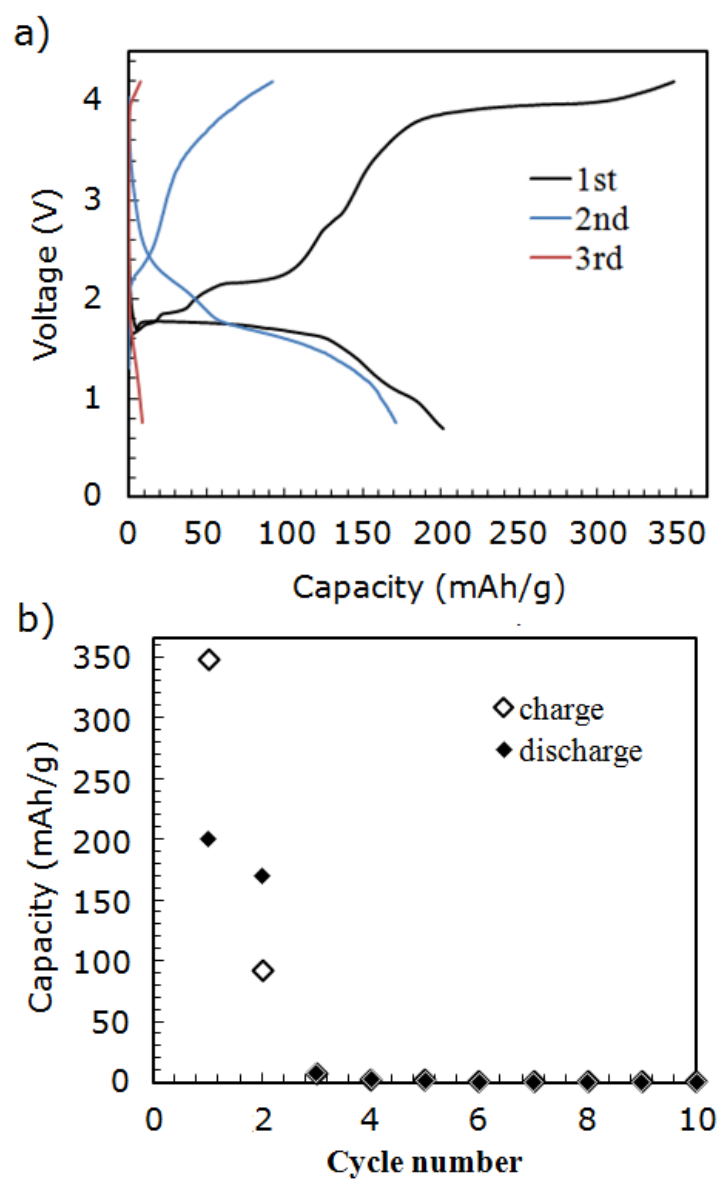


Fig. (a) Discharge-charge curves and (b) cycle properties of a Na/NaCuO₂ cell at 0.75-4.2 V.

3-2 NaCuO₂ 正極材料の充放電生成物の評価および反応機構

要約

Na イオン電池用の正極材料である NaCuO₂ の充放電生成物について、初回放電後の NaCuO₂ 電極の結晶構造分析から、放電後には不活性な CuO および Cu₂O が生成することを確認した。また、エネルギー分散型 X 線分光分析から、電極表面にナトリウム酸化物が膜状に析出していることを見出し、この膜状のナトリウム酸化物が Na イオンの挿入・脱離を阻害することが、サイクル性能が低い原因であることが示唆された。一方、1.7 – 4.2 V の充放電電圧範囲で Na イオン脱離（充電）から開始した場合、サイクルに伴い徐々に CuO へ不可逆的に変化するのに対し、0.75 – 4.2 V の範囲では 2 サイクル後に NaCuO が新たに生成し、NaCuO と CuO の間で可逆的な反応が進行することが明らかになった。Cu⁴⁺および Cu³⁺の化合物（CuO₂ および NaCuO₂）は不安定であり、Cu¹⁺および Cu²⁺を含有する化合物間 NaCuO/CuO での酸化還元反応が安定であることを見出した。

3-2-1 緒言

Na イオン電池は、資源リスクの低いポストリチウムイオン電池として期待されており、NaFeO₂ [1,2], NaCrO₂ [3], NaCoO₂ [4], NaNiO₂ [5], NaMnO₂ [6]などの NaMO₂ 型（M は遷移金属）の酸化物材料は、Na イオンの挿入・脱離に有利な層状構造を有する正極材料として多くの材料が検討されている。前節 3-1 では、Na イオン電池用正極材料としてこれまで検討がなされていなかった Cu 系酸化物正極材料 NaCuO₂ に着目し、Na/NaCuO₂ セルの充放電特性を評価し、NaCuO₂ は充放電が可能な正極材料であることを明らかにした。しかしながら、サイクルに伴う充放電容量の減少や、充放電曲線の形状の変化から、充放電に伴い初回充放電時またはその後も継続的に構造変化が起こることが示唆された。また、充電生成物が分解することにより、O₂ ガスが発生することも示唆された。

本研究では、NaCuO₂ の電極反応の機構を明らかにし、NaCuO₂ と同様の層状構造を有する LIB 用 LiCuO₂ 正極材料の反応機構と比較し、Cu 系正極材料の電極材料としての可能性を明らかにすることを目的とした。3 種類の充放電電圧範囲（Cu³⁺–Cu²⁺間での価数変化に対応する 0.75 – 3.0 V , Cu⁴⁺–Cu³⁺間での価数変化に対応する 1.7 – 4.2 V, Cu⁴⁺–Cu³⁺–Cu²⁺での価数変化に対応する 0.75 – 4.2 V）における NaCuO₂ の充放電生成物を同定するために、種々の充放電電圧における NaCuO₂ 電極の結晶構造を解析した。

3-2-2 実験方法

I. NaCuO₂ の合成および同定

NaCuO₂ は、前節 3-1 で述べたものと同じ方法で合成した。合成した試料は、粉末 X 線回折（XRD）測定により、同定を行った。XRD 測定装置は、X-RAY DIFFRACTOMETER

RINT2000（リガク製）を用いた。XRD 測定は、スキャン速度は 2 deg/min, スキャン幅 0.02 deg とし, CuK α 線を用いて行いて大気雰囲気下で測定した。粉末の表面形状の観察には走査型電子顕微鏡（SEM）SU1510（日立ハイテクノロジーズ製）を用い, 加速電圧 15.0 kV で分析した。

II. 電気化学測定

NaCuO₂を用いたナトリウム電池の充放電特性は、前節 3-1 で述べたものと同様の 2032 型コインセル（宝泉製）で評価した。コインセルの構成および各電極の作製方法は前節 3-1 で述べたものと同様である。NaCuO₂を作用極とし, 添加する導電材には acetylene black (AB)（電気化学工業製）と Ketjen Black EC600JD (KB)（ライオン製）, 結着材には polyvinylidene difluoride (PVdF)（ダイキン工業製）を用い, NaCuO₂:AB:KB:PVdF = 75:13.5:1.5:10 の重量比とした。対極には, 金属 Na（関東化学製, 純度>99%）, 電解液には 1 M NaClO₄/propylene carbonate (PC)（富山薬品工業製）を用いた。NaCuO₂電極は乾燥雰囲気下（露点<-50°C）で作製し, コインセルは Ar 雰囲気グローブボックス内（O₂濃度<0.1 ppm, 露点<-75°C）で作製した。

作製したコイン電池の充放電試験には, 電池充放電装置 HJ-SD8（北斗電工製）を用い, 電流密度 0.03 mA/cm² (5.0 mA/g)で, 25°C の恒温槽中で評価した。充放電電圧範囲は, 前節 3-1 で述べたものと同様の 3 種類の電圧範囲（Table 3-2-1）とした。

Table 3-2-1. Charge/discharge voltage ranges in this study.

Expected reaction	Step	Voltage range
$\text{NaCuO}_2 + x\text{Na}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Na}_{1+x}\text{CuO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)	discharge $\rightarrow$ charge	0.75 – 3.0 V
$\text{NaCuO}_2 \leftrightarrow \text{Na}_{1-x}\text{CuO}_2 + x\text{Na}^+ + xe^-$ ($0 \leq x \leq 1$)	charge $\rightarrow$ discharge	1.7 – 4.2 V
$\text{NaCuO}_2 \rightarrow \text{Na}_{1-x}\text{CuO}_2 + x\text{Na}^+ + xe^-$ ($0 \leq x \leq 1$)	charge $\rightarrow$ discharge	0.75 – 4.2 V
$\text{Na}_{1-x}\text{CuO}_2 + y\text{Na}^+ + ye^- \leftrightarrow \text{Na}_{1-x+y}\text{CuO}_2$ ($0 \leq y \leq 2$)		

III. 充放電前後の NaCuO₂ 電極の分析

電極中の NaCuO₂ の結晶構造は, 粉末 XRD 測定装置 X-RAY DIFFRACTOMETER RINT2000（リガク製）により解析した。スキャン速度は 2 deg/min, スキャン幅 0.02 deg とし, 大気雰囲気下で測定した。NaCuO₂ 電極の表面および断面の元素マッピングには, SEM -エネルギー分散型 X 線分光分析（SEM-EDS）を用いた。SEM には ULTRA55（カー

ルツァイス製), EDS には QUANTAX400 (ブルカー製) を用い, 加速電圧 3.0 kV で分析を行った. X 線光電子分光 (XPS) 分析には, XPS-5700 system (PHI 製) で 1486.6 eV の AlK α を用い, NaCuO₂ 電極の表面および断面の Na1s, Cu2p, O1s 結合エネルギーを得た. 断面方向のプロファイルは, Ar⁺ を用いて 2.7 nm/min の速度でスパッタリングすることにより清浄な断面を作製し, 加速電圧 3.0 kV で測定した.

