

水の完全光分解を実現可能とする 高活性酸素発生触媒の創成

Construction of highly-active oxygen evolving catalysts toward visible-light-induced water splitting

正岡 重行

九州大学 大学院理学研究院 化学部門 助教

Shigeyuki MASAOKA

Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

研究の概要

水素は燃やしても CO_2 を排出せず無害な水にしかならないため、クリーンな次世代エネルギーキャリアとして注目を集めている。しかし現在のところ水素は化石燃料から製造するのが主流であり、本当の意味でクリーンエネルギーとなるためには環境にやさしい水素製造法の開発が必要不可欠である。一方、太陽光エネルギーは、「クリーン」かつ「ほぼ無尽蔵に存在する」エネルギーであり、将来の地球環境とエネルギーの問題を解決するために太陽光をうまく利用するシステムの開発が期待されている。

本課題では、有機 - 無機複合材料を用いた水の可視光分解を目的とし、研究を進める。特に、有機 - 無機複合系光触媒が不得手とする酸素発生触媒の合成法の確立を第一の目的とする。本研究が成就する事により、太陽光エネルギーを用いて水を直接分解し、安価に水素と酸素を製造できるようになり、人類は永遠にエネルギー問題から解放されることになるであろう。

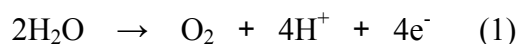
Abstract

Photocatalytic reactions occurring under solar illumination have attracted much attention for the development of fossil-fuel-independent energy systems. Considering the solar spectrum, it is indispensable to develop a visible-light-induced photocatalytic process. In particular, visible-light-induced water splitting into hydrogen gas (H_2) and oxygen gas (O_2) is considered as a key technology because the combustion of hydrogen energy dose not lead to the emission of carbon dioxide (CO_2) which is especially notorious as a greenhouse gas causing the global heating on the earth. In this project, we try to establish photocatalytic systems based on multinuclear metal complexes. In particular, development of efficient oxygen-evolving catalysts is the first target of the project. The project could be a sufficient trigger for the development of fossil-fuel-independent energy systems.

1. 研究目的

化石燃料の使用に伴う環境問題や枯渇問題などを背景に、風力発電や太陽光発電といった、環境に負荷を与えず、またより効率のよい代替エネルギーの開発が望まれている。このような背景の下、太陽光エネルギー変換に関する研究が数多くなされてきた。特に無尽蔵の水を太陽光で直接分解し、水素と酸素を製造することができる光触媒技術が人工光合成技術の一つとして注目され、多くの研究が行われている。

一方、自然界の光合成においては、一般的には水の酸化による酸素発生(式(1))から電子の伝達が始まるが、この反応の活性中心では酸素発生錯体(Oxygen Evolving Complex, OEC)と呼ばれるマンガンクラスターが反応の進行に重要な役割を果たしている。この酸素発生反応を効率よく進行させる金属錯体触媒を開発することは、自然界の光合成を理解する上で、また人工光合成を達成する上で、極めて重要である。



本課題では、水の可視光分解反応に於ける“酸素発生側半反応”に注目し、従来にない高活性酸素発生触媒の創出を目的とし、研究を行った。その結果、特異的に高い活性を有する酸素発

生触媒の発見に至った。

2. 研究経過

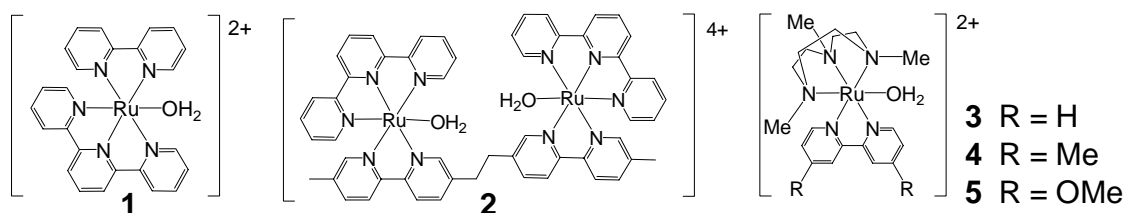
新規酸素発生触媒の開発を目的として、下図に示す錯体 1-5 を合成し、その酸素発生触媒機能を評価した。発生した酸素の定量は、溶存酸素計と H 型反応セルを組み合わせて独自に開発した自動酸素定量システムを用いて行った。また、触媒反応前後の反応溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定することにより、触媒安定性を定量的に評価した。

