

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年9月10日(10.09.2021)



(10) 国際公開番号
WO 2021/177359 A1

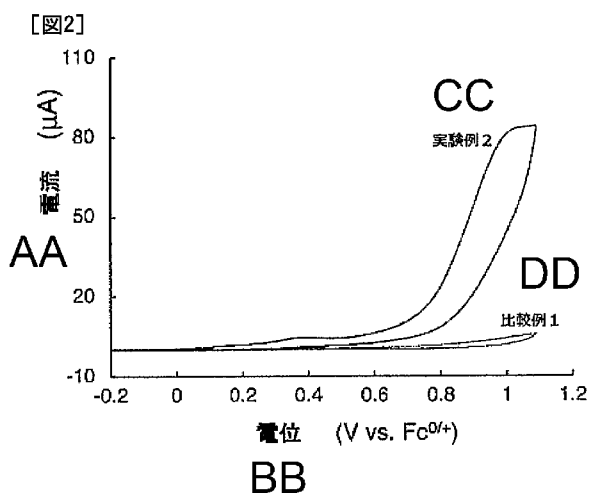
- (51) 国際特許分類:
C01B 21/02 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
C07C 251/24 (2006.01) *H01M 8/22* (2006.01)
C07F 13/00 (2006.01) *B01J 31/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/008228
- (22) 国際出願日: 2021年3月3日(03.03.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2020-037299 2020年3月4日(04.03.2020) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP). 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL

CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 西林 仁昭(NISHIBAYASHI Yoshiaki); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 中島 一成(NAKAJIMA Kazunari); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 戸田 広樹(TODA Hiroki); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 近藤 章一(KONDO Shoichi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 菊池 隆正(KIKUCHI, Takamasa); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(54) Title: AMMONIA DECOMPOSITION METHOD AND FUEL CELL USING SAME

(54) 発明の名称: アンモニアの分解方法とその利活用による燃料電池



AA Electric current
 BB Potential
 CC Example
 DD Comparative example

(57) Abstract: This ammonia decomposition method is a method for obtaining nitrogen, protons, and electrons by oxidative decomposition of ammonia in the presence of a base, using as a catalyst a salen-manganese complex in which manganese is used as a base metal. The present invention furthermore provides a fuel cell in which ammonia is used as a fuel, whereby electricity can be generated under mild conditions through use of the ammonia decomposition method of the present invention.

(57) 要約: 本発明のアンモニアの分解方法は、卑金属のマンガンを用いたサレンマンガン錯体を触媒にして、塩基の存在下、アンモニアを酸化分解して窒素とプロトンと電子を得る方法であり、更には、本発明のアンモニアの分解方法を利用して、温和な条件での発電が可能なアンモニアを燃料とする燃料電池を提供するものである。



WO 2021/177359 A1

(74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：アンモニアの分解方法とその利活用による燃料電池
技術分野

[0001] 本発明は、アンモニアの分解方法とその利活用による燃料電池に関する。

背景技術

[0002] アンモニアは、持続可能な社会に向けたエネルギーキャリアとして望ましい候補であり、取り扱いやすさ、高エネルギー密度、カーボンニュートラルなどの利点を複数もっている（非特許文献1）。近年、アンモニアからエネルギーを抽出するために、遷移金属錯体を用いたアンモニアから窒素への触媒的酸化反応の報告例がある（非特許文献2～4）。アンモニアを燃料とする燃料電池は、例えば、水酸化カリウムを溶融した電解質を用いるアンモニア燃料電池、アルカリ型燃料電池の燃料としてアンモニアを燃料とする燃料電池等の報告例がある（非特許文献5～9）。

先行技術文献

非特許文献

- [0003] 非特許文献1：Chem 2017年，3巻，709-712ページ
非特許文献2：Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2019年，116巻，2849-2853ページ
非特許文献3：Angew. Chem. Int. Ed. 2019年，58巻，11618-11624ページ
非特許文献4：Nat. Chem. 2019年，11巻，702-709ページ
非特許文献5：J. Power Sources 2008年，178巻，44ページ
非特許文献6：J. Power Sources 2008年，176巻，490ページ
非特許文献7：Renew. Sustain. Energy Rev. 20

16年, 60巻, 822ページ

非特許文献8: J. Electrochem. Soc. 2018年, 165巻, J3405ページ

非特許文献9: Fuel Cells 2018年, 18巻, 379ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述した報告例は、遷移金属錯体であるルテニウムを用いている点が課題であり、エネルギーキャリアとしてのアンモニアの利活用の観点より、大量に触媒を供給できる卑金属によるアンモニアから窒素への触媒的酸化反応を実現できる金属錯体が望まれていた。また、上述した燃料電池の報告例は、燃料電池のアノード触媒において、白金、マンガン等の金属の単体又は合金を、カーボン、アルミナ、無機物等に固定した固体触媒を用いたアンモニアを燃料とする燃料電池が開示されたものであり、高温や大きな過電圧を必要とする課題があった。

[0005] 本発明は、上述した課題を解決するためになされたものであり、貴金属の使用を回避して、卑金属の錯体を利用してアンモニアを分解し、窒素分子と電子とプロトンとを取り出すことを主目的とする。さらに、サレンマンガン錯体によるアンモニア分解方法の利活用に関する観点より、燃料電池のアノードにて、これまでの固体触媒又は金属粒子触媒を用いることなく、本発明に関わる分子性のサレンマンガン錯体を用いて、温和な条件でアンモニアを燃料とする燃料電池の発電を具現化することを目的とする。

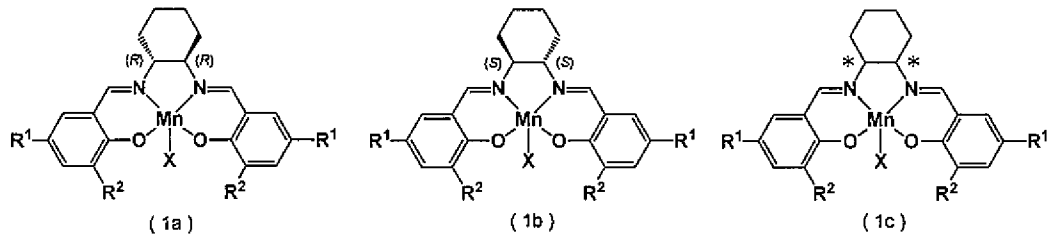
課題を解決するための手段

[0006] 上述した目的を達成するために、本発明者らは、不斉エポキシ化反応等の有機合成に用いられているサレンマンガン錯体に着目して、塩基の存在下でアンモニアを酸化分解したところ、効率よく窒素とプロトンと電子が得られることを見出し、さらには、サレンマンガン錯体によるアンモニア分解方法の利活用に関する観点より、サレンマンガン錯体によるアンモニアの酸化分解法が燃料電池のアノード触媒層にて燃料電池の触媒として機能することも