充放電試験後の分析に用いた NaCuO₂ 電極は, グローブボックス内で NaCuO₂ 電極をコインセルから取り出し, DMC 溶媒で洗浄し電解液を除去した後, 電極を一晩乾燥したものを用いた.

IV. 充電後のコインセル内の生成ガスの分析

Ar 雰囲気内のグローブボックス内で充電後のコインセルをガスサンプリングバッグに封入し, サンプリングバッグ中の雰囲気を抜き取り真空パック状態にした. その後, サンプリングバッグごとコインセルをペンチで二つ折りにし, セルの内部ガスをバッグ内に放出した. ガスタイトシリンジでバッグ内のガスを採取し, ガスクロマトグラフ (GC) 分析計に注入し分析した. GC は GC7890A (アジレント・テクノロジー製) を用い, カラムには HP PLOT Q ($L = 30$ m, $\phi = 0.53$ mm, $d = 40$ μ m) および CP-Molesieve5A ($L = 25$ m, $\phi = 0.53$ mm, $d = 50$ μ m) を用いた.

3-2-3 結果および考察

I. NaCuO₂ の同定および SEM 観察

NaCuO₂ 粉末の XRD パターンおよび SEM 像は、前節 3-1 で述べたとおりであり、層状構造を有するコメ粒状の粒子が得られた。

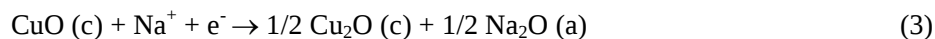
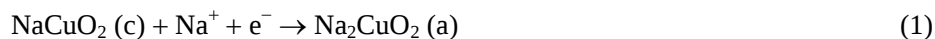
II. Na/NaCuO₂ セルの充放電反応に伴う生成物

0.75 – 3.0 V における放電 – 充電生成物の分析

Fig. 3-2-1 (a)に、0.75 – 3.0 V の充放電電圧範囲における Na/NaCuO₂ セルの初回および 2 サイクル目の放電 – 充電曲線を示す。初回放電容量は 140 mAh/g であり、平均放電電圧は 1.7 V であった。2 回目の放電容量は 90 mA/g にまで大きく減少し、前節 3-1 で述べたように、2 サイクル目以降も大きな容量減少が見られた。サイクルに伴う容量減少の要因を調べるために、放電 – 充電後の NaCuO₂ 電極の結晶構造解析により充放電に伴う反応生成物を分析した。

Fig. 3-2-1 (b)に、Fig. 3-2-1 (a)に示した初回放電後(i)および充電後(ii)における NaCuO₂ 電極の XRD パターンを示す。開回路電圧 (OCV; 2.7 V)から 0.75 V へ放電すると、NaCuO₂ 相のパターンがほぼ消失し、CuO および Cu₂O に帰属される新たな結晶相が現れた[図中(i)]。しかしながら、放電生成物と考えられる Na_{1+x}CuO₂ 相のパターンは観察されなかった。また、その後の充電後[図中(ii)]も XRD パターンに変化が見られなかった。この結果から、次のような反応機構が考えられる。

Na/NaCuO₂ セルの放電 (NaCuO₂ への Na イオン挿入) により式(1)に従ってアモルファス相の Na₂CuO₂ (厳密な組成は Na_{1.6}CuO₂ であるが、ここでは Na₂CuO₂ と記載する) が生成し、その後、アモルファス状態を維持したまま充放電が進行する。一方で、放電生成物である Na₂CuO₂ が不安定であると仮定すると、Na₂CuO₂ は式(2)で示されるように安定な Na₂O と CuO へ分解すると考えられる。新たに生成した CuO に Na イオンが挿入されることで、式(3)で示されるように Cu₂O と Na₂O が生成すると考えられる。



式(1)-(3)において、a はアモルファス、c は結晶質の状態の化合物であることを示す。このような副反応が進行する場合、サイクル性能が低い要因として Na₂CuO₂ が不安定であることが考えられる。しかしながら、式(2)により生成したと考えられる CuO は、初回放電後

の NaCuO_2 電極の XRD 分析で確認されたが、 Na_2O は検出されなかったことから、アモルファス相として電極中に存在している可能性がある。そこで、初回放電後の NaCuO_2 電極の SEM-EDS 分析により電極の観察を行った。EDS 分析については電極の主成分である Na, Cu, O, C についてのマッピングを得た。Fig. 3-2-2 (i) および Fig. 3-2-3 (ii) に 初回放電後の NaCuO_2 電極の表面および断面の SEM 像および EDS 元素マッピング像を示す。比較のために、放電前の電極の表面像 [Fig. 3-2-2 (i)] および断面像 [Fig. 3-2-3 (i)] も合わせて示す。放電後の表面の SEM-EDS 像 (Fig. 3-2-2-ii) より、放電後には数 μm のブロック状の生成物が確認され、EDS マッピングから、ブロック状の生成物の部分には Cu はほとんど存在しておらず、Na と O がメインであることがわかった。また、断面の SEM-EDS 像 (Fig. 3-2-3-ii) からは、主に Na と O から成る 1 μm 程度の膜状の相が表面に生成していることが確認された。この結果より、初回放電により NaCuO_2 電極の表面に電極反応に不活性な膜状のナトリウム酸化物が生成することがサイクル性能の低下の要因の 1 つであると考えられる。また、放電による NaCuO_2 の膨張や、式(2), (3)で示したような分解反応に伴う電極の体積変化も、サイクル性能の低下の要因であると推測される。

次に、電極表面の Na の状態の変化を調べるために、放電前および放電後の電極の XPS 分析を行い、 Na1s スペクトルを得た。その結果を、Fig. 3-2-4 に示す。放電前 [図中(i)] は 1072.0 eV に吸収ピークを有しており、放電後 [図中(ii)] の吸収ピークは 1072.3 eV にシフトした。 Na_2O の Na1s スペクトルのピークは 1072.2 eV であることから [7]、EDS マッピングで確認された放電生成物のナトリウム酸化物は、 Na_2O であることが示唆された。Fig. 3-2-5 に、初回放電後の NaCuO_2 電極の Na1s , Cu2p , O1s シグナルについての深さ方向のプロファイルを示す。電極の表面は Na1s および O1s シグナルが支配的であり、 Cu2p シグナルはほとんど検出されなかったことから、 Na_2O が表面に生成していることが確認された。

以上の分析結果から、 NaCuO_2 への Na イオンの挿入により生成すると予想された Na_2CuO_2 は安定に存在することが困難であり、 Na_2O , CuO , Cu_2O へ分解し、電極表面に析出した Na_2O が電極反応を阻害することが示唆された。予想された電極反応における Cu の価数変化は Cu^{3+} – Cu^{2+} 間であるが [5-1 節 式(1)], 実際には放電生成物の $\text{Na}_2\text{Cu}^{2+}\text{O}_2$ は不安定であり、サイクルに伴い安定な Cu^{2+}O へ分解することが明らかになった。

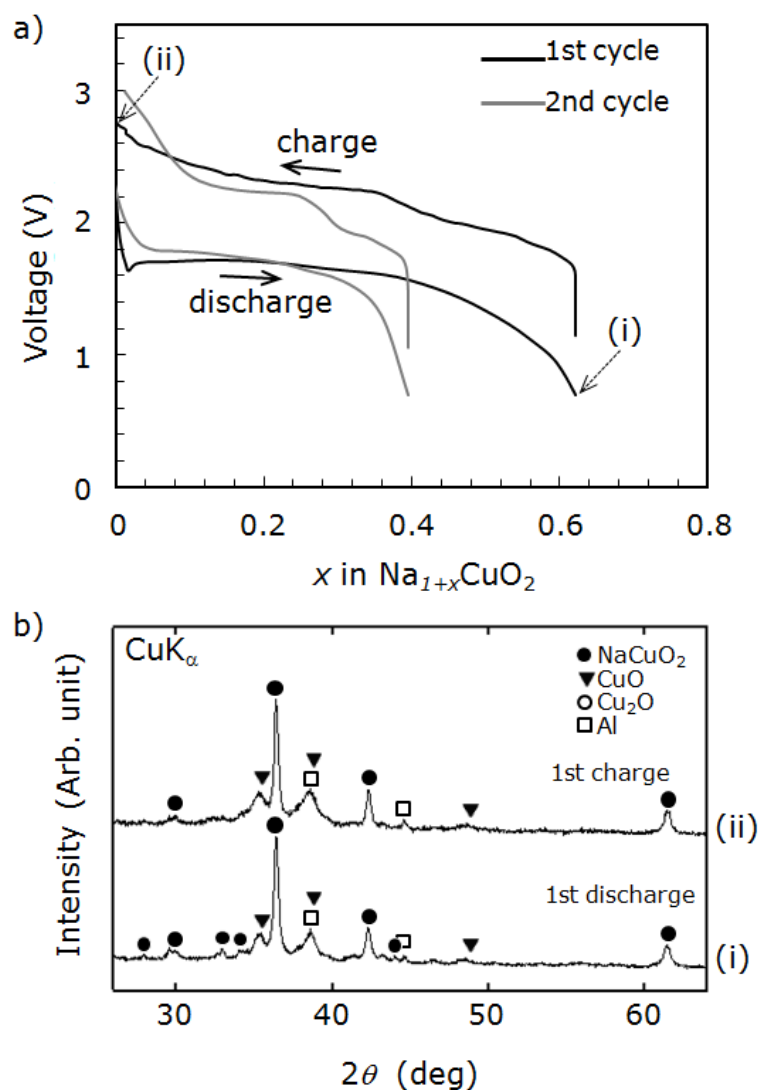


Fig. 3-2-1. (a) First and second discharge–charge curves of a Na/NaCuO₂ cell at 0.75–3.0 V. (b) XRD patterns of the Na_{1+x}CuO₂-containing electrodes (i) after the first discharge and (ii) the subsequent first charge processes.

