

## 平成23年度学融合推進センター学融合研究事業 成果報告書

研究テーマ名称	複核希土類錯体による酸素還元触媒の開拓
応募事業区分	若手研究者研究支援事業
申請代表者氏名	大津 英揮

## ○ 研究状況報告

本申請研究は、これまでにほとんど言及されてこなかった、複核希土類錯体の電気化学的特性の解明・制御を行い、燃料電池における白金触媒を凌駕する全く新しいコンセプトに基づく脱白金化酸素還元触媒の創出を志向するものである。これまでの研究により、同核・異核二核希土類(Ln)錯体を合成するための配位子として、H<sub>3</sub>L (Tris[4-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-aza-3-butenyl]amine)を用い、単核Ln錯体や同核二核Ln錯体だけではなく、異核二核Ln錯体の合成・単離、X線単結晶構造解析に成功しており、異核二核Ln錯体における希土類金属配位座の位置までも制御可能であることを本申請者は明らかにしてきた。そこで、様々な希土類イオンを含有する同核・異核二核Ln錯体を合成・単離を行い、酸素還元可能な希土類イオンの探索を行うべく、同核・異核二核Ln錯体の電気化学的特性の解明・制御を行った。

## ○ 当該事業年度において達成された研究成果

希土類イオンとして、Eu(III)、Tb(III)、Er(III)、Yb(III)を含む同核二核Ln錯体(LEu<sub>2</sub>, LTb<sub>2</sub>, LEr<sub>2</sub>, LYb<sub>2</sub>)、および、異核二核Ln錯体(LTbEu, LEuTb, LYbEr, LErYb)のメタノール溶液中における電気化学的特性の検討を行った。希土類イオンの価数は基本的には3価が安定であることは広く知られているが、EuやYbは他の希土類イオンと比べて2価の価数をより安定にとることができるため、LEu<sub>2</sub>やLYb<sub>2</sub>の同核二核錯体、LTbEuやLEuTb、LYbEr、LErYbの異核二核錯体の電気化学的特性に興味を持たれる。その結果、Ybを含む同核・異核二核錯体に関しては、Yb(II/III)由来の酸化還元波が溶媒電位窓内に観測されなかったが、Euを含む同核・異核二核錯体に関しては、LEu<sub>2</sub>錯体の場合、Eu(II,III/III,III)とEu(II,II/II,III)由来の可逆な2つの酸化還元波が-0.46と-1.26 V (vs. Ag/AgCl)に、LTbEuやLEuTb錯体の場合、Eu(II/III)由来の可逆な1つの酸化還元波がそれぞれ-0.47と-1.01 Vに観測された。この結果により、二核錯体内における2つの希土類イオンの配位環境の違いによってEu(II/III)の酸化還元電位を制御できることが明らかとなった。

## ○ 本研究を基に発表した論文と掲載された雑誌名等のリスト (論文があれば添付)

現在のところ、論文投稿を準備している最中である。