見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 即ち、本発明のアンモニアの分解方法は、サレンマンガン錯体及び塩基の存在下、アンモニアを酸化分解して窒素とプロトンと電子を得るアンモニアの分解方法であって、前記サレンマンガン錯体は、式(1a)、式(1b)又は式(1c)

[化1]



(式中、 R^1 及び R^2 は同じであっても異なってもよいC1～C4アルキル基を表し、Xは、1価のアニオン、軸配位子又はハロゲン原子である。)で示される錯体である。

発明の効果

[0008] 本発明のアンモニアの分解方法によれば、貴金属錯体でないサレンマンガン錯体及び塩基の存在下、アンモニアを酸化分解して窒素とプロトンと電子を得ることができ、アンモニアを安価に分解することができ、アンモニアの大量分解を可能にする。さらに本発明のアンモニアの分解方法を利用した温和な条件でのアンモニアを燃料とする燃料電池の発電を提供する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態における燃料電池の構成を示す模式図である。

[図2]CV測定で得られた電流-電位曲線のグラフである。

符号の説明

- [0010] 100 燃料電池
 101 カソード側のガス拡散層
 102 アノード側のガス拡散層
 103 アノード触媒層

105 カソード触媒層

107 電解質膜

109 セパレータ

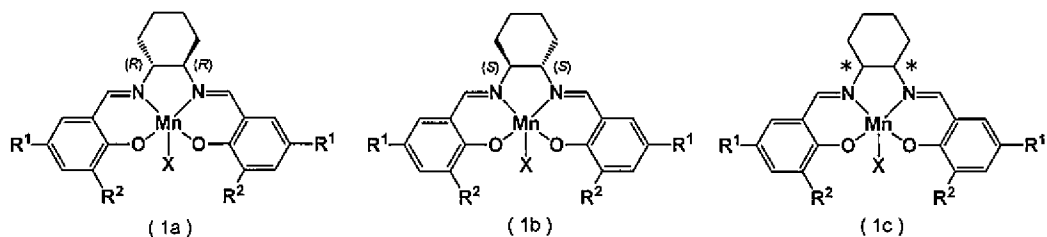
発明を実施するための形態

[0011] 本明細書における「n」はノルマルを、「s」はセカンダリーを、「t」はターシャリーを、「o」はオルトを、「m」はメタを、「p」はパラを、「^tBu」はターシャリーブチル基を表す。本明細書における（R）及び（S）は、中心性キラリティーが存在するキラルな分子の立体配置を表示するものであり、「*」で示された炭素原子の立体配置は（R）又は（S）を表す。

[0012] 本発明のアンモニアの分解方法とその利活用による燃料電池の好適な実施形態を以下に示す。

[0013] 本実施形態のアンモニアの分解方法において用いる触媒は、式（1a）、式（1b）又は式（1c）

[化2]

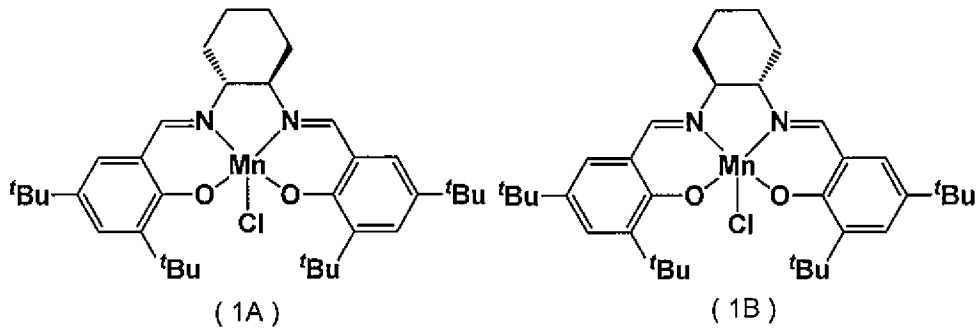


（式中、 R^1 及び R^2 は同じであっても異なってもよいC1～C4アルキル基を表し、Xは1価のアニオン又はハロゲン原子を表す。）で示されるサレンマンガン錯体である。C1～C4アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等が具体例として挙げられ、*t*-ブチル基が好ましい。1価のアニオンとしては、例えば、ヘキサフルオロホスファートイオン、ヘキサクロロアンチモナートイオン、トリフルオロメタンスルホナートイオン、テトラフルオロボラートイオン、ホスフェートイオン、スルホナートイオン、ヒドロキシドなどが挙げられる。ハロゲン原子としては

、クロリド、ブロミド、ヨージドが挙げられる。式(1a)の錯体と式(1b)の錯体とは、エナンチオマーの関係にある。式(1c)の錯体は、*で示された炭素原子の立体配置は(R)又は(S)であることから、(R)と(R)の場合は、式(1a)と同じであり、(R)と(S)の場合は、メソ体の錯体であり、(S)と(S)の場合は、式(1b)と同じであり、さらには、上記の単一であってもよいし、これらの混合物でもよい。

[0014] 本実施形態のアンモニアの分解方法において、好ましいサレンマンガン錯体は、式(1A)又は式(1B)

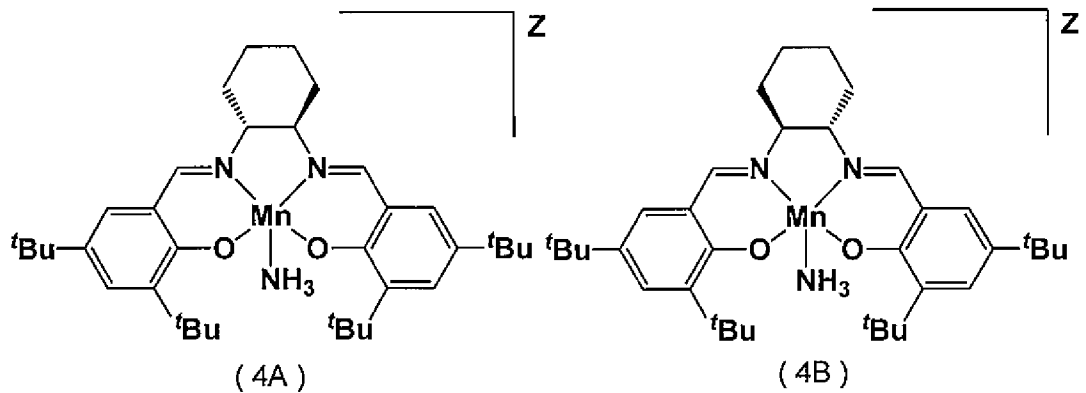
[化3]