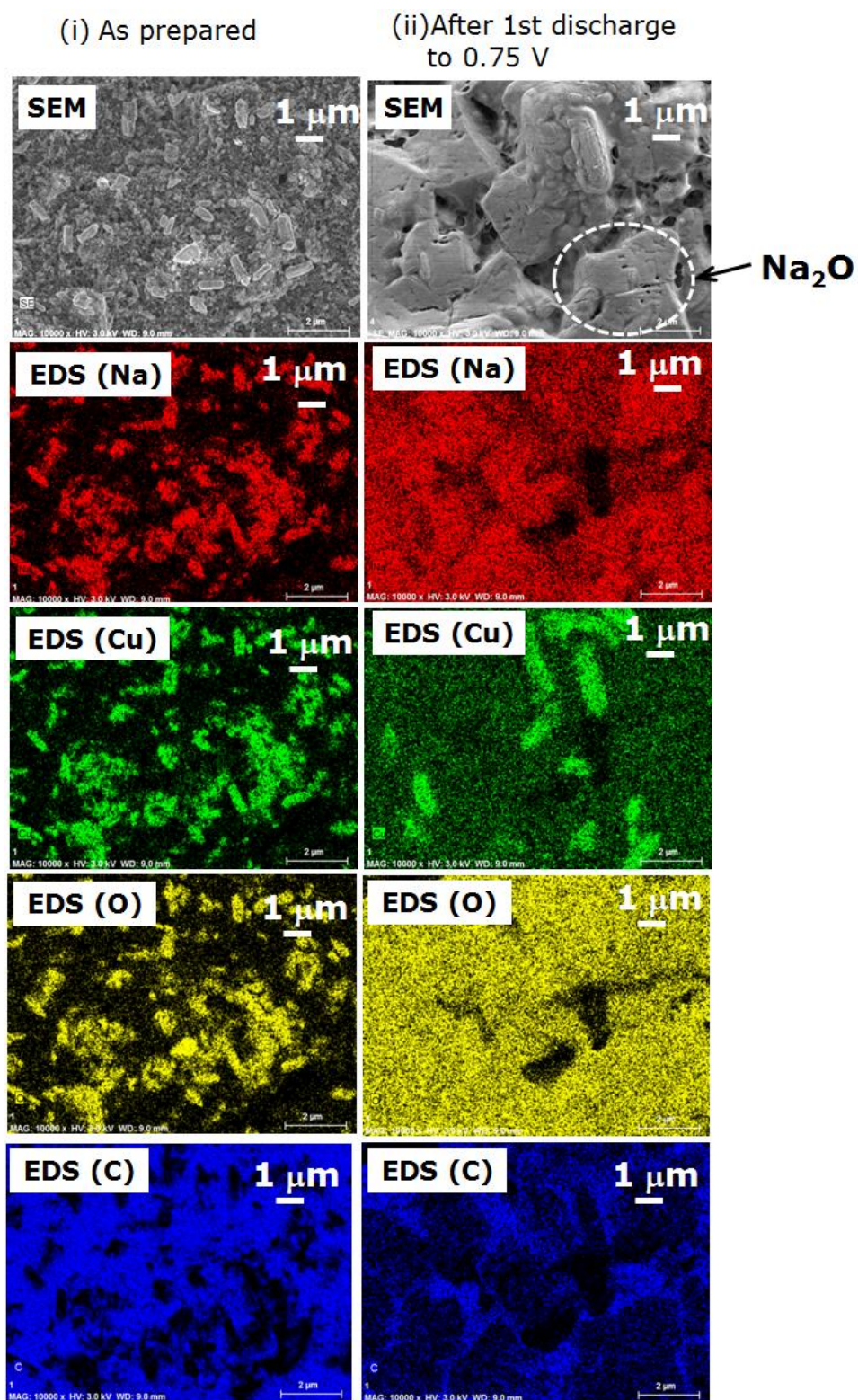


Fig. 3-2-2. SEM images and EDS elemental mapping images of surface of NaCuO_2 electrode (i) before and (ii) after first discharge.

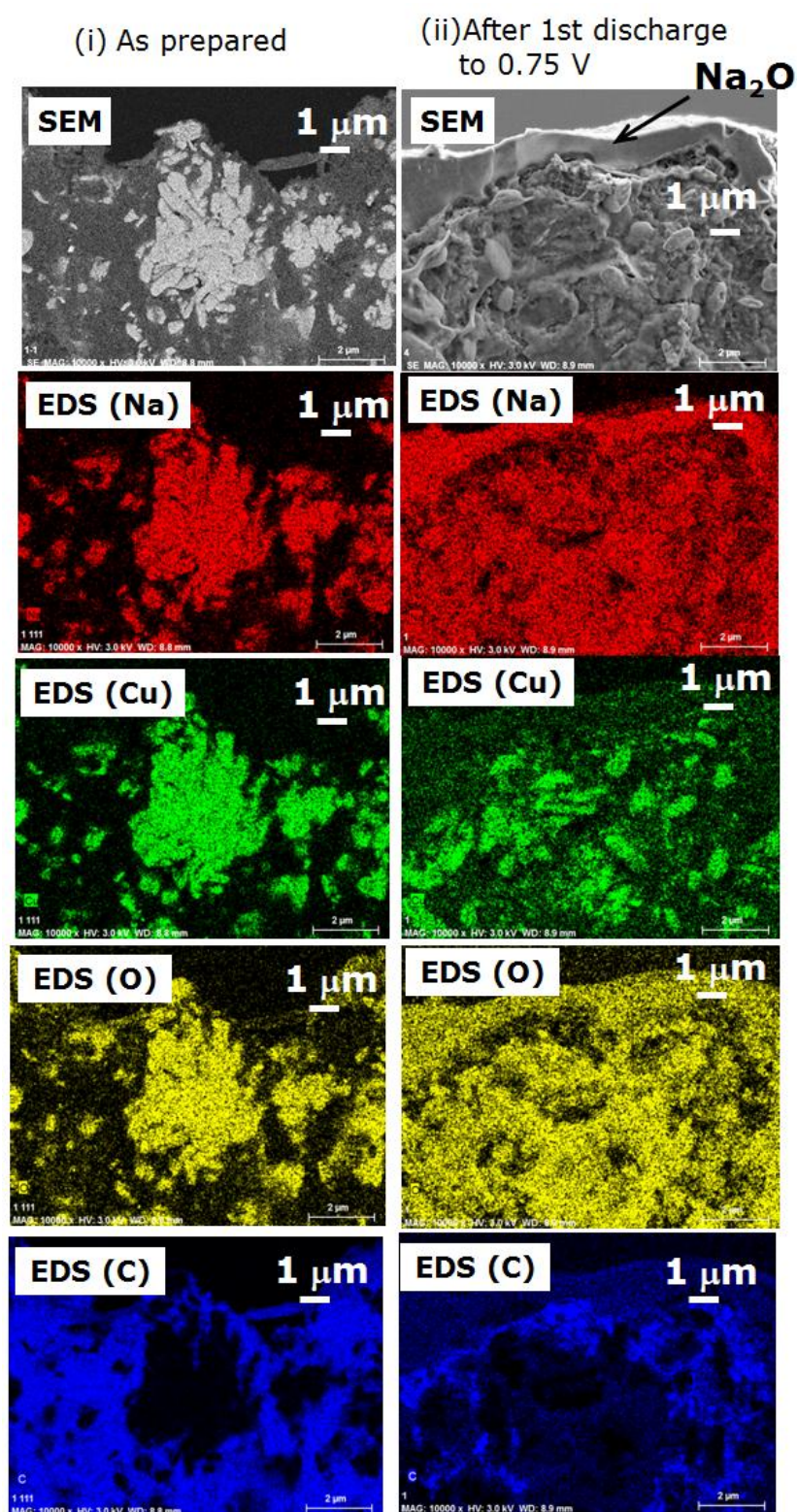


Fig. 3-2-3. SEM images and EDS elemental mapping images of cross section of NaCuO₂ electrode (i) before and (ii) after first discharge. The section of the sample was prepared by cutting the electrode with a cutter knife.

