

水の燃料化のための高活性高分子触媒膜の創製

Creation of active polymer-film-based catalysts to utilize water as fuel

研究代表者 新潟大学教育人間科学部 助教授 八木政行

Faculty of Education and Human Sciences, Niigata University

Associate Professor, Masayuki Yagi

和文アブストラクト

エネルギー・環境問題を背景として、燃料電池、太陽光電池、人工光合成などのクリーンで、安全なエネルギー供給システムの開発の要望が高まっている。太陽光により水を酸化 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2 (4\text{e}^- + 4\text{H}^+)$) し、 H_2 (燃料) を生成する、いわば“水の燃料化”はエネルギー・環境問題の本質的な解決策の一つとなることが期待される。しかしながら、高活性で安定な水の酸化触媒系の報告例はきわめて少ないため、水の燃料化の研究には課題が残されている。我々は水の酸化触媒系を構築するために、 Mn_4O_4 立方体錯体 / 高分子触媒膜を創製する研究に既に着手している。この研究を実施中、 $\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}$ 錯体が均一水溶液中で触媒として全く機能しないのに対し、これを粘土に吸着させた場合には活性な触媒として働くことを見出した。本研究では水の酸化触媒膜の創製に加え、高分子膜や層状化合物中の不均一反応場でのマンガン錯体の反応性を明らかにし、高活性な水の酸化触媒系を創生する。

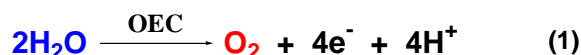
Abstract

Current social problems on energy and environment require a clean and safe energy providing system such as fuel cell, solar cell and artificial photosynthesis. We now propose the construction of an artificial energy-providing-system with water as fuel to resolve the current social problems. The utilization of water as fuel is based on a water oxidation reaction, $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2 (4\text{e}^- + 4\text{H}^+)$. However, there has been only a few report of highly active and stable catalysis system for water oxidation. We found that the reaction of di- μ -oxo Mn dimer with Ce^{IV} oxidant leads to the decomposition of the complex to the permanganate ion without O_2

evolution in an aqueous solution, but catalytically producing O₂ from water when the complex is adsorbed on clay compounds. Our attention was focused on this result, and we will study the catalytic mechanism by the complex adsorbed on clay compounds to create an active and stable catalyst system.

1. 研究目的

光合成では、酸素発生錯体(Oxygen Evolving Complex; OEC)とよばれるマンガン蛋白が酵素となり、水の酸化による酸素発生を実現している。(式(1)) OECは

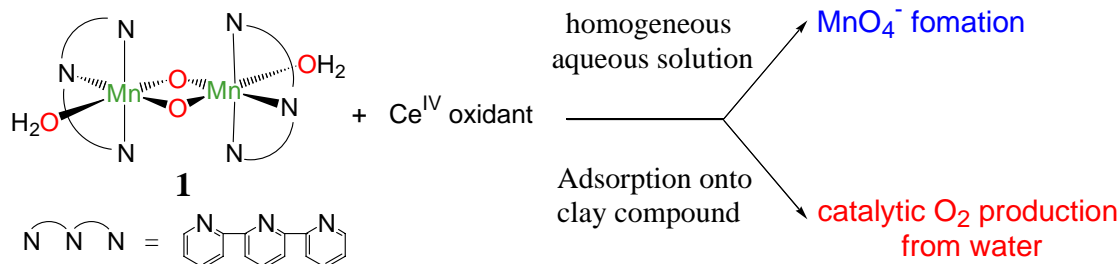


Mn₄O_xCaCl_yの化学組成を有することが知られているが、その化学構造の詳細および酸素発生機構は未だ明らかにされていない。(J. Biol. Inorg. Chem. 2002, 7, 2-22.) これまでOEC構造モデルとして多くのマンガンオキソ錯体が合成されているが、触媒化学的に水から酸素を発生させた例は報告されていない。(Chem. Rev. 1997, 97, 1-24; *ibid.* 2001, 101, 21-35.)本研究では、OEC酵素モデルとして人工的に水からの酸素発生を実現し、その触媒機構を解明

することを目的とする。

2. 研究の経過

末端水配位子を有するμ-ジオキソ二核マンガン錯体(1)を合成し、Ce(IV)酸化剤を用いて1の水の酸化触媒能を調べた。その結果、1とCe(IV)酸化剤を水溶液中で反応させても全く酸素を発生しなかったのに対し、カオリン、モンモリロナイトおよびマイカなどの粘土化合物に1を吸着させることにより、1が触媒として働き、水から酸素が発生することを見出した。(Scheme 1; J. Am. Chem. Soc., in revision) 末端水配位子を持たない類似構造錯体との活性の比較から、末端水配位子から誘導されるマンガニルオキソの分子間カップリングにより酸素が発生する



Scheme 1 Reactions of complex 1 with Ce(IV) oxidant.

