

# 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

近年、エネルギー・環境問題が大きな社会問題として取りざたされている。これらの問題を解決するために、環境調和型エネルギー供給システムの創出が重要との立場から、水を燃料とするエネルギー供給システムの構築を提案する。水の燃料化は $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$  ( $4\text{e}^- + 4\text{H}^+$ )の水の酸化反応で表される。我々は最近、 $\text{L}_6\text{Mn}_4\text{O}_4$ 立方体錯体 (L = diphenylphosphinate anion) の $\text{Mn}_4\text{O}_4$ 核のオキソが $\text{O}_2$ 分子と $\text{H}_2\text{O}$ 分子に変換可能なことを見出した。これに着目して、 $\text{Mn}_4\text{O}_4$ 錯体に基づいた高活性な水の酸化高分子触媒膜を創製することを本研究の目的とした。水の酸化反応は光合成で行われている水からの酸素発生と同様の反応であることから、水の燃料化システムの構築はエネルギー・環境問題の解決のブレークスルーとなるだけでなく、その反応機構の研究により光合成の酸素発生機構の解明という学術的な点でも極めて興味深い結果を与えると期待される。

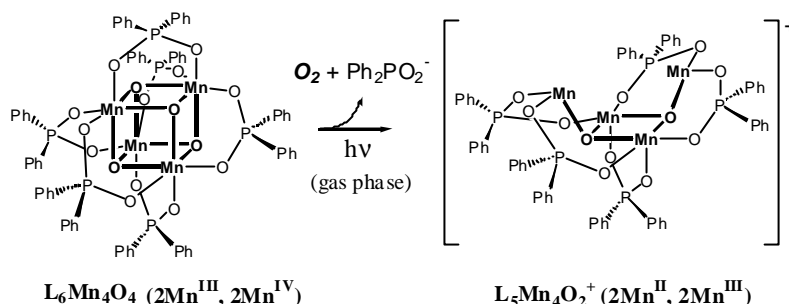
## Abstract

We now propose the construction of an artificial system for utilization of water as fuel to resolve the current social problem on energy and environment. The utilization of water as fuel is based on water oxidation reaction,  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$  ( $4\text{e}^- + 4\text{H}^+$ ). We have recently reported the synthesis of the first example of a  $\text{Mn}_4\text{O}_4$  cubane core in a molecular complex that has each face bridged by a diphenylphosphinate chelate,  $\text{L}_6\text{Mn}_4\text{O}_4$  (L = diphenylphosphinate anion). The  $[\text{Mn}_4\text{O}_4]^{n+}$  cubane core was found to be a reactive intermediate for the chemical transformation of the oxo bridges to both water and  $\text{O}_2$ . Attention was focused on this result,

and we will create an active catalyst polymer film based on  $Mn_4O_4$  cubane complex in the applying research.

## 1. 研究目的

エネルギー・環境問題が取りざたされている今日では、太陽電池や燃料電池などのクリーンで、安全なエネルギー供給システムの構築が重要課題である。本研究では、環境調和型エネルギー供給システムを創生するために、太陽光による水の酸化 ( $2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2 (4e^- + 4H^+)$ ) により  $H_2$  (燃料) を生成・蓄積する、いわば水の燃料化システムの構築を目指した。我々は、UV光照射により  $L_6Mn_4O_4$  立方体錯体 (1) から  $[L_5Mn_4O_2]^+$  “Butterfly”型錯体への選択的な分子構造変換により酸素を発生することを見出した。(Scheme 1) これに基づき、この分子構造変換を利用した水の酸化触媒素子の開発、さらにこの



Scheme 1  $L_6Mn_4O_4$  錯体からの光化学的酸素発生

素子を基本とした高分子触媒膜を創製することを目的とした。

## 2. 研究の経過

### 1) $L_6Mn_4O_4$ 立方体錯体に基づく水の酸化触媒膜の創製

錯体1の溶解度、ならびに高分子との親和性を改善するために、ジフェニルスルホン酸のフェニル基にアルキル基を導入した1a~eを合成し、これらと polystyrene または poly(methyl methacrylate) などの高分子

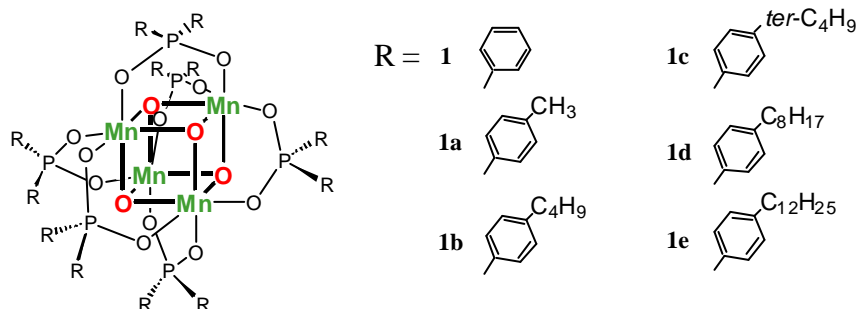


Fig. 1  $L_6Mn_4O_4$  立方体錯体誘導体の構造

との混合溶液から溶媒除去により1 a~e / 高分子ハイブリッド膜を作成することに成功した。1a / 高分子ハイブリッド膜電極を作成し、水中で初めてMn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>錯体の電気化学応答を得ることに成功した。高分子膜化Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>錯体 / 高分子ハイブリッド膜が水の酸化触媒活性を示すことが示唆された。