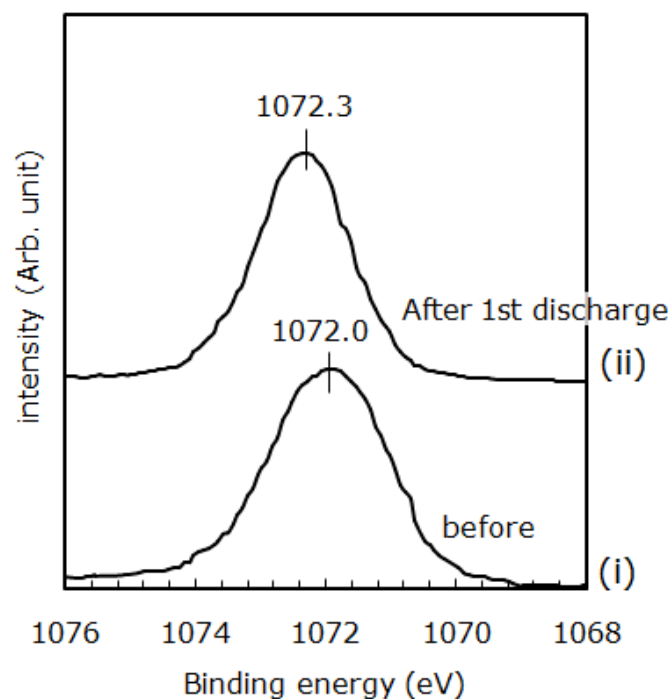


Fig. 3-2-4. XPS spectra of Na1s for the NaCuO₂ electrodes (i) before and (ii) after the first discharge to 0.75 V.

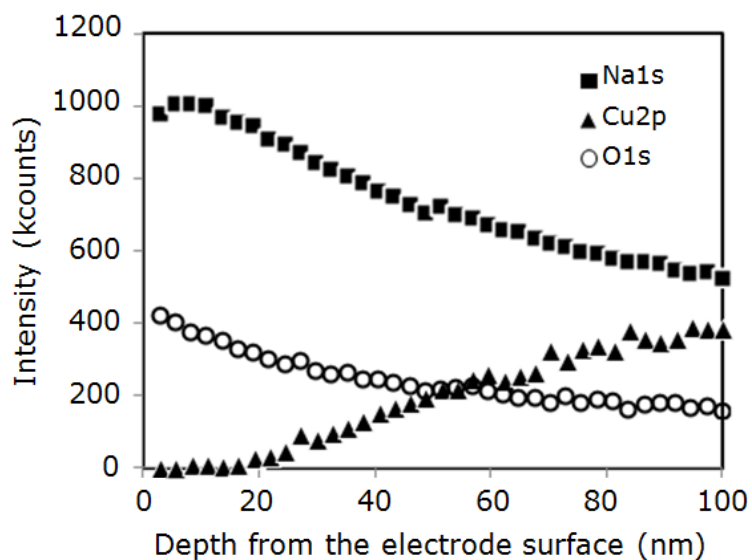


Fig. 3-2-5. Depth profiles of the intensity of binding energy for Na1s, Cu2p, and O1s of NaCuO₂ electrodes after the first discharge to 0.75 V. The depth was calculated from the sputtering rate of 2.7 nm/min.

1.7 – 4.2 V における充電－放電生成物の分析

Fig. 3-2-6 (a)に、1.7 – 4.2 V の充放電電圧範囲における Na/NaCuO₂ セルの初回および 2 サイクル目の充電－放電曲線を示す。初回充電容量は 134 mAh/g であり、平均充電電圧は 4.0 V であった。その後の放電容量は 55 mA/g にまで大きく減少し、前節 3-1 で述べたように、2 サイクル目以降は充放電曲線の形状が大きく変化した。サイクルに伴う充放電挙動の変化の要因を調べるために、充電－放電後の NaCuO₂ 電極の XRD 分析による結晶構造解析を行い、充放電に伴う反応生成物を分析した。

Fig. 3-2-6 (b)に、Fig. 3-2-6 (a)に示した初回充電後(i)－放電後(ii)，2 サイクル目の充電後(iii)，および、参考として 10 サイクル目の充電後(iv)－放電後(vi)の状態における NaCuO₂ 電極の XRD パターンを示す。OCV から 4.2 V へ充電[図中(i)]すると、NaCuO₂ 相のピークに加えて CuO 相のピークが新たに現れた。Reakelboom や Arachi らは、Li/LiCuO₂ セルにおいて初回充電後に CuO が生成することを報告しており[8,9]、充電により LiCuO₂ からの Li イオンが脱離して生成する CuO₂ が不安定なために CuO を生成するとしている。これを参考にすると Na/NaCuO₂ セルの充電による CuO 生成過程は式(4)および(5)で示され、充電後に CuO₂ 相が確認されなかったのは、式(5)により CuO へ分解したためであると考えられる。Cu³⁺-Cu⁴⁺間の価数変化を予想し、初回充電前後の電極の Cu2p XPS 分析を試みたが、価数変化に伴う明確な結合エネルギーの変化は検出されなかった。



式(4), (5)において、a はアモルファス、c は結晶質、g はガス状の化合物であることを示す。実際、充電後の電極内に O₂ ガスの発生が 3-2-2 項・IV に示した GC による分析によって確認されたが、電解液である NaClO₄/PC (PC = C₄H₆O₃) にも O 源が含まれているため、本実験条件下で発生した O₂ の由来が CuO₂ の分解であることは特定できなかった。その後の放電後には、NaCuO₂ 相がほぼ消失し、CuO 相のピーク強度が増加するとともに、新たに Cu₂O 相が出現した(ii)。Arachi らによると、Li/LiCuO₂ セルにおける初回充電により生成した CuO は、その後の放電過程で Li イオンと反応し、LiCuO と Cu を生成する[9]。この報告を参考にすると、Na/NaCuO₂ セルにおける初回充電により生成した CuO も同様に Na イオンと反応して Na_xCuO と Cu を生成すると推測されるが、Na_xCuO 相は確認されなかった。放電容量が低い (x = 0.2) であることが理由の 1 つとして考えられる。2 回目の充電後には NaCuO₂ 相が再度出現したことから(iii)、充電により式(4)および式(5)の逆反応が進行したと考えられる。2 サイクル目以降は充放電サイクルに伴い NaCuO₂ 相が徐々に消失し、10 サイクル目の充電後(iv)および放電後(v)ともに CuO が主相として観察された。

以上の分析結果から、 NaCuO_2 と CuO 間の相変化は充放電の初期は可逆的であるが、サイクルに伴い徐々に CuO 相へシフトすることがわかった。予想された電極反応における Cu の価数変化は Cu^{3+} – Cu^{4+} 間であるが[5-1 節 式(2)], 実際には充電生成物の Cu^{4+}O_2 は不安定であり、サイクルに伴い安定な Cu^{2+}O へ分解することが明らかになった。

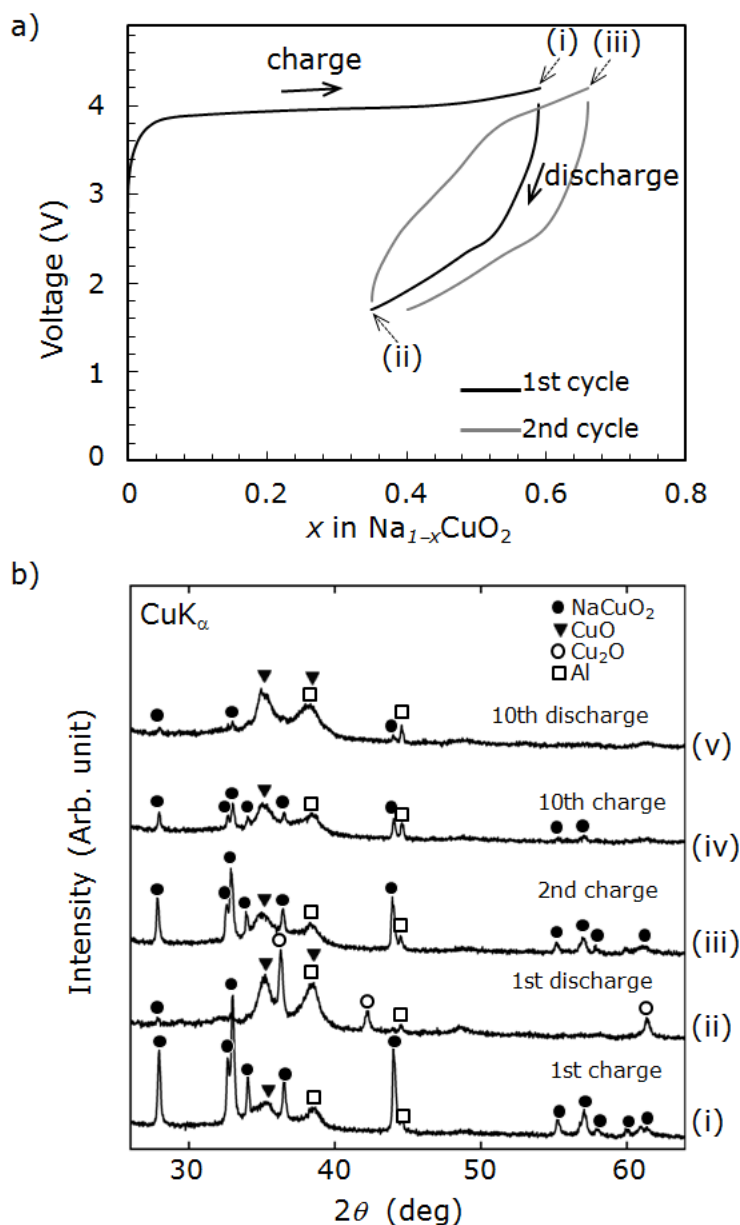


Fig. 3-2-6. (a) First and second charge–discharge curves of a Na/NaCuO₂ cell at 1.7–4.2 V. (b) XRD patterns of the Na_{1-x}CuO₂-containing electrodes after (i) the first charge - (ii) discharge and (iii) the second charge together with the pattern (vi) after the tenth charge - (v) discharge processes.