並びに

式(4A)又は式(4B)

[化4]



(式中、Zは、1価のアニオン、軸配位子又はハロゲン原子である。例えば、Zは、ヘキサクロロアンチモナートイオン、ヘキサフルオロホスファートイオン、クロリド、ブロミド、ヨージド、ヒドロキシド、ホスフェートイオ

ン、スルホナートイオン、トリフルオロメタンスルホナートイオン等が挙げられ、このうちヘキサフルオロホスファートイオンが好ましい。))

で示される錯体である。

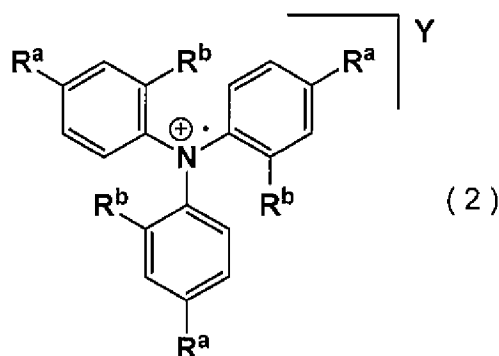
[0015] 本実施形態のアンモニアの分解方法において、塩基は、アンモニアが酸化分解したときに生じるプロトンをトラップする役割を果たす。塩基としては、こうした役割を果たすものであれば特に限定するものではないが、例えばピリジン誘導体が好ましい。ピリジン誘導体としては、ピリジンのほか、2位から6位までの少なくとも1つに置換基を有するピリジンが挙げられる。置換基としては、特に限定するものではないが、例えばアルキル基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子などが挙げられる。アルキル基（ジアルキルアミノ基中のアルキル基を含む）、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子としては、既に例示したものと同一ものが挙げられる。ピリジン誘導体の具体例として、ピリジン、2, 6-ルチジン、2, 4, 6-コリジン、4-ジメチルアミノピリジン（DMA P）などが挙げられるが、このうち2, 4, 6-コリジンが好ましい。なお、アンモニアを系内でアンモニウム塩と塩基との反応により生成する場合、塩基はこの反応にも用いられる。

[0016] 本実施形態のアンモニアの分解方法において、アンモニアは、アンモニアガスを用いてもよいが、系内でアンモニウム塩と塩基との反応により生成させてもよい。アンモニアを定量する必要がある場合には、後者のようにアンモニアを系内で生成するのが好ましい。アンモニウム塩としては、塩基との反応によりアンモニアを定量的に生成するものであれば特に限定するものではないが、例えば、アンモニウムトリフラート、アンモニウムヘキサフルオロホスファート、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、アンモニウムヒドロキシド、酢酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウムなどが挙げられる。このうちアンモニウムトリフラートが好ましい

[0017] 本実施形態のアンモニアの分解方法において、アンモニアの酸化分解は、

トリアリールアミンの一電子酸化体を含む酸化剤を用いることにより行ってもよいし、電気化学的酸化条件により行ってもよい。トリアリールアミンの一電子酸化体を含む酸化剤は、アンモニアが酸化分解したときに生じる電子をトラップする役割を果たす。こうした酸化剤の一例としては式(2)

[化5]



に示す化合物が挙げられる。式(2)中、 R^a 、 R^b は、同じでも異なってもよく、アルキル基、ハロゲン原子又は水素原子である。アルキル基やハロゲン原子としては、既に例示したものと同一ものが挙げられる。このうち R^a が臭素原子で R^b が水素原子であるものが好ましい。 Y は1価のアニオンであり、例えば、ヘキサクロロアンチモナートイオン、ヘキサフルオロホスファートイオン、クロリド、ブロミド、ヨージド、ヒドロキシド、ホスフェートイオン、スルホナートイオン、トリフルオロメタンスルホナートイオンなどが挙げられる。このうちヘキサクロロアンチモナートイオンが好ましい。

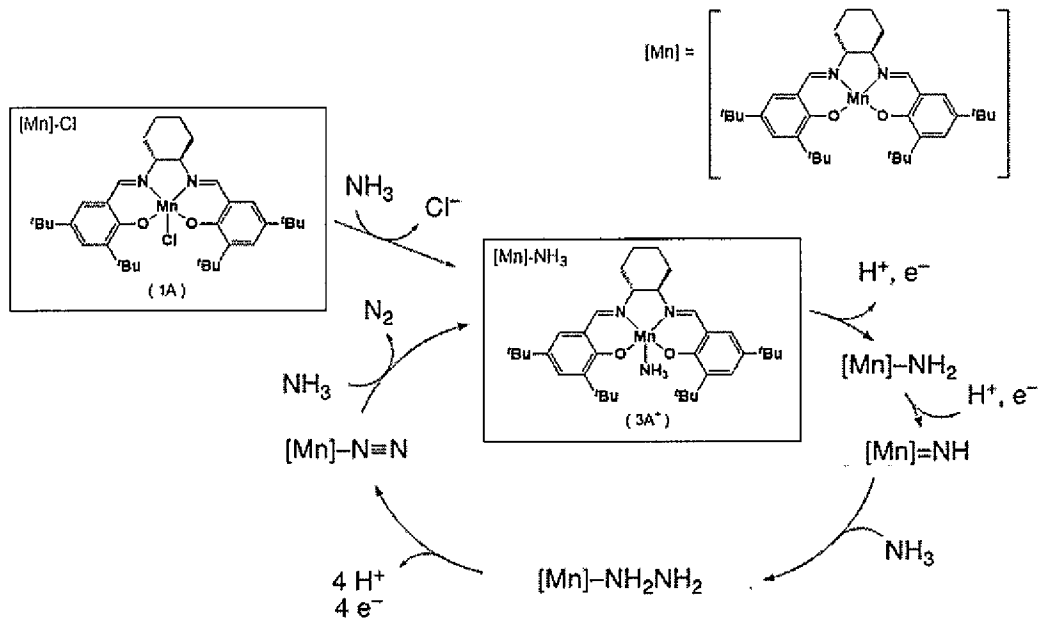
[0018] 本実施形態のアンモニアの分解方法において、アンモニアの酸化分解を溶媒中で行ってもよい。溶媒としては、特に限定するものではないが、ニトリル系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、環状エーテル系溶媒、鎖状エーテル系溶媒、水などが挙げられる。ニトリル系溶媒としては、例えばアセトニトリルやプロピオニトリルなどが挙げられる。ハロゲン化炭化水素系溶媒としては、例えば塩化メチレンやクロロホルムなどが挙げられる。ケトン系溶媒としては、例えばアセトンやメチルエチルケトンなどが挙げられる。アルコール系溶媒としては、例えばメタノール