3. 研究成果

本課題の研究成果は、(i) 単核錯体として高い活性を有する触媒の発見、(ii) 錯体触媒の極めて高い耐久性の証明、(iii) 従来とは異なった反応機構の提唱、の3点に要約される。

(i) 高活性単核錯体の発見

酸素発生反応は4電子の移動を伴う多電子過程であるため、通常、単核ではなく、二核以上の多核錯体が触媒として格段に効果的であることが指摘されてきた(Llobet, *Inorg. Chem. (Review)*, **2008**, 47, 1824.)。最も代表的な例は Meyer らによって報告されたルテニウム二核錯体 $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-O})]^{4+}$ (通称 Ru



blue dimer)であり (Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4029.)。その後 20 年以上、二核錯体を主な研究対象として、酸素発生触媒の開発が行われてきた。

本研究では、新規二核錯体 **2** に加え、単核錯体 **1, 3-5** を合成し、架橋構造が触媒活性に与える影響について比較検討を行った。その結果、二核錯体 **2** だけでなく、単核錯体 **1, 3-5** も、特異的に高い活性を有することが判明した (Masaoka & Sakai, *Chem. Lett.*, **2009**, *38*, 182; Yoshida, Masaoka & Sakai, *Chem. Lett.*, **2009**, in press.)。触媒回転数は 300 以上、酸化剤の酸素変換効率は 95% 以上であり、ほぼ定量的な酸素発生反応が進行していた (図 1)。また、化合物 **3-5** の触媒能を比較すると、bpy 配位子上に導入した置換基の電子供与性の強さに依存して、錯体の触媒活性が高くなることが分かった。

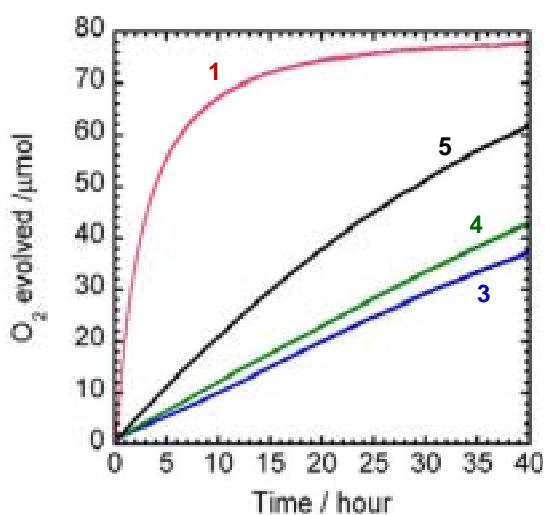


図 1. 化合物 **1, 3-5** を触媒とした時の酸素発生曲線。酸化剤として 400 μmol の Ce(IV) を用いている。

(ii) 単核錯体の高い触媒耐久性

上述のように、単核錯体触媒 **1, 3-5** は、高い触媒回転数・酸化剤変換効率を示すため、高い触媒耐久性を有していると期待される。そこで、触媒反応前後の吸収スペクトルを測定したところ、酸素発生反応前後でほぼ同じ吸収スペクトルが確認され、錯体触媒が酸素発生反応後もほとんど分解していないことが明らかとなった (図 2)。耐久性に乏しい点が課題であった酸素発生触媒の領域において、このような極めて高い耐久性を有する錯体触媒が見つかったこと、また、それらが単核錯体であったことは、大変驚くべき事実である。