0.75 – 4.2 V における充電－放電生成物の分析

Fig. 3-2-7 (a)に、0.75 – 4.2 V の充放電電圧範囲における Na/NaCuO₂ セルの初回、2 サイクル目、および 10 サイクル目の充電－放電曲線を示す。前節 3-1 で述べたように、10 サイクル後も約 190 mAh/g の可逆容量が得られた。一方、充放電曲線の形状に着目すると、2 サイクル目には明確に観察された電圧平坦部が 10 サイクル目には消失している。この結果から、充放電に伴い生成した新たな化合物への Na イオン挿入・脱離が起こっていることが示唆された。

Fig. 3-2-7 (b)に、Fig. 3-2-7(a)に示した初回充電後(i)－放電後(ii)，2 サイクル目の充電後(iii)－放電後(iv)，および、10 サイクル目の充電(v)－放電後(vi)の NaCuO₂ 電極の XRD パターンを示す。初回充放電後[図中(ii)]には、CuO 相が主相として存在し、その後の 2 サイクル目の充電後[図中(iii)]には NaCuO₂ 相が再度生成した。CuO の生成は、放電過程での Na イオン挿入により生成した放電生成物が不安定で分解したことにより生成したと考えられる。NaCuO₂ が再生成する電圧を調べるために、2 サイクル目の充電過程における構造変化を詳細に調べた。横軸に容量を積算して示した充放電曲線[Fig. 3-2-8 (a)]において、(i)から(iv)で示した各電圧における NaCuO₂ 電極の XRD パターンを Fig. 3-2-8 (b)に示す。0.7 V の CuO 相の状態[図中(i)]から充電すると、2.3 V でわずかに NaCuO₂ 相が見られ[図中(ii)]、3.6 V まで充電することで NaCuO₂ のピークが明確に再出現[図中(iii)]することがわかった。2 サイクル目の放電後[Fig. 3-2-7 (iv)]には、新たに NaCuO 相が生成した。初回と 2 サイクル目の放電曲線に着目すると、初回放電では明確ではなかった変曲点が 2 サイクル目には 2.5 V 付近に観察されたことから、初回と 2 回目で異なる放電反応が起こっているために、2 サイクル目には初回と異なる放電生成物 (NaCuO) が得られたと考えられる。3 サイクル目以降は、式(6)で示すように NaCuO 相と CuO 相間での可逆的な構造変化が観察され、10 サイクル放電後[図中(vi)]も NaCuO が主相として確認された。式(6)中の c は結晶状態の化合物であることを示す。



以上の分析結果から、0.75-4.2 V の電圧範囲で作動させると、NaCuO₂ は 2 サイクル目の充放電後に NaCuO に変化し、その後、平均電圧 2.5 V で NaCuO と CuO 間で可逆的な Na イオン脱離・挿入反応が進行するために良好な容量維持率を示すことがわかった。予想された電極反応における Cu の価数変化は Cu⁴⁺–Cu³⁺–Cu²⁺間であるが[5-1 節 式(3)]、実際には安定な NaCu¹⁺O が生成し、NaCu¹⁺O–Cu²⁺O 間で酸化還元反応[式(6)]が安定に繰り返されることが明らかになった。

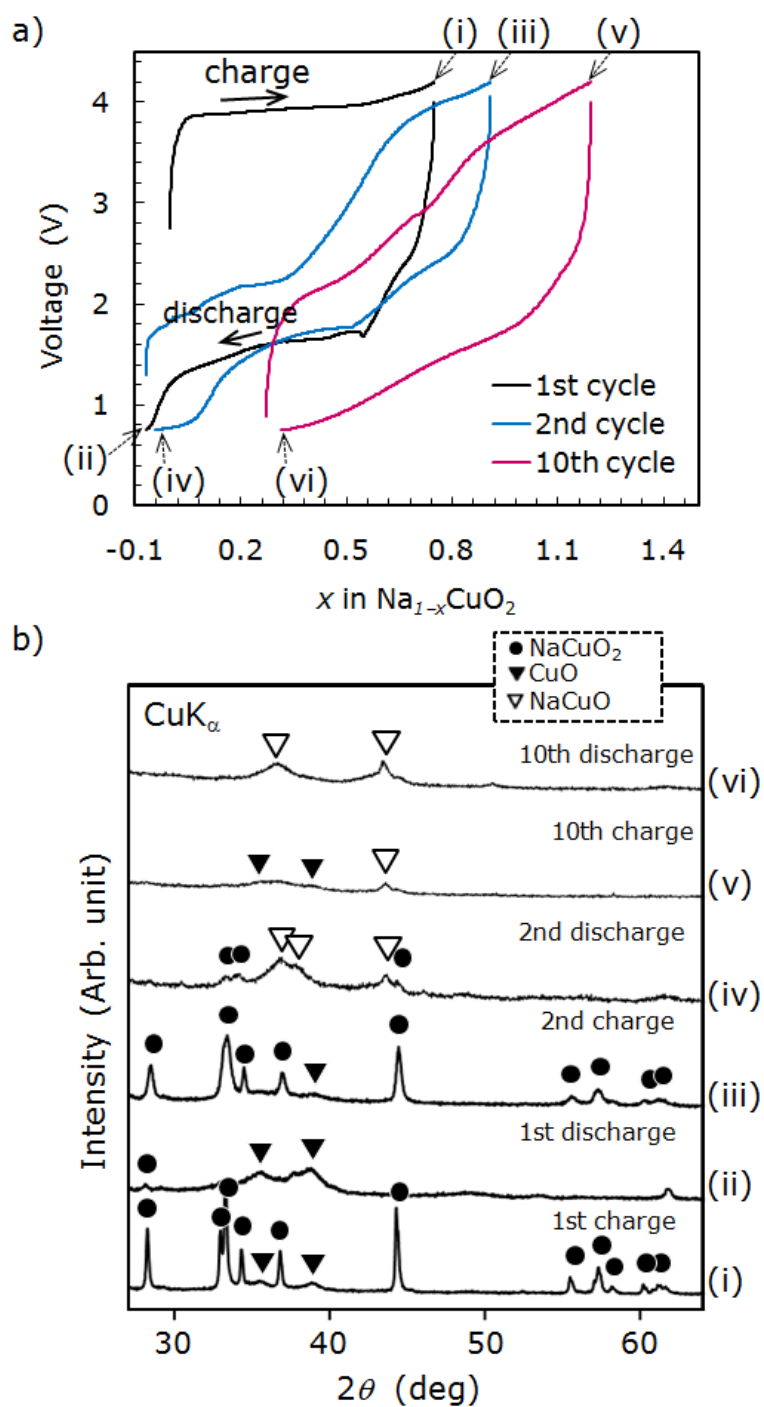


Fig. 3-2-7. (a) First, second and tenth charge-discharge curves of a Na/NaCuO₂ cell at 0.75–4.2 V. (b) XRD patterns of the Na_{1-x}CuO₂-containing electrodes (i) after the first charge- (ii) discharge, (iii) the second charge - (iv) discharge and (v) the tenth charge - (vi) discharge processes.