やエタノールなどが挙げられる。環状エーテル系溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン（THF）や1,4-ジオキサンなどが挙げられる。鎖状エーテル系溶媒としては、例えばジエチルエーテルなどが挙げられる。

[0019] 本実施形態のアンモニアの分解方法では、反応温度は低温であってもアンモニアの酸化分解は進行する。例えば、 $-80^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-50^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。反応雰囲気は、例えば、不活性雰囲気（Ar雰囲気など）でもよいし、大気でもよい。また、加圧雰囲気にする必要はなく、常圧雰囲気でもよい。反応時間は、特に限定するものではないが、通常は数10分～数10時間の範囲で設定すればよい。

[0020] 本実施形態のアンモニアの分解方法において、アンモニアの酸化分解の反応機構は、下記のスキームに示すように進行するものと推量される。

[化6]



[0021] 以上の反応機構より、式（1A）で示されるサレンマンガン錯体、及び式（3A⁺）で示されるサレンマンガン錯体のカチオンは、触媒として機能する。

[0022] 本実施形態のアンモニアの分解方法を利用した、アンモニアを燃料とする燃料電池について説明する。

[0023] <アンモニアを燃料とする燃料電池>

図1はアンモニアを燃料とする燃料電池100の構成を模式的に示す断面図である。アンモニアを燃料とする燃料電池100について説明する。燃料電池100は、アノード触媒層103、カソード触媒層105及び両触媒層に挟持された電解質膜107を有し、カソード触媒層105は外側にガス拡散層101を有しており、アノード触媒層103は外側にガス拡散層102を有している。これらのガス拡散層102、アノード触媒層103、電解質膜107、カソード触媒層105及びガス拡散層101より構成されるデバイスを、膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly、以下「MEA」と略称する)という。燃料電池100は、通常、このMEAがセパレータ109に挟持されている。更に、触媒層及びガス拡散層からなる構成物を、ガス拡散電極(Gas Diffusion Electrode、以下「GDE」と略称する)という。

[0024] 燃料電池100は、電解質膜107として、イオン交換樹脂膜等を用いて、カソード触媒層105である酸化剤極において、酸素、電子及び水との反応($O_2 + 4e^- + 4H_2O \rightarrow 4OH^-$)により生成した水酸化物イオンが、電解質膜107を通過してアノード触媒層103である燃料極へと移動し、燃料極においてアンモニアを反応させることで($2NH_3 \rightarrow N_2 + 6e^- + 6H^+$)、窒素、電子及びプロトンを生産させる。イオン交換樹脂膜としては、酸化剤極で生成した水酸化物イオンを燃料極へと移動させることができるものであれば、特に限定されないが、例えば、カチオン交換膜、アニオン交換膜等が挙げられる。このうちアニオン交換膜が好ましい。アニオン交換膜としては、例えば、第四級アンモニウム基、ピリジニウム基などのアニオン交換基を有するアニオン交換樹脂を含有する固体高分子膜が挙げられる。このうちアニオン交換膜が好ましい。アニオン交換膜の具体例としては、例えば、Fumasep社製のアニオン交換膜であるFAP、FAP-450、FAA-3、FAS、FAB、AMI-7001、AGC社製のアニオン交換膜であるAMV、AMT、DSV、AAV、ASV、ASV-N、AHO、AP

S4等が挙げられ、このうちFumasep社製のFAP-450、FAA-3及びAGC社製のASV-Nが好ましい。

[0025] アノード触媒層103は、触媒成分（上述した本発明に関わるサレンマンガニ錯体）、触媒成分を吸着するための触媒担体及び電解質を含んでいる。一方、カソード触媒層105は、触媒成分、触媒成分を担持するための触媒担体及び電解質を含む。カソード触媒層105における触媒成分としては、特に制限なく公知の触媒を使用することができる。カソード触媒層105に用いられる触媒成分としては、例えば、白金、金、銀、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、タングステン、鉛、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガニ、バナジウム、モリブデン、ガリウム、アルミニウム等の金属およびこれらの合金などが挙げられ、このうち白金が好ましい。

[0026] 各触媒層103, 105における触媒担体としては、例えば、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、種々の炭素原子を含む材料を炭化し賦活処理した活性炭、コークス、天然黒鉛、人造黒鉛、グラファイト化カーボンなどの炭素質材料、ニッケル又はチタン等の金属メッシュ、金属発泡体等が挙げられる。このうち、比表面積が高く電子伝導性に優れることから、触媒担体としては、カーボンブラックが好ましい。

[0027] 各触媒層103, 105における電解質としては、例えば、アニオン交換イオノマーであるFumasep社製のFumion FAA-3-SOLUTION-10、アニオン伝導イオノマーであるトクヤマ社製のA3ver. 2、AS-4（A3ver. 2及びAS-4は、例えば雑誌「水素エネルギーシステム」、Vol. 35、No. 2、2010年、9ページに記載がある。）、ナフィオン（登録商標、デュポン株式会社製）、アクイヴィオン（登録商標、ソルベイ株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）等のフッ素系スルホン酸ポリマー等が挙げられ、このうちFumion FAA-3-SOLUTION

− 10 及び AS − 4 が好ましい。

[0028] セパレータ 109 としては、ガス不透過の導電性部材であればよく、例えばカーボン圧縮してガス不透過としたカーボン板であってもよいし、ソリッドな金属板であってもよい。セパレータ 109 とアノード側のガス拡散層 102 との間には、アンモニアが供給される流路が設けられている。セパレータ 109 とカソード側のガス拡散層 101 との間には、酸素又は空気が供給されるガス通路が形成されている。

