

(様式 3)

平成 24 年度学融合推進センター学融合研究事業 研究成果報告書

研究テーマ名称	界面電子移動反応を利用した水の完全光分解システムの創成
応募事業区分	事業枠③「女性研究者研究支援」
申請代表者氏名	近藤 美欧

○ 研究状況報告

地球上に無尽蔵に降り注ぐ太陽光エネルギーの効率的な利用は、現在我々が直面するエネルギー問題を解決する一つの鍵であると言える。このような背景から、太陽光エネルギーを化学エネルギーへと変換可能な人工光合成技術に高い注目が集まっている。本研究課題では、天然の光合成系に匹敵するエネルギー変換効率を有する人工光合成触媒系の創成を目的とし、(1)高い反応速度を有する酸素発生触媒分子の開発ならびに (2)酸素発生過電圧低下を達成可能なシステムの構築の両面から研究を行うことを目指している。

当該年度においては特に(1)の課題を中心に研究を行ったので以下にその内容を記述する。

○ 当該事業年度において達成された研究成果

平成 24 年度においては、金属多核錯体を利用した高効率な水の酸化(酸素発生)触媒の創成に関して研究を行った。具体的な研究対象としては、鉄イオンと 3,5-bis(2-pyridyl)-pyrazole (bpp)により構築される鉄 5 核錯体を選択した。この鉄 5 核錯体は室温・常圧条件下で、配位子と金属イオンを混合するのみで効率的に(収率 72%)合成することができた。得られた化合物は、ESI-TOF-MS、元素分析により同定し、最終的には単結晶 X 線構造解析により構造を決定した。その結果、鉄 5 核錯体中には、2 種類の状態の鉄イオンが存在することが判明した。更に、錯体中央部にはオキソ架橋により構築された 3 核構造が存在しこれら 3 つの鉄イオンはすべて配位不飽和状態であった。この配位不飽和部位が触媒反応サイトとして機能するのではないかと予想し、その触媒能に関して電気化学的条件下で検討を行った。

アセトニトリル溶液中において、本錯体は 5 つの鉄イオンに由来する 5 段階の可逆な酸化還元波を示した。この溶液に少量の水を加えたところ、4 段階目の酸化反応と同時に大きな電流値の急激な増加が観測された。生成物分析の結果から、この大きな電流値の増加は、水の 4 電子酸化による酸素発生に由来することが示された。そこで、触媒電流 i_{cat} および拡散電流 i_d の値から触媒回転頻度 (TOF) の計算を行った。その結果、鉄 5 核錯体の TOF は、 $2,500 \text{ s}^{-1}$ を超える値を示し、光合成の酸素発生中心 ($400\text{-}500 \text{ s}^{-1}$) を超える超高活性酸素発生触媒である可能性が示された。これらの結果から、電子プール型クラスター骨格の構築は、多電子移動反応すなわち人工光合成反応を高効率化させる上で有効な手段であることが示唆された。

○ 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)
該当なし (執筆中)

(様式 3)

平成 25 年度学融合推進センター学融合研究事業 研究成果報告書

研究テーマ名称	界面電子移動反応を利用した水の完全光分解システムの創成
応募事業区分	事業枠③「女性研究者研究支援」
申請代表者氏名	近藤 美欧

○ 研究状況報告

現在人類が直面しているエネルギー問題を解決する一つ的手段として、太陽光エネルギー・太陽光エネルギーを化学エネルギーへと変換可能な人工光合成技術に高い注目が集まっている。人工光合成反応は酸化反応・還元反応の 2 つの反応からなり、これら 2 つの反応を同時かつ効率的に進行させることがその実用化に向けて非常に重要な鍵となる。これまでの研究において、還元側の反応に関してはある程度高い効率を有する触媒が開発されてきたが、酸化側の反応（水の酸化反応による酸素発生）においては、高い活性を示す触媒の報告例は多くない。そこで、本研究課題では、天然の光合成系に匹敵するエネルギー変換効率を有する人工光合成触媒系の創成を目的とし、高い反応速度を有する酸素発生触媒分子の開発に関し、研究を行った。以下にその内容を記述する。

○ 当該事業年度において達成された研究成果・今後の展望等

平成 25 年度においては、前年度までに構築された金属多核錯体を利用し、水の酸化(酸素発生)触媒としての機能評価を行った。研究対象とした錯体は、3,5-bis(2-pyridyl)- pyrazole (bpp)により構築される鉄 5 核構造を有する。更に、錯体中央部にはオキソ架橋により構築された 3 核構造が存在しこれら 3 つの鉄イオンはすべて配位不飽和状態であった。この配位不飽和部位が触媒反応サイトとして機能するのではないかと予想し、その触媒能に関して電気化学的条件下ならびに化学酸化剤添加条件下での評価を行った。

本錯体のアセトニトリル中における電気化学測定を行ったところ、5 つの鉄イオンに由来する 5 段階の可逆な酸化還元波を示し、本錯体が高い電子移動能を有することが明らかになった。この溶液に少量の水を加えたところ、4 段階目の酸化反応と同時に大きな電流値の急激な増加が観測された。生成物分析の結果から、この大きな電流値の増加は、水の 4 電子酸化による酸素発生に由来することが示された。そこで、触媒電流 i_{cat} および拡散電流 i_d の値から触媒回転頻度 (TOF) の計算を行った。その結果、鉄 5 核錯体の TOF は、 $1,700 \text{ s}^{-1}$ を超える値を示し、光合成の酸素発生中心 ($400\text{-}500 \text{ s}^{-1}$) を超える超高活性酸素発生触媒である可能性が示された。更に定電位電解実験を行ったところ、ファラデー効率 96% という高い値を示し、さらに電流値が常にほぼ一定の値を示したことから、本錯体は高い安定性ならびに酸素発生に対する高い選択性を有することが明らかになった。また、触媒の安定性は化学酸化剤を犠牲剤とした触媒機能評価によっても確認された。これらの結果は、多核構造と隣接する配位不飽和部位を同時に併せ持つ金属錯体骨格の構築は、多電子移動反応すなわち人工光合成反応を高効率化させる上で有効な手段であることを示唆するものであり、今後の本分野の発展に大きく寄与するものと考えている。

(様式 3)

平成 25 年度学融合推進センター学融合研究事業 研究成果報告書

- 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)
該当なし (執筆中)