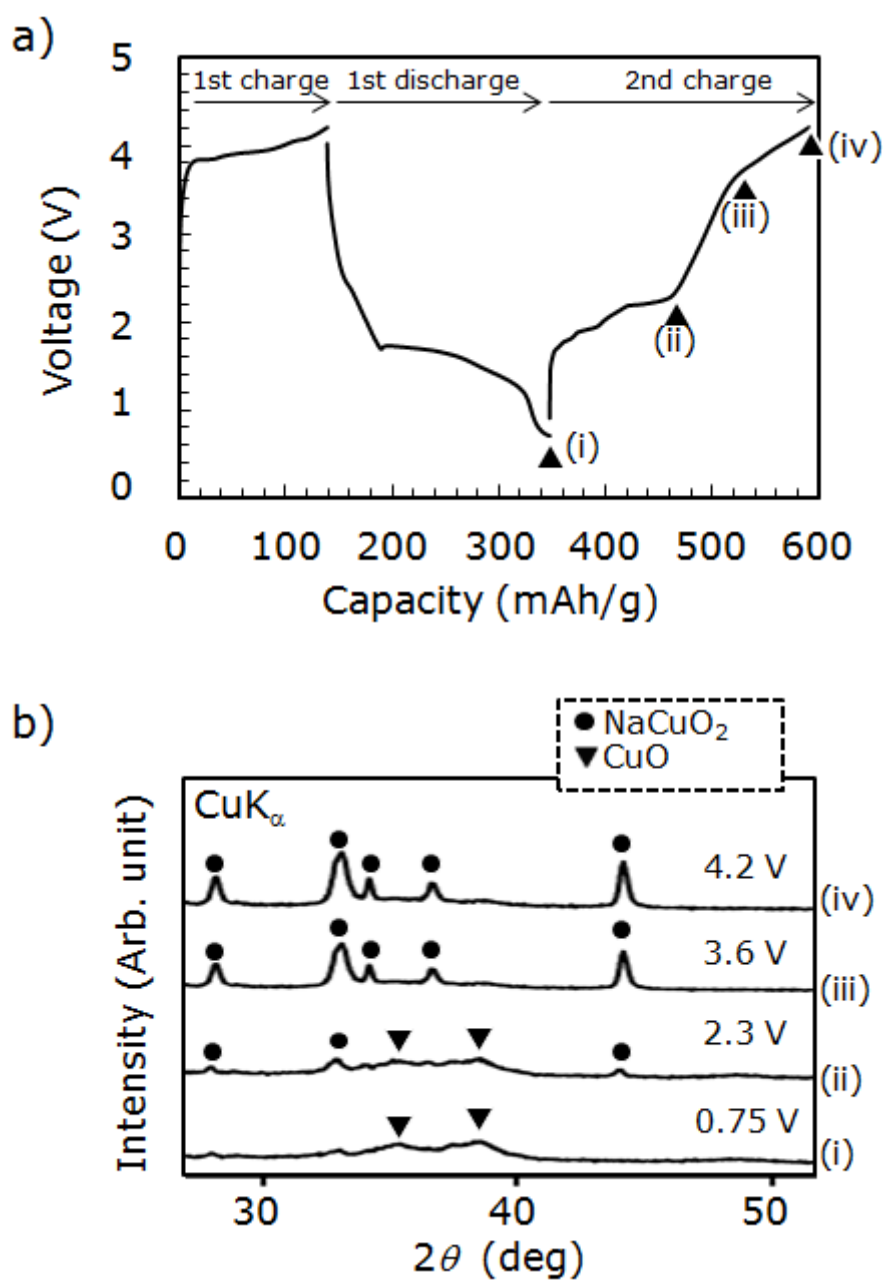


Fig. 3-2-8. (a) Charge and discharge curves of a Na/ NaCuO₂ cell at 0.75–4.2 V. (b) XRD patterns of Na_{1-x}CuO₂-containing electrodes at various voltage stages.

III. Na/N₂CuO₂ セルにおける NaCuO₂ 正極の反応機構

II 項で述べた 3 種類の充放電電圧範囲における Na/N₂CuO₂ セルでの NaCuO₂ 正極の反応機構および充放電生成物を Fig. 3-2-9 (a)に示す. Fig. 3-2-9 (b)には, 比較として Li/Li_xCuO₂ セルでの Li_xCuO₂ 正極の反応機構を示した[8-11]. 縦軸は電位を示しており, 標準水素電極に対する電位と対応させて, Na/Na⁺または Li/Li⁺に対する電位も記載している.

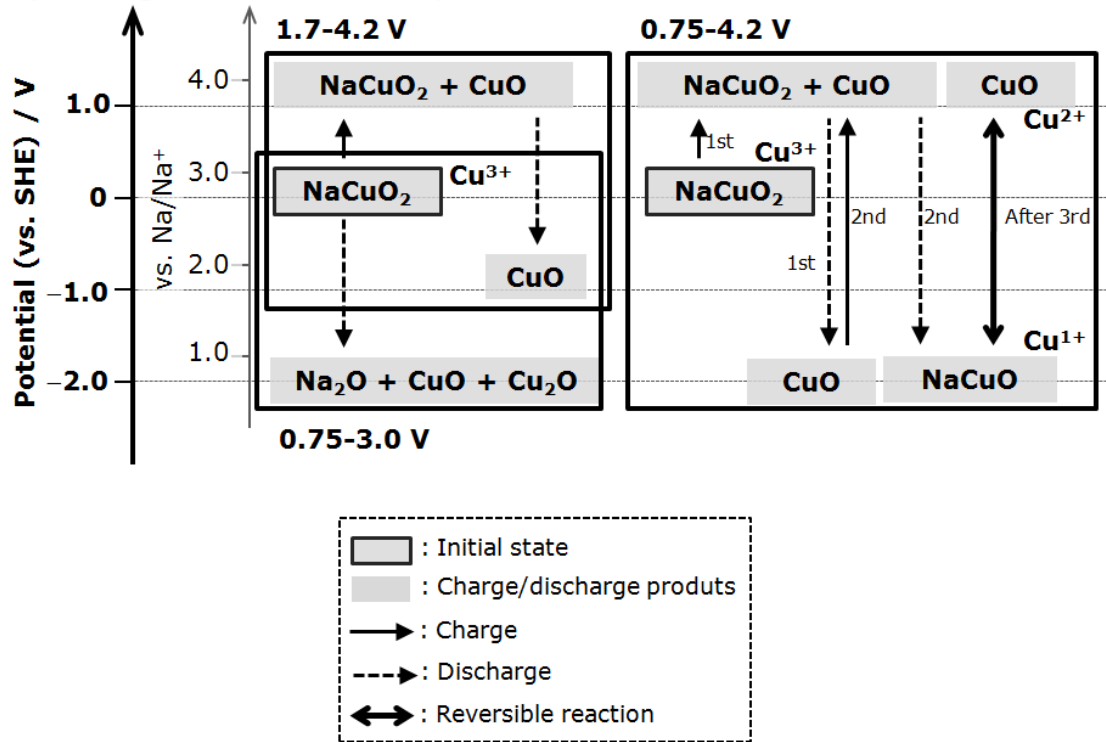
NaCuO₂ の場合, Na/Na⁺に対する電圧において, 下記のような反応が進行し, 充放電生成物が生じることが分かった.

- 0.75 – 3.0 V の電圧範囲で放電から開始すると, 初回放電後に不活性な Na₂O, CuO, および Cu₂O が生成する.
- 1.7 – 4.2 V の電圧範囲で充電から開始して充放電を行うと, 充放電サイクルに伴い NaCuO₂ から CuO (1.7 V) をメインとする相に不可逆的に変化する.
- 0.75 – 4.2 V の電圧範囲で充電から開始して充放電を行うと, 2 サイクル後に NaCuO (0.75 V) が新たに生成し, その後, NaCuO と CuO の間で可逆的な充放電反応が進行する.

上記の知見より, NaCuO₂ を用いる電極反応系においては, Cu¹⁺–Cu²⁺間の酸化還元反応が安定であると言える. Arai や Arachi らにより報告されている Li/Li_xCuO₂ セルでの Li_xCuO₂ 正極の反応を見ると, LiCuO₂ または Li₂CuO₂ いずれも充電により CuO (4.0 V vs. Li/Li⁺) を生成し, その後, 一部は Li₂O と Cu に変化するが, LiCuO (2.5 V vs. Li/Li⁺) との間で可逆的な反応が起こる.

以上のように, NaCuO₂ 系と Li_xCuO₂ 系を比較すると, 中間生成物や副生成物は異なるが, いずれの系でも Cu⁴⁺の化合物である CuO₂ は不安定であり, 充放電前の初期状態を含めて Cu³⁺, Cu²⁺, Cu¹⁺の化合物が観察される. また, 最終的には Cu¹⁺–Cu²⁺間の酸化還元反応を利用した可逆的な反応が進行する点で一致していることがわかった. NaCuO₂ 系と Li_xCuO₂ 系で中間生成物や副生成物に違いが見られたのは, Na イオンは Li イオンよりもイオン半径が大きいため, NaCuO₂ 中の Na イオンの安定性と Li_xCuO₂ 中の Li イオンの安定性が異なるためであると考えられる.

a) NaCuO_2 electrode in this study



b) Li_xCuO_2 electrode [8-11]

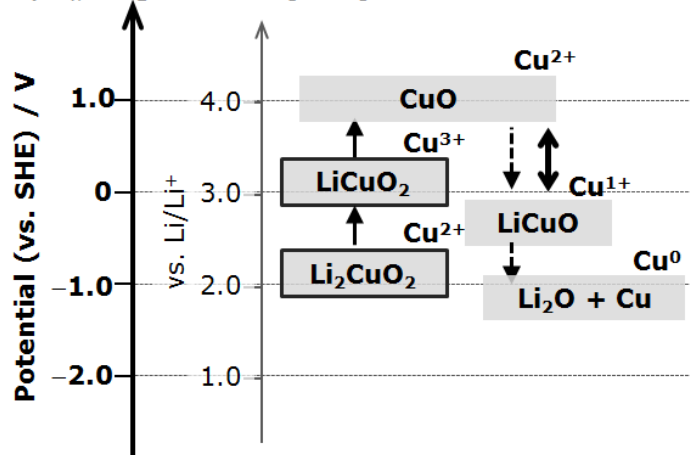


Fig. 3-2-9. Schematic illustration of the reaction pathway and reaction products during charge/discharge process for (a) NaCuO_2 electrode in a Na/NaCuO_2 cell in this study and (b) Li_xCuO_2 electrode in a $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CuO}_2$ cell [8-11].