と考えられた。

いずれの粘土化合物を用いた場合でも 1 の見かけのターンオーバー速度 (k_{app} / s^{-1}) は吸着度 ($\Phi_{ads} / \%$) に関係付けられることがわかった。 Φ_{ads} が約50%以下のときには k_{app}

は Φ_{ads} に対して直線的に増加し、50%程度で最大を経てその後減少した。 Φ_{ads} が高いとき 1 は溶液中に溶出してしまうため、 k_{app} は減少したと考えられる。 Φ_{ads} の低いときの直線の傾きは、粘土化合物に吸着した 1 固有のターンオーバー速度を表し、これは用いた粘土化合物に依ることがわかった。1 吸着粘土の粉末X線回折の結果より、Figure 1に示すように用いた粘土により吸着様式が異なることがわかり、層間に 1 が 1 層挿入されたマイカ吸着錯体で最も高い活性を示すことがわかった。

(*J. Am. Chem. Soc.*, to be submitted)

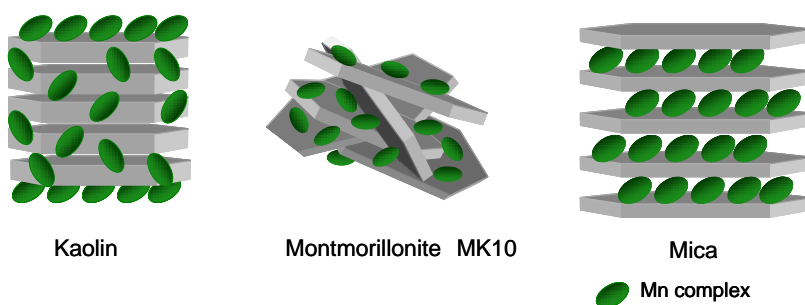


Figure 1 Suggested adsorption modes of 1 onto clay

3 . 研究成果

1 からの酸素発生機構を提案した。粘土化合物吸着マンガン錯体における酸素発生で吸着度と吸着様式が重要であることが見出された。この結果を発展させ、1 を吸着させたアニオン性高分子膜を用いて酸素発生実験を行ったところ、水からの触媒化学的酸素発生を見出した。今後、精密構造制御された高分子膜にマンガン錯体を吸着させ、触媒活性におよぼす高分子膜の1次構造ならびにコンホメーションの効果を明らかにする予定である。

< 関連する発表論文および口頭発表 >

- 1) 八木政行、人工光合成システムのための酸素発生錯体，特集＝クリーンエネルギーと高分子，高分子，2003，52 (5)，333-333.
- 2) M. Yagi, K. Narita, Catalytic O₂ evolution from water induced by immobilization of $[(OH_2)(terpy)Mn(\mu-O)_2Mn(terpy)(OH_2)]^{3+}$ complex onto clay compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, in revision.
- 3) M. Yagi, K. Narita, K. Shimizu, T. Kaneko, M. Teraguchi, T. Aoki, Mechanism of catalytic water oxidization by di- μ -oxo dinuclear manganese complex intercalated in clay layers, *J. Am. Chem. Soc.*, to be submitted.

- 4) M. Yagi, K. Narita, Takashi. Kaneko, Masahiro. Teraguchi, Toshiki. Aoki, Catalyst membrane for O₂ production from water by hybridization of di-μ-oxo dinuclearmanganese complex to a functional polymer film, *Macromolecules*, to be submitted .
- 5) M. Yagi, K. Narita, Redox property and dimerization reaction of monomanganese complex [Mn(terpy)₂]²⁺ as a synthetic model of photosynthetic water oxygen complex, *Inorg. Chem.*, to be submitted.
- 6) 二核マンガン錯体による水からの触媒化学的酸素発生機構、 八木 政行、成田康明、第53回錯体化学討論会講演要旨集p49、2003年9月24 ~ 26日
- 7) 光合成酸素発生錯体の合成化学モデル:Mn₄O₄立方体錯体誘導体の合成と高分子膜化、桑原貴之、八木 政行、第 53 回錯体化学討論会講演要旨集 p346、2003 年 9 月 24 ~ 26 日
- 8) 高分子膜によるMn₄O₄立方体核クラスター集積と多電子酸化還元過程の解析、 八木 政行、桑原貴之、寺口昌宏、金子隆司、青木俊樹、第53回高分子学会年次大会、2004年5月25 ~ 27日