[0029] なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

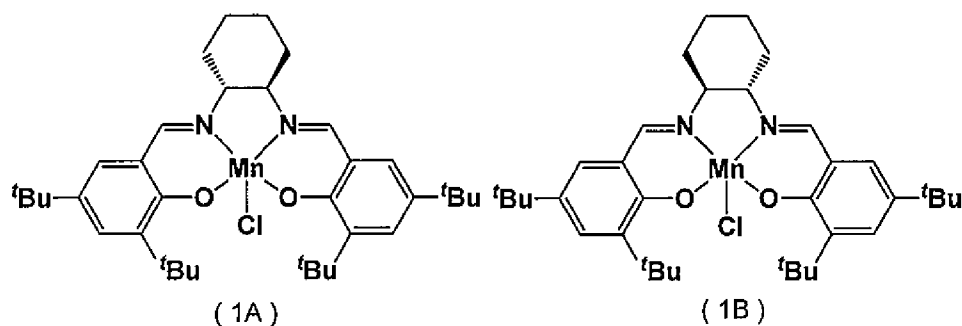
実施例

[0030] 以下に、本発明の実施例について説明する。なお、以下の実施例は本発明を何ら限定するものではない。

[0031] [実験例 1]

触媒、酸化剤、塩基を用い、アンモニアの酸化分解を試みた。サレンマンガン錯体 (1A) は、Strem 社、東京化成工業社等から入手可能であり、サレンマンガン錯体 (1A) のエナンチオマーであるサレンマンガン錯体 (1B) は、Strem 社、富士フイルム和光純薬社等から入手できる。

[化7]



[0032] 実験例 1 では、サレンマンガン錯体 (1A) (6.4 mg、0.01 mmol) と、アンモニウム塩としてのアンモニウムトリフラート (501 mg、3.0 mmol) と、酸化剤としての $[(p\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+] + [\text{SbCl}_6]^-$ (2a) (735 mg、0.9 mmol) と、塩基としての 2, 4

、6-コリジン（0.4 mL、3.0 mmol）とを、5 mLのアセトニトリル中、1気圧のアルゴン雰囲気下、 -40°C で2時間攪拌した後、室温で4時間攪拌した。その結果、4.3当量（酸化剤基準で収率29%）の窒素が確認された。

[0033] [実験例2]

実験例2では、電気化学的酸化条件でのアンモニアの分解について知見を得るため、サイクリックボルタンメトリ（CV）測定を行った。すなわち、ガラス状炭素（Glassy Carbon）電極を作用電極とし、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファートを支持電解質として用いて、アセトニトリル10 mL中、サレンマンガン錯体（1a）（0.01 mmol、1 mM）、アンモニア（0.15 mmol）の存在下、スキャン速度 1 mV/s にてCV測定を行った。得られた電流-電位曲線のグラフを図2に示す。このグラフから、アンモニアの酸化分解における定常電流が確認された。その値は $80\text{ }\mu\text{A}$ であった。

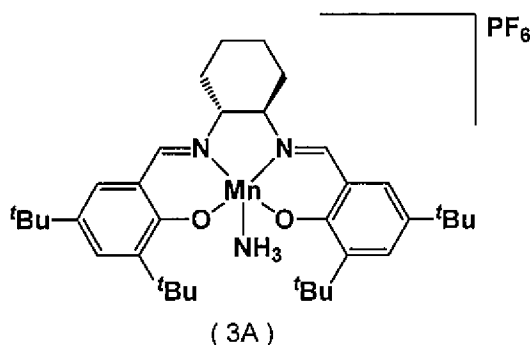
[0034] [比較例1]

比較例1として、サレンマンガン錯体（1a）を使わないこと以外は、実験例2と同じ実験条件にてCV測定を行ったところ、図2の比較例1に示すグラフが得られ、定常電流は観測されなかった。この結果により、アンモニアの酸化分解は電気化学的酸化条件においても進行することが確認できた。

[0035] [合成例1]

下記式にしたがって、サレンマンガン錯体（3A）

[化8]



を合成した。サレンマンガン錯体 (1 A) (63.5 mg、0.1 mmol) を、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム (163 mg、1 mmol) を加えたメタノール (10 mL) 中で攪拌することで、サレンマンガン錯体 (3 A) を粗物で取り出した。続いて、サレンマンガン錯体 (3 A) (74.4 mg、0.10 mmol) をアンモニア-メタノール溶液 (2 mol/L、2 mL) 中において、10分攪拌した。次に、 -30°C で再結晶することにより、サレンマンガン錯体 (3 A) を結晶性固体として得た (27.6 mg, 収率36%)。サレンマンガン錯体 (3 A) のスペクトルデータは以下のとおりである。

Magnetic susceptibility (Evans' Method) :

$\mu_{\text{eff}} = 4.8 \mu_{\text{B}}$ in CDCl_3 at 298 K.

Anal. calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{55}\text{F}_6\text{O}_2\text{N}_3\text{PMn}$ (3 A) :
C, 56.76; H, 7.28; N, 5.52.

Found :

C, 56.80; H, 7.31; N, 5.12.

ESI-TOF-MS (MeOH) : 616.5 (m/z).

[0036] [実験例3]

実験例3では、サレンマンガン錯体 (3 A) (7.6 mg、0.01 mmol) と、アンモニウム塩としてのアンモニウムトリフラート (501 mg、3.0 mmol) と、酸化剤としての $[(p\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+][\text{SbCl}_6]^-$ (2 a) (735 mg、0.9 mmol) と、塩基としての2,4,6-トリジン (0.4 mL、3.0 mmol) とを、5 mLのアセトニトリル中、1気圧のアルゴン雰囲気下、 -40°C で2時間攪拌した後、室温で4時間攪拌した。その結果、3.0当量 (酸化剤基準で収率20%) の窒素が確認された。

[0037] [実施例4] 燃料電池の発電試験1

サレンマンガン錯体 (1 A) をアノード触媒層の触媒として用いた、アン

モニアを燃料とする燃料電池の発電試験を行った。燃料電池のMEAは、カソード側のGDE、アノード側のGDE及び電解質膜により作製した。

[0038] カソード側のGDEは、以下のように作製した。カソード触媒層にて用いる触媒インクは、白金担持カーボンである電極触媒（田中貴金属工業社製、白金含有量：46.5重量%、品名「TEC10E50E」）、脱イオン水、エタノール（富士フィルム和光純薬社製）及び、アニオン伝導イオノマー分散液〔Fumasep社製のFumion FAA-3-SOLUTION（10重量%のN-メチル-2-ピロリドン分散液）〕を用いて調製した。ここでは、触媒インク中のアニオン伝導イオノマーの割合は、28重量%になるように調製した。ガラス製のバイアル瓶に、電極触媒、脱イオン水、エタノールおよびアニオン伝導イオノマー分散液を、この順序で加えて、得られた分散溶液を、マイクロテック・ニチオン社製の超音波ホモジナイザーSmurt NR-50Mを用いて超音波を出力40%に設定して30分間照射することで、触媒インクを調製した。次に、この触媒インクを、80℃に設定したホットプレートに固定したカーボンペーパー（東レ社製の「TGPH-090」を2.5cm×3cmの長方形にカットしたもの）であるガス拡散層に塗布した。塗布量は、塗布した面1cm²あたりの白金量が1mgとなるようにして、カソード触媒層及びガス拡散層からなるカソード側のGDE（該GDE上には白金触媒（7.5mg）が含まれる）を作製した。