## 2) 粘土に吸着した

### [Mn<sub>2</sub><sup>III,IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(terpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>錯体による水からの触媒化学的酸素発生

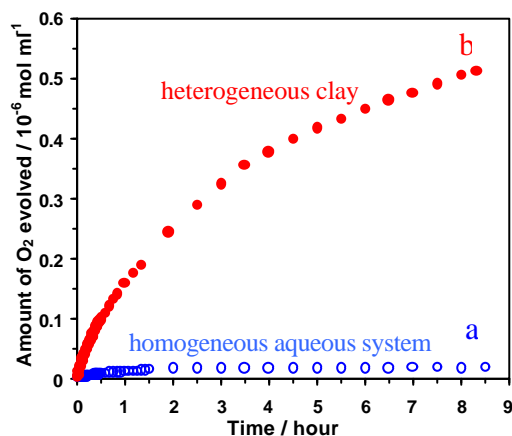
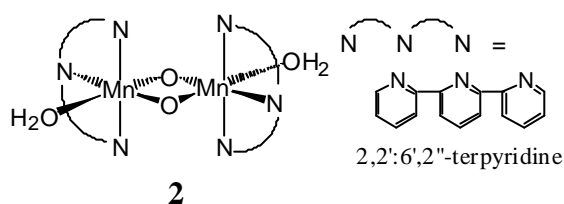


Fig. 1 O<sub>2</sub> evolution by [Mn<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(terpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup> intercalated into a clay using a Ce(IV) oxidant

L<sub>6</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>錯体の比較化合物として

[Mn<sub>2</sub><sup>III,IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(terpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>錯体 (2) を合成した。2の水の酸化触媒活性を明ら

かにするために、水溶液中で2とCe(IV)酸化剤との反応を調べたが、2は過マンガン酸イオンへ分解するのみで、全く酸素を発生しなかった。(Fig. 1a)しかし、2をカオリン粘土に吸着させた場合には、Fig. 1bに示すように酸素が発生し、2が触媒として働くことを見出した。これまでのマンガンオキソ錯体による水の酸化反応に関する研究では、均一水溶液系で反応が試行されており、水からの酸素発生を実現するに至らなかった。本研究の結果は不均一な反応場を提供することにより、二核マンガン錯体が触媒として働くことを示した最初の例であり、錯体の均一溶液中での反応のみならず、不均一反応場での研究の重要性を示唆している。

## 3 . 研究成果

- 1) Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>立方体錯体の高分子膜化に成功した。
- 2) 錯体2は均一水溶液中でのCe(IV)酸化剤との反応で過マンガン酸イオンへ分解するが、錯体2を粘土に吸着させることにより、触媒科学的に水から酸素を発生することを見出した。これはマンガンオキソ錯体による水の触媒化学的酸化の初めての例である。

< 関連する発表論文および口頭発表 >

- 1) Catalytic O<sub>2</sub> evolution from water by [Mn<sup>III,IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(terpy)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> complex adsorbed onto Kaolin clay using a Ce<sup>IV</sup> oxidant, M. Yagi, K. Narita, *Angew. Chem.-Int. Edit*, submitted.
- 2) M. Yagi, T. Kuwabara, T. Kaneko, M. Teraguchi, T. Aoki, Catalytic activity of Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub> active center confined in a polymer tin film as functional model of photosynthetic oxygen-evolving-complex., to be submitted.
- 3) M. Yagi, T. Kuwabara, T. Kaneko, M. Teraguchi, T. Aoki, Functional mimic of photosynthetic O<sub>2</sub> evolution by a supramolecular Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub> core complexes, to be submitted.
- 4) マンガンオキソ錯体[Mn<sub>2</sub><sup>III,IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(terpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>による酸素発生反応の再検証, 八木政行, 成田康明、第81回日本化学会春季年会、2002年3月27日.
- 5) 光合成酸素発生モデルとしての新規 Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 立方体錯体の合成と反応特性, 八木政行, 桑原貴之, 第 81 回日本化学会春季年会, 2002 年 3 月 27 日.
- 6) 二核マンガン錯体吸着粘土による不均一酸素発生系の構築, 八木政行, 成田康明, 第 52 回錯体化学討論会, 2002 年 10 月 1 日.
- 7) 自己組織化四核マンガン立方体錯体による光合成酸素発生中心のモデル化, 八木政行, 桑原貴之, 口昌宏、金子隆司、青木俊樹, 第51回高分子学会北陸支部研究発表会, 2002年11月17日.
- 8) 高分子膜吸着二核マンガン錯体による水の電気触媒化学的酸化, 八木政行, 成田康明, 第51回高分子学会北陸支部研究発表会, 2002年11月17日