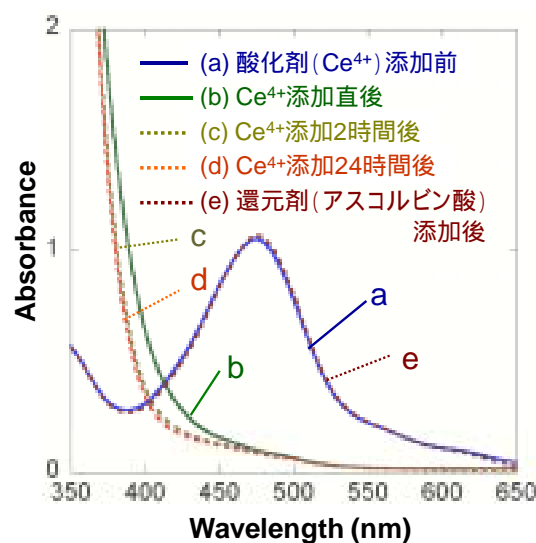


図 2. 酸素発生反応前後の錯体 **1** の吸収スペクトル。反応前 (青実線) と反応後 (赤点線) の吸収スペクトルが一致している。

(iii) 単核錯体の触媒反応機構

反応速度解析の結果、錯体 **1** を触媒とした酸素発生反応は、錯体 **1** に対し

て一次反応で進行していることが分かった。また、電気化学特性の解析により、3電子酸化種 ($\text{Ru}^{(n+3)+}=\text{O}$) を經由して酸素発生反応が進行することが示唆された。この機構は、従来の二核錯体系について提案されてきた、2電子酸化種 ($\text{Ru}^{(n+2)+}=\text{O}$) が会合的に反応する機構とは大きく異なると考えられ、極めて重要な発見であると位置づけられる。

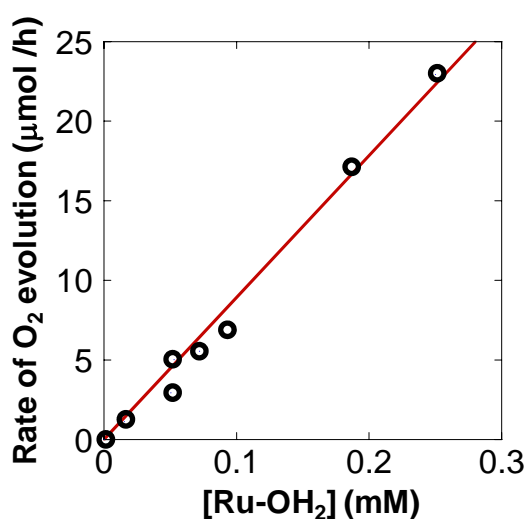


図 3. 酸素発生反応初速度の濃度依存性。酸素発生反応が、錯体 1 に対して一次反応で進行していることを示唆している。

4 . 今後の課題と発展

本研究では、数種のルテニウム単核錯体が、高い活性・極めて高い耐久性を示すことを見出した。しかし、酸性溶液中、高い酸化力を有する Ce(IV) を酸化剤として用いているなど、課題も残っている。将来の実用化を考慮し

た場合、中性条件・より低電位で駆動する触媒系の開発が必要となる。

5 . 発表論文リスト

Masaki Yoshida, Shigeyuki Masaoka, Ken Sakai,

“Oxygen Evolution from Water Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes with a Triazamacrocyclic Ligand in a Facial Fashion”

Chem. Lett., **2009**, in press.

Shigeyuki Masaoka

“Water Splitting into Hydrogen and Oxygen Catalyzed by Multinuclear Metal Complexes”

Invited Lecture at JST ERATO Kitagawa Integrated Pores Project, Kyoto Research Park Bldg #3, Kyoto, Japan, March 31, **2009**.

Shigeyuki Masaoka

“Water Splitting into Hydrogen and Oxygen Catalyzed by Multinuclear Metal Complexes”

Kumamoto Symposium on Design and Applications of Advanced Molecular Materials -Strategies for Novel Energy Conversion by Coordination Compounds-, Kumamoto University, Kumamoto, Japan, December 2, **2008**.