[0039] 上述の触媒インク中のアニオン伝導イオノマーの割合について説明する。触媒インクの調製では、下記式から算出されるアニオン伝導イオノマーの割合（重量%）を28重量%となるようにした。なお、式中、アニオン伝導イオノマーを「イオノマー」と略記した。

イオノマーの割合（重量%）＝

$$\left[\frac{\text{イオノマーの固形分（重量）}}{\text{電極触媒（重量）} + \text{イオノマーの固形分（重量）}} \right] \times 100$$

具体的には10重量%のアニオン伝導イオノマーの分散液を用いた場合、電極触媒の量を100.0mg、アニオン伝導イオノマーの分散液の量を3

89.0 mg、脱イオン水の量を0.6 mL、エタノールの量を5.1 mLと設定した。

[0040] アノード側のGDEは、以下のようにして作製した。アノード触媒層にて用いる触媒インクは、サレンマンガニ錯体(1A)(46.5 mg)、カーボンブラック(53.5 mg、ライオン社製、ケッチェンブラック、品名「EC300J」)、脱イオン水、エタノール(富士フイルム和光純薬社製)、およびアニオン伝導イオノマー分散液[Fumasep社製のFumion FAA-3-SOLUTION(10重量%のN-メチル-2-ピロリドン分散液)]を用いて調製した。ここでは、触媒インク中のアニオン伝導イオノマーの割合は、28重量%になるように調製した。ガラス製のバイアル瓶に、サレンマンガニ錯体、カーボンブラック、脱イオン水、エタノールおよびアニオン伝導イオノマー分散液を、この順序で加えて、得られた分散溶液を、マイクロテック・ニチオン社製の超音波ホモジナイザーSmurt NR-50Mを用いて超音波を出力40%に設定して30分間照射することで、触媒インクを調製した。次に、この触媒インクを、80°Cに設定したホットプレートに固定したカーボンペーパー(東レ社製の「TGPH-090」を2.5 cm×3 cmの長方形にカットしたもの)であるガス拡散層に塗布した。塗布量は、塗布した面1 cm²あたりのサレンマンガニ錯体の量が1 mgとなるようにして、アノード触媒層及びガス拡散層からなるアノード側のGDE(該GDE上にはサレンマンガニ錯体(7.5 mg)が含まれる)を作製した。

[0041] 上述の触媒インク中のアニオン伝導イオノマーの割合について説明する。触媒インクの調製では、下記式から算出されるアニオン伝導イオノマーの割合(重量%)を28重量%となるようにした。なお、式中、アニオン伝導イオノマーを「イオノマー」と略記した。

$$\begin{aligned} & \text{イオノマーの割合(重量\%)} = \\ & \left[\frac{\text{イオノマーの固形分(重量)}}{\text{マンガニ錯体(重量)} + \text{カーボンブラック(重量)} + \text{イオノマーの固形分(重量)}} \right] \times 100 \end{aligned}$$

具体的には、10重量%のアニオン伝導イオノマーの分散液を用いた場合、サレンマンガン錯体(46.5mg)、カーボンブラック(53.5mg)、アニオン伝導イオノマーの分散液の量を389.0mg、脱イオン水の量を0.6mL、エタノールの量を5.1mLと設定した。

[0042] 電解質膜としては、Fumasep社製のFAA-3(膜厚50 μ m)を用いた。

[0043] アノード側のGDE、電解質膜、カソード側のGDEを、この順番にて組み合わせてMEAを作製した。そのMEAを、2.5cm \times 3cmの長方形の電極面積を有する単セル(日産化学社製、燃料電池セル)に配置して、燃料電池の発電試験を、電気化学測定システム(プリンストンアプライドリサーチ社製、VersaSTAT4)を用いて行い電流密度と電圧とを測定した。また、開回路電圧(Open Circuit Voltage、以下「OCV」と略称する。)を測定した。なお、OCVは、単セルに電圧または電流を印加していない状態の電位である。発電試験の条件は以下の通りである。

[0044] <発電試験条件>

単セル温度：25~28 $^{\circ}$ C(室温)

アノード側の燃料供給：アノード側燃料溶液(7mL)を一括で供給

カソード側の燃料供給：酸素を充填した実験用風船を供給口に装着して供給

なお、アノード側燃料溶液には、スクリー管にアンモニウムトリフラート(1.00g, 6.0mmol)、脱イオン水(10mL)及び2,4,6-コリジン(0.80mL, 6.0mmol)を加えて調製したアノード側燃料溶液を用いた。

[0045] 単セルのOCVは0.46Vであった。電流密度及び電圧の結果を表1に示す。

[0046]

[表1]

電流密度 (mA/cm ²)	電圧 (V)
0.02	0.36
0.03	0.20
0.04	0.04

[0047] [実施例5] 燃料電池の発電試験2

ここでは、電解質膜として、AGC社製のASV-N（膜厚100 μ m）を用いた以外は、実施例4と同様にして、アンモニアを燃料とする燃料電池の発電試験を行った。単セルのOCVは0.11Vであった。電流密度及び電圧の結果を表2に示す。

[0048] [表2]

電流密度 (mA/cm ²)	電圧 (V)
0.02	0.10
0.04	0.08
0.05	0.05
0.07	0.02

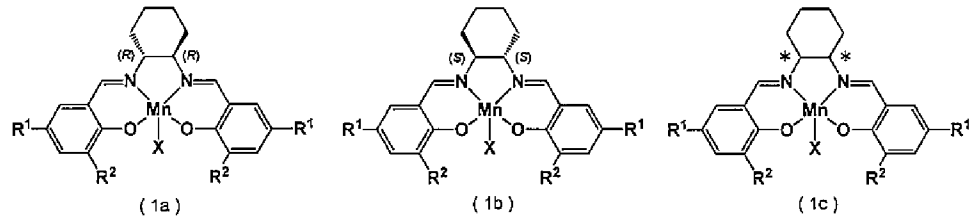
産業上の利用可能性

[0049] 本発明に関わるアンモニアの酸化分解法に用いるサレンマンガン錯体は、アンモニアの分解に利用可能であり、更には、アンモニアを燃料とする燃料電池のアノード触媒層にて触媒として利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] サレンマンガン錯体及び塩基の存在下、アンモニアを酸化分解して窒素とプロトンと電子を得るアンモニアの分解方法であって、前記サレンマンガン錯体は、式(1a)、式(1b)又は式(1c)