3-2-4 結論

本節では、Na/NaCuO₂ セルにおける NaCuO₂ の電極反応機構を明らかにすることを目的とし、種々の充放電電圧における NaCuO₂ 電極を XRD 等を用いて解析し、充放電生成物の同定を行った。NaCuO₂ への Na イオン挿入（放電）から開始すると、放電生成物である Na₂CuO₂ が分解して不活性な Na₂O, CuO, および Cu₂O が生成し、これらが原因でサイクル性能が低下することがわかった。一方、NaCuO₂ からの Na イオン脱離（充電）から開始した場合、1.7 – 4.2 V の範囲では充放電サイクルに伴い NaCuO₂ から CuO をメインとする相に不可逆的に変化するのに対し、0.75 – 4.2 V の範囲では 2 サイクル後に NaCuO が新たに生成し、NaCuO と CuO の間で可逆的な充放電反応が進行し、良好なサイクル性能が得られることを明らかにした。NaCuO₂ を用いる充放電反応においては、Cu⁴⁺ および Cu³⁺ の化合物 (CuO₂ および NaCuO₂) が不安定であるため、当初期待していた Cu⁴⁺-Cu³⁺-Cu²⁺ 間の酸化還元反応は実際には不可能であり、Cu¹⁺ および Cu²⁺ の化合物間 (NaCuO および CuO) での酸化還元反応が安定であることを見出した。

参考文献

- [1] N. Yabuuchi, H. Yoshida, S. Komaba, *Electrochem.*, 80 (10), 2012, 716.
- [2] 高橋祐典, 木藪敏康, 岡田重男, 山木準一, 中根堅次, 第 54 回電池討論会要旨集, 2004, 3B23.
- [3] S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata, N. Yabuuchi, *Electrochem. Commun.* 2010, 12, 355.
- [4] X. Xia, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 159, 2012, A647.
- [5] P. Vassilaras, X. Ma, X. Li, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, 160, 2013, A207.
- [6] X. Ma, H. Chen, G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, 158, 2011, A1307.
- [7] A. Barrie, F.J. Street, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 7, 1977, 1.
- [8] E.A. Reakelboom, A.L. Hector, M.T. Weller, J.R. Owen, *J. Power Sources*, 97–98, 2011, 465.
- [9] Y. Arachi, Y. Nakata, K. Hinoshita, T. Setsu, *J. Power Sources*, 196, 2011, 6939.
- [10] Y. Arachi, T. Setsu, T. Ide, K. Hinoshita, Y. Nakata, *Solid State Ionics*, 225, 2012, 611.
- [11] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 1998, 106, 45.

第4章 総括

本論文は、「遷移金属化合物を用いた創エネルギー・蓄エネルギー材料の開発」と題し、 CO_2 を CO へ還元するレニウム錯体系光触媒（創エネルギー材料）の開発とナトリウムイオン電池用正極材料（蓄エネルギー材料）の開発について得られた研究成果をまとめたものである。本章では、4-1節においては各章の総括、4-2節においては本研究の総括及び今後の展望を述べる。

4-1 各章の総括

第1章 序論

本研究の背景、意義、目的について述べた。人類が直面している地球温暖化問題を解決するために、将来的に自然エネルギーの利用拡大が必要とされている。そこで、自然エネルギーでは賄いきれないエネルギー分を安定して供給するために連携が必要となる貯蔵可能なエネルギー技術として、太陽エネルギーを利用して CO_2 を化学燃料へ変換する光触媒材料（創エネルギー材料）と、化学エネルギーを蓄える二次電池材料（蓄エネルギー材料）の概要を示した。次に、これらの材料において本研究で着目したレニウム錯体系光触媒（創エネルギー材料）およびナトリウムイオン電池用遷移金属系正極材料（蓄エネルギー材料）の開発についての現状と課題を示し、本研究の目的や検討内容を下記のように示した。

レニウム錯体系光触媒材料の開発は、① CO 生成量の向上（ $\Phi_{\text{CO}} \geq 0.6$ ）、②光耐性評価法の確立、③ CO_2 還元特性に与える置換基効果の検討を目的とした。

ナトリウムイオン電池用正極材料の開発は、④ NaCuO_2 の Cu の広い酸化還元領域を利用した充放電容量の向上（目標容量 200 mAh/g 以上）、⑤ NaCuO_2 の電池反応機構の解明を目的とした。

第2章 レニウム錯体系光触媒を用いた CO_2 還元による CO 生成特性

2-1節では、目的①および②に対して検討した。 CO 生成量を向上する新規レニウム錯体の構造として、配位子に広い π 共役系を持たせることで、 CO_2 還元反応の中間体である Re 錯体の1電子還元体を安定化させることを目指した。1,10-phenanthrolineの4位と7位にphenyl基を有するbathophenanthroline (btp)を導入した $\text{Re}(\text{btp})(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($\text{Re}(\text{btp})$)を合成し、 CO 生成能を評価したところ、既知のレニウムビピリジン錯体の約7倍である8.73 mol/cat-mol $\cdot$ 2hの性能（ $\Phi_{\text{CO}} = 0.8$ ）で CO を生成する材料であることを確認した。

光耐性評価については、光照射中の $\text{Re}(\text{btp})$ 溶液の紫外可視吸収スペクトルの変化から、 CO_2 還元反応と競合して起こっていると示唆された $\text{Re}(\text{bpy})$ の分解を定量した。速度論解析を用いた光耐性評価法により、 CO_2 還元により生成する正味の CO 量の決定手法を新たに確立した。これにより、今後の評価精度を向上できた。

2-2 節では、目的③に対して検討した。CO₂ を CO へ還元する光触媒として、異なる置換基 R (R = H, CH₃, COOH, or CN) を有する 4 種類の Re 錯体 Re(bpy-R)(CO)₃Cl を合成し、置換基 R が Re(bpy-R)(CO)₃Cl の光吸収特性や CO₂ 還元特性に与える影響を調べた。光照射波長である 365 nm における Re(bpy-R)の吸光度と CO 生成量が線形関係にあることを明らかにした。本実験条件下においては、Re(bpy-COOH) の最も高い CO 生成能 (6.59 mol/cat·mol·2h) が得られることがわかった。一方で、光照射による Re(bpy-R)の分解速度定数も R の種類により異なる結果が得られ、Re 錯体の分解を抑制するためには、C1s グループシフトの値 (ΔE_{gr}) が低い置換基を導入することが好ましいことを明らかにした。以上より、CO 生成効率を高めるためには、 ΔE_{gr} が低く、光照射波長におけるモル吸光係数が大きい置換基を導入することが必要である、という材料設計指針を確立した。

第 3 章 ナトリウムイオン電池用 NaCuO₂ 正極材料の電気化学特性

3-1 節では、目的④に対し、Na イオン電池用の正極材料として NaCuO₂ を合成し、充放電反応による NaCuO₂ への Na イオン挿入・脱離を試み、Na/NaCuO₂ セルにおける充放電特性を 3 種類の異なる電圧範囲で評価した。Cu³⁺-Cu²⁺間での価数変化を用いることを目指して、0.75 – 3.0 V の範囲で放電から開始した場合、初回放電容量 140 mAh/g が得られた。Cu⁴⁺-Cu³⁺間での価数変化を用いることを目指して、1.7 – 4.2 V の範囲で充電から開始した場合、初回充電で 140 mAh/g の容量が得られるがその後の放電で容量が大きく減少した。Cu⁴⁺-Cu³⁺-Cu²⁺での価数変化を用いることを目指して、0.75 – 4.2 V の範囲で充電から開始した場合は、初回 185 mAh/g、10 サイクル後も 190 mAh/g の可逆容量が得られることを見出した。目標の 200 mAh/g には達しなかったが、NaCuO₂ は可逆的な充放電反応が可能な正極材料として作動することを明らかにした。

3-2 節では、目的⑤に対し、Na/NaCuO₂ セルにおける NaCuO₂ の電池反応機構を明らかにするために、種々の充放電電圧における NaCuO₂ 電極の結晶構造を解析し、充放電生成物の同定を試みた。NaCuO₂ への Na イオン挿入（放電）から開始すると、放電生成物である Na₂CuO₂ が分解して不活性な Na₂O, CuO, および Cu₂O を生成することがわかった。これに対し、0.75 – 4.2 V の範囲で NaCuO₂ からの Na イオン脱離（充電）から開始した場合、NaCuO と CuO の間で可逆的な充放電反応が進行することがわかった。酸化還元反応を担う Cu イオンを含有する NaCuO₂ について、Cu⁴⁺および Cu³⁺の化合物 (CuO₂ および NaCuO₂) は不安定であり、Cu⁴⁺および Cu³⁺の化合物間での反応は困難で、Cu¹⁺および Cu²⁺の化合物間 (NaCuO および CuO) での酸化還元反応が安定して利用できることを見出した。

4-2 本研究の総括及び今後の展望

本研究では、レニウム錯体系光触媒材料とナトリウムイオン電池用正極材料についての基礎的な研究開発を行った。

レニウム錯体系光触媒材料として、新規材料である $\text{Re}(\text{btp})$ による CO_2 還元反応から、既知材料を大きく上回る CO 生成 ($\Phi_{\text{CO}} = 0.8$) を確認し目標を達成した。また、光耐性評価により Re 錯体の分解による CO 生成量を差し引いた正味の CO 生成量の決定法を新たに提案するとともに、 CO_2 還元 Re 錯体光触媒の設計指針を確立した。

蓄エネルギー材料については Na イオン電池用新規 NaCuO_2 正極材料を提案し、可逆容量約 190 mAh/g を達成した。また、電池反応機構を解明し、 Cu^{1+} および Cu^{2+} の化合物間 (NaCuO および CuO) での酸化還元反応が安定して利用できることを見出した。

以上の結果は、低炭素社会に向けて将来的に自然エネルギーと連携するエネルギー材料の基礎技術として、今後の研究開発に貢献できると考えられる。今後さらに検討を深めるべき課題は以下である。

Re 錯体については材料の耐久性の向上が今後の課題であり、光耐性の高い材料設計指針を確立することが必要であると考えられる。また、本研究では 365 nm の単一波長で評価したが、将来的には太陽光の利用に向けて、可視領域にも光吸収を有する触媒材料を設計していくことが求められる。光吸収波長は、電子吸引性置換基の導入や、 π 共役系を拡大することにより長波長化できると推測されるが、利用する光の波長や強度の最適化を図りながら設計をしていく必要がある。さらには、金属錯体系と半導体系触媒材料を組み合わせることで、高効率な太陽エネルギー変換系の構築が見込まれる。

NaCuO_2 については、まずは現行の LIB と同等の電圧 ($> 3.0 \text{ V}$) にまで向上することが課題である。これについては、 NaCuO_2 の Cu の一部を Fe や Co , Cr 等へ部分置換することで、電圧の向上が期待できると考えている。また、本研究では対極に金属 Na を用いたイオン電池としての特性を評価したが、将来的に安全性を担保した実用化に向けて、金属 Na が含まれないハードカーボンなどの負極材料を用いたイオン電池としても検討していくことが必要である。

研究業績

投稿論文

< 参考論文 >

[1] Y. Ono^{a,b}, Y. Yui^a, M. Hayashi^a, K. Asakura^a, H. Kitabayashi^a, and K. I. Takahashi^{a,b}, “Electrochemical Properties of NaCuO₂ for Sodium-ion Secondary Batteries”, ECS Transactions, 58 (12), 33-39, 2014.