[化1]



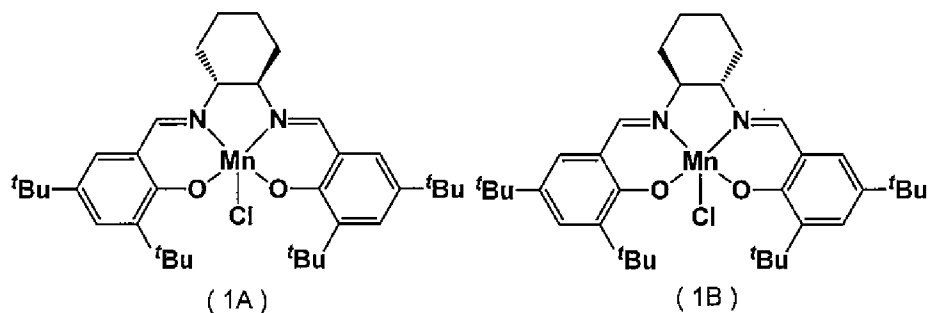
(式中、R¹及びR²は同じであっても異なってもよいC₁~C₄アルキル基を表し、Xは、1価のアニオン、軸配位子又はハロゲン原子である。)

で示される錯体である、

アンモニアの分解方法。

[請求項2] 前記サレンマンガン錯体は、下記式(1A)又は式(1B)

[化2]



で示される錯体である、請求項1に記載のアンモニアの分解方法。

[請求項3] 前記アンモニアは、系内でアンモニウム塩と塩基との反応により生成させる、請求項1又は2に記載のアンモニアの分解方法。

[請求項4] 前記塩基は、2位から6位までの少なくとも1つに置換基を有するピリジンである、請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のアンモニアの分解方法。

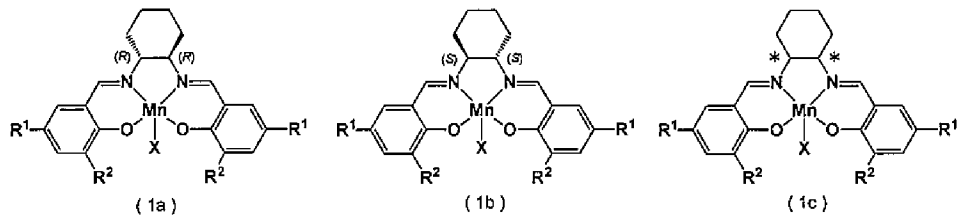
[請求項5] 前記塩基は、2, 4, 6-コリジンである、請求項4に記載のアンモニアの分解方法。

[請求項6] 前記酸化分解は、トリアリールアミンの一電子酸化体を含む酸化剤を用いることにより行う、請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のアンモニアの分解方法。

[請求項7] 前記酸化分解は、反応温度 -80°C ~ 60°C で行う、請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のアンモニアの分解方法。

[請求項8] サレンマンガン錯体及び塩基の存在下、アンモニアを酸化分解して窒素とプロトンと電子を得るアンモニアの分解方法を利用したアンモニアを含む燃料を使用する燃料電池であって、前記サレンマンガン錯体は、式(1a)、式(1b)又は式(1c)

[化3]



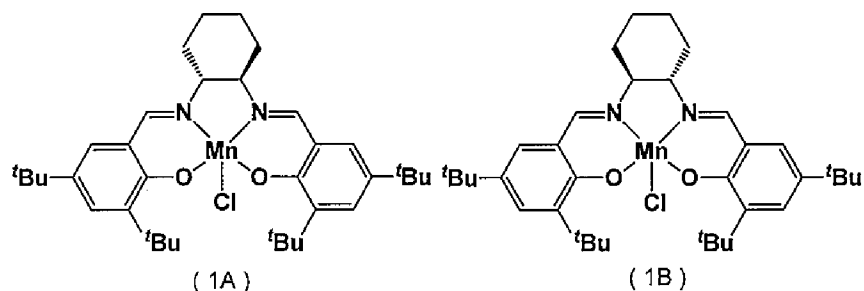
(式中、 R^1 及び R^2 は同じであっても異なってもよいC1~C4アルキル基を表し、Xは、1価のアニオン、軸配位子又はハロゲン原子である。)

で示される錯体である、

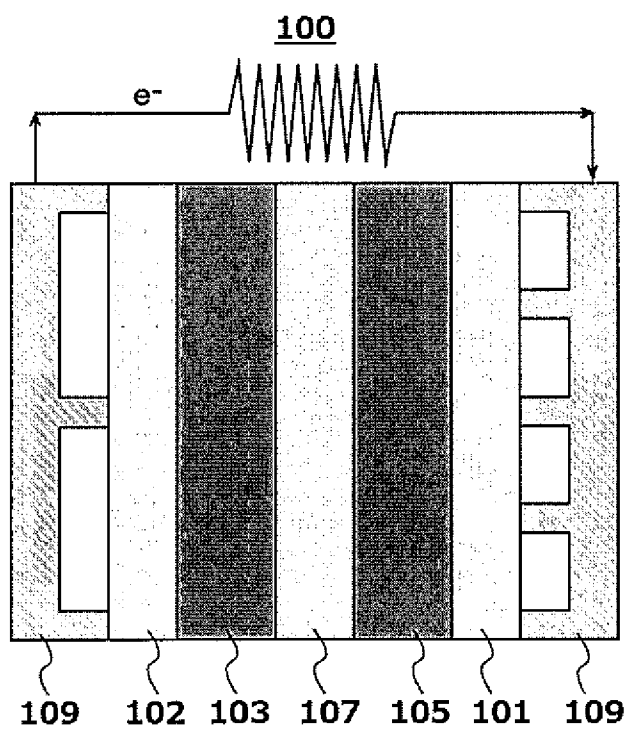
アンモニア燃料電池。

[請求項9] 前記サレンマンガン錯体は、下記式(1A)又は式(1B)

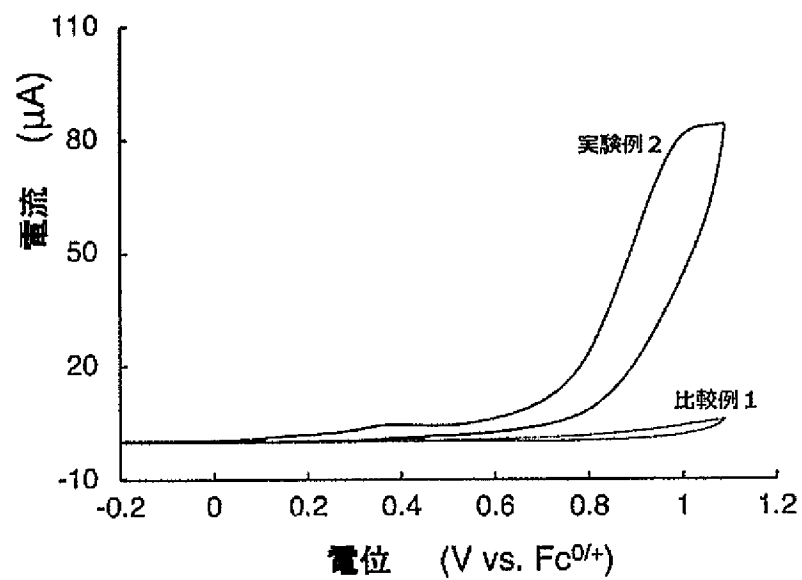
[化4]



[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/008228

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B 21/02(2006.01)i; C07C 251/24(2006.01)i; C07F 13/00(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i; H01M 8/22(2006.01)i; B01J 31/16(2006.01)i FI: C01B21/02 A; H01M8/22; H01M4/90 Y; B01J31/16 M; C07C251/24; C07F13/00 A CSP According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																							
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B21/00-21/02; H01M4/86-4/98; H01M8/00-8/0297; H01M8/08-8/2495; C07C251/24; C07F13/00; B01J21/00-38/74 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)</p>																							
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2016-67964 A (KYOTO UNIVERSITY) 09 May 2016 (2016-05-09) entire text</td> <td align="center">1-16</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>WO 2016/035705 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 10 March 2016 (2016-03-10) entire text</td> <td align="center">1-16</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2016-102037 A (FUJIFILM CORPORATION) 02 June 2016 (2016-06-02) entire text</td> <td align="center">1-16</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2014-196231 A (FUJIFILM CORPORATION) 16 October 2014 (2014-10-16) entire text</td> <td align="center">1-16</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2002-284758 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.) 03 October 2002 (2002-10-03) entire text</td> <td align="center">1-16</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>GANLEY, Jason C., Journal of Power Sources, 2008, 178, pp. 44-47, entire text</td> <td align="center">1-16</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2016-67964 A (KYOTO UNIVERSITY) 09 May 2016 (2016-05-09) entire text	1-16	A	WO 2016/035705 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 10 March 2016 (2016-03-10) entire text	1-16	A	JP 2016-102037 A (FUJIFILM CORPORATION) 02 June 2016 (2016-06-02) entire text	1-16	A	JP 2014-196231 A (FUJIFILM CORPORATION) 16 October 2014 (2014-10-16) entire text	1-16	A	JP 2002-284758 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.) 03 October 2002 (2002-10-03) entire text	1-16	A	GANLEY, Jason C., Journal of Power Sources, 2008, 178, pp. 44-47, entire text	1-16
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
A	JP 2016-67964 A (KYOTO UNIVERSITY) 09 May 2016 (2016-05-09) entire text	1-16																					
A	WO 2016/035705 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 10 March 2016 (2016-03-10) entire text	1-16																					
A	JP 2016-102037 A (FUJIFILM CORPORATION) 02 June 2016 (2016-06-02) entire text	1-16																					
A	JP 2014-196231 A (FUJIFILM CORPORATION) 16 October 2014 (2014-10-16) entire text	1-16																					
A	JP 2002-284758 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.) 03 October 2002 (2002-10-03) entire text	1-16																					
A	GANLEY, Jason C., Journal of Power Sources, 2008, 178, pp. 44-47, entire text	1-16																					
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																							
<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>																							
Date of the actual completion of the international search 06 May 2021 (06.05.2021)		Date of mailing of the international search report 18 May 2021 (18.05.2021)																					
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.																					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/008228

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-67964 A	09 May 2016	(Family: none)	
WO 2016/035705 A1	10 Mar. 2016	(Family: none)	
JP 2016-102037 A	02 Jun. 2016	(Family: none)	
JP 2014-196231 A	16 Oct. 2014	US 2015-0376218 A1 entire text	
JP 2002-284758 A	03 Oct. 2002	US 2003-0139627 A1 entire text EP 001375478 A1 entire text	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 21/02(2006.01)i; C07C 251/24(2006.01)i; C07F 13/00(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i; H01M 8/22(2006.01)i; B01J 31/16(2006.01)i FI: C01B21/02 A; H01M8/22; H01M4/90 Y; B01J31/16 M; C07C251/24; C07F13/00 A CSP</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B21/00-21/02; H01M4/86-4/98; H01M8/00-8/0297; H01M8/08-8/2495; C07C251/24; C07F13/00; B01J21/00-38/74</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2016-67964 A (国立大学法人京都大学) 09.05.2016 (2016 - 05 - 09) 全文	1-16								
A	WO 2016/035705 A1 (富士フイルム株式会社) 10.03.2016 (2016 - 03 - 10) 全文	1-16								
A	JP 2016-102037 A (富士フイルム株式会社) 02.06.2016 (2016 - 06 - 02) 全文	1-16								
A	JP 2014-196231 A (富士フイルム株式会社) 16.10.2014 (2014 - 10 - 16) 全文	1-16								
A	JP 2002-284758 A (科学技術振興事業団) 03.10.2002 (2002 - 10 - 03) 全文	1-16								
A	GANLEY Jason C., Journal of Power Sources, 2008, 178, p.44-47 全文	1-16								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p>	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>									
<p>国際調査を完了した日</p> <p>06.05.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>18.05.2021</p>									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>廣野 知子 4G 9266</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/008228

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-67964 A	09.05.2016	(ファミリーなし)	
WO 2016/035705 A1	10.03.2016	(ファミリーなし)	
JP 2016-102037 A	02.06.2016	(ファミリーなし)	
JP 2014-196231 A	16.10.2014	US 2015-0376218 A1 全文	
JP 2002-284758 A	03.10.2002	US 2003-0139627 A1 全文 EP 001375478 A1 全文	