^aNTT Energy and Environment Systems Laboratories, ^bGraduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University.

[2] Yoko Ono^{1, 2}, Jiro Nakamura¹, Masahiko Hayashi^{1, 2}, Kazue Ichino Takahashi^{1, 2}, “Effect of substituent groups in rhenium bipyridine complexes on photocatalytic CO₂ reduction”, American Journal of Applied Chemistry, 2(5), 74-79, September 30, 2014.

¹NTT Energy and Environment Systems Laboratories, ²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University.

[3] Yoko Ono^{1, 2}, Yuhki Yui¹, Kaoru Asakura¹, Jiro Nakamura¹, Masahiko Hayashi^{1, 2}, Kazue Ichino Takahashi^{1, 2}, “Characterization of electrochemical cycling-induced new products of NaCuO₂ cathode material for sodium secondary batteries”, American Journal of Physical Chemistry, 3(5), 61-66, October 30, 2014.

¹Energy and Environment Systems Laboratories, NTT Corporation, ²Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University.

< 副論文 >

[1] Y Ono, M Tsuda, Y Y Maruo and J Nakamura, “Kinetic study on CO₂ photoreduction by Re complexes”, Journal of Physics: Conference Series, 379, 012037, 2012.

NTT Energy and Environment Systems Laboratories.

国際会議

[1] Yoko Ono, Masayuki Tsuda, Yasuko Y. Maruo, Jiro Nakamura, “Kinetic Study of CO₂ reduction on Re Complexes”, International Symposium on Materials Science and Innovation for Global Sustainability (ECO-MATES 2011), Osaka, Japan, 2011, 11.

[2] Yoko Ono, Masayuki Tsuda, Yasuko Y. Maruo, Yoh Somemura, “Photocatalytic CO₂ reduction on Re(bpy-R₂)(CO)₃Cl (R = H, CH₃, COOH, CN)”, The 7th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2012), Tokyo, Japan, 2012, 6.

[3] Yoko Ono, Yuhki Yui, Masahiko Hayashi, Katsuya Hayashi, Kaoru Asakura, Ryuichi Kobayashi, Hiroto Kitabayashi, “Electrochemical properties and structural changes of NaCuO₂ for Sodium Secondary Batteries”, 224th ECS Meeting, San Francisco, USA, 2013, 10.

[4] Yoko Ono, Yuhki Yui, Masahiko Hayashi, Kaoru Asakura, Hiroto Kitabayashi, Kazue. I. Takahashi, “Structural Analysis of NaCuO₂ Cathode at Various Charged/Discharged Stages”, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (65th Annual ISE Meeting), Lausanne, Switzerland, 2014, 9.

国内学会

[1] 小野陽子, 津田昌幸, 丸尾容子, 中村二郎, ” Bathophenanthroline を配位子に持つ Re 錯体による二酸化炭素還元特性評価”, 日本化学会第 5 回関東支部大会 (東京農工大学, 2012 年 8 月)

[2] 小野陽子, 津田昌幸, 丸尾容子, 染村庸, 中村二郎, “レニウムバトフェナントロリン錯体光触媒を用いた二酸化炭素の光還元特性評価”, 2012 年電気情報通信学会総合大会 (岡山大学, 2012 年 3 月)

[3] 小野陽子, 津田昌幸, 丸尾容子, 染村庸, “レニウムビピリジン錯体を用いた二酸化炭素還元反応に及ぼす置換基効果”, 日本化学会第 92 春季年会 (慶應義塾大学, 2012 年 3 月)

[4] 小野陽子, 津田昌幸, 丸尾容子, “異なる置換基を有するレニウムビピリジン錯体を用いた二酸化炭素の光還元特性評価”, 第 31 回固体・表面光化学討論会 (大阪大学, 2012 年 11 月)

[5] 小野陽子, 由井悠基, 蓑輪浩伸, 林政彦, 林克也, 小林隆一, “Na-Cu 系酸化物材料を用いたナトリウム二次電池の充放電特性”, 第 53 回電池討論会 (ヒルトン福岡シーホーク, 2012 年 11 月)

[6] 小野陽子, 由井悠基, エリ セテイアワテイ, 蓑輪浩伸, 林政彦, 林克也, 小林隆一, “ナトリウム二次電池用酸化物材料の電極特性”, 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会 (CPM) (阿蘇ファームランド, 2013 年 1 月)

[7] 小野陽子, 由井悠基, 林政彦, 朝倉薫, 林克也, 小林隆一, 北林博人, “Na イオン挿入脱離に伴う NaCuO₂ の構造変化と充放電特性”, 第 54 回電池討論会 (大阪国際会議場, 2013 年 10 月)

[8] 小野陽子, 由井悠基, 林政彦, 朝倉薫, 北林博人, 高橋和枝, “ナトリウム二次電池用 NaCuO₂ 正極材料の充放電時の結晶構造変化”, 電気化学会第 81 回大会 (関西大学, 2014 年 3 月)

謝辞

本論文をまとめるに当たり、ご指導とご助言ならびに種々のご高配を賜りました金沢大学 大学院自然科学研究科 高橋和枝客員教授，林政彦客員准教授に謹んで感謝の意を表します。

また，本論文を作成するに当たりご指導ならびに貴重なご助言を賜った金沢大学大学院自然科学研究科 森本章治教授，高橋光信教授，ならびに，東北工業大学大学院 工学研究科 丸尾容子教授に深く感謝いたします。

本論文は，金沢大学大学院 自然科学研究科ならびに日本電信電話株式会社（NTT）環境エネルギー研究所の連携大学院において，著者が NTT 環境エネルギー研究所 グリーンマテリアルプロジェクト エネルギー材料グループ，旧エネルギー応用マテリアル技術グループ，旧環境応用マテリアル技術グループ，ならびに，同研究所 旧環境システムプロジェクト エコマテリアル技術グループで行った研究成果をまとめたものであり，研究を進める上で多くの方々のご指導，ご鞭撻，ご協力を賜りました。

NTT 環境エネルギー研究所 グリーンマテリアルプロジェクトマネージャー 中村二郎氏，元 同研究所 グリーンマテリアルプロジェクトマネージャー 杉山泰之氏（現 株式会社 NTT ファシリティーズ 研究開発本部 パワーシステム部門長），元 同研究所 環境システムプロジェクトマネージャー 半田隆夫氏（現 NTT アドバンステクノロジー株式会社 先端プロダクツ事業本部 材料分析センタ長），元 同研究所 グリーンマテリアルプロジェクト 旧エネルギー応用マテリアル技術グループリーダー 小林隆一氏（現 NTT 研究企画部門 サービスプロデュース担当部長），元 同研究所 グリーンマテリアルプロジェクト 旧環境応用マテリアル技術グループリーダー 染村 庸 氏（現 国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科 特任教授），ならびに，同研究所 大山孝氏（元 総括担当），元 同研究所 秋山一也氏（元 総括担当，現 株式会社エネット 経営企画部長）には，本研究の機会を与えて頂くとともに，終始，ご指導，ご鞭撻を頂きました。ここに，深く感謝の意を表します。

また，元 NTT 環境エネルギー研究所 グリーンマテリアルプロジェクト 旧エネルギー応用マテリアル技術グループ 津田昌幸氏（現 NTT 研究企画部門 サービスプロデュース担当課長）には，入社以来多大なご指導，ご鞭撻を賜り，本研究全般にわたって数々のご助言を頂きました。ここに，心からの謝意を表します。

さらに，本研究の遂行に当たり，多大なご協力および有益なご助言を頂きました NTT 環境エネルギー研究所 林克也氏，由井悠基氏，ならびに，元 同研究所 朝倉薫氏（現 情報ネットワーク総合研究所），蓑輪浩伸氏（現 ネットワークサービスシステム研究所），エリ セティアワティ氏（現 NTT ファシリティーズ）に感謝いたします。電池の実験においては，太田邦洋氏，山田大樹氏に多大なご協力を頂きました。ここに，お礼申し上げます。また，同研究所 エネルギー材料グループ，旧エネルギー応用マテリアル技術グループ，旧環境応用マテリアル技術グループ，ならびに旧エコマテリアル技術グループの皆様にも，研究の過程において様々なご協力を頂きました。ここに，お礼申し上げます。

2015 年 3 月

小野陽子