

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：33910

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23245035

研究課題名(和文)光合成型光エネルギーの化学変換反応研究

研究課題名(英文)Studies on photosynthetic chemical conversion of photon energy

研究代表者

成田 吉徳(NARUTA, Yoshinori)

中部大学・総合工学研究所・教授

研究者番号：00108979

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,200,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光エネルギーによる高効率での水の完全分解反応創出のためには広い波長域の可視光利用が可能な色素増感型水分解反応が適している。酸化チタンナノ粒子焼結体表面に、各種の色素と低過電圧で反応する水の酸化分解触媒の共修飾により良好な効率での水の完全分解を実現できた。また、色素増感型電極の表面修飾による修飾分子の安定化が図れた。

次に、低い活性化エネルギーで二酸化炭素還元反応を行う金属酵素が知られている。その活性中心構造を規範として設計した鉄二核錯体分子を触媒に用いることにより高いエネルギー効率と大きな触媒活性で二酸化炭素還元反応を実現した。

研究成果の概要(英文)：Dye-sensitized water splitting reaction allows to use a broad range of solar visible light, thus, it is suitable for complete and efficient water decomposition. On the surface of sintered electrodes of nano-titanium oxide, co-modification of various dyes and water oxidation catalysts working at low activation energy realized complete water splitting. The surface modification of the corresponding electrodes stabilizes the modified molecules on them. Some metalloenzymes can reduce carbon dioxide at low activation energy. Dinuclear iron complex catalysts, designed by modeling of their active sites, accomplished CO<sub>2</sub> reduction at a high energy efficiency and a large catalyst activity.

研究分野：分子触媒化学

キーワード：人工光合成 水分解 可視光 水素発生

### 1. 研究開始当初の背景

太陽光エネルギーの電力への変換を行う太陽電池はそのエネルギー変換効率は実用的レベルに達している。一方、太陽光を貯蔵可能な化学エネルギーへの変換は、出力変動の大きい太陽光エネルギーの平滑化や、電力としての送電に適さないエネルギー利用地から遠隔地における太陽光利用において有望と考えられている。光エネルギーを直接利用した水の分解反応と酸素/水素への変換や二酸化炭素の還元などによる、貯蔵可能な化学エネルギーへの変換を行う人工光合成系の展開においては次の点において更なる研究の進展が求められている。

(1) 低過電圧で作動する耐久性の高い水分解触媒の開発：一般に多電子反応である水の酸化触媒は大きな過電圧（活性化エネルギー）を生じ、長波長までの太陽光利用による水分解反応には適さないことから過電圧が最小であり、触媒耐久性や触媒回転速度の大きな触媒が求められている。また、多くの水分解触媒は貴金属系であることから、資源量や価格から今後の利用には汎用金属触媒が望ましい。

(2) 広い可視領域光の利用が利用可能な色素増感型水分解系の創製：高い太陽光エネルギー利用を可能とし、色素増感型システムの欠点である水溶液中での耐久性の向上が必要である。

(3) 高効率で選択的な二酸化炭素還元を可能とする卑金属（錯体）触媒：低過電圧、大きな触媒回転速度を実現する二酸化炭素還元触媒としてはレニウムやルテニウム等を含む貴金属（錯体）触媒が代表的であり汎用金属（錯体）触媒への展開が必要である。

### 2. 研究の目的

太陽光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーへの変換反応としての水の光触媒分解および二酸化炭素の還元反応と併せた人工光合成反応の創出を目的とする。緑色植物と同様に、水の低過電圧での酸化反応を可能とする触媒の創出により、光増感色素利用により可視光全域（400-800 nm）の利用により高い太陽光エネルギー利用効率での水の完全分解と水素・酸素の分別発生のみならず、二酸化炭素の光励起還元による一酸化炭素への変換反応を共役させる。また、色素の吸収域を長波長側に大きく超えた新たな色素修飾電極を用いた長波長光利用へ向けての新たな方法論を併せて開発し、独創性あふれる高性能の人工光合成系創出に資する方法論を開発する。

### 3. 研究の方法

(1) 水の酸化分解触媒の開発：本研究者のグループにおいて、マンガンイオン間距離を適切に規定したマンガンポルフィリン二量体は水分解触媒能を有することを発見している。この構造を基本として、その構造の最適化および電極への固定法の開発により触媒

修飾電極として不均一系で使用可能とする。また、白金に代替可能でかつ陽・陰極に使用可能な水分解触媒として新たな金属化合物を開発する。

(2) 色素増感型水分解電極の開発：色素増感型太陽電池の動作原理に基づき、水分解触媒との組み合わせにより色素増感型水分解電極を作成し、その水溶液中での光水分解反応次の耐久性を向上する

(3) 効率の高い二酸化炭素還元卑金属錯体触媒の開発：従来、二酸化炭素還元触媒として報告されていた Ru や Re 錯体触媒に代替しうる、低過電圧で大きな触媒回転速度と耐久性を示す卑金属錯体触媒を新たに開発する。

### 4. 研究成果

#### (1) 水の酸化分解触媒の開発

① 金属錯体触媒を電極表面へ固定法 金属錯体触媒を電極表面へ固定法するためには、金属酸化物（例えば、酸化チタン、ITO など）と反応し、共有結合により金属酸化物と共有結合が可能なアンカー基の選択が重要である。とりわけ、水分解など水溶液中での反応に供するには、対応した反応中に加水分解により錯体が電極表面より解離しないことが重要である。各種の極性官能基を試した結果、リン酸誘導体が最も適していることがわかった。また、複数個のリン酸アンカーを持つ分子として 1,1'-フェロセニルジリン酸を導電性電極表面に修飾し、サイクリックボルタンメトリー法によりその電気化学的応答をモノリン酸誘導体修飾電極と比較すると、ジリン酸誘導体の方が酸化/還元波ピーク間電位幅はモノリン酸誘導体より 60 mV 小さくなるとともに両波のピーク電流値は2倍に増加した。これは、2個の官能基により導電性金属酸化物導層と共有結合した結果、電極とフェロセン間の電子移動速度が大きくなった結果と考えられる。しかも、官能基数が増やすことにより、より強固に電極表面への固定が可能となる。

② マンガンポルフィリン二量体触媒の電極表面への固定と水の電解反応 ①における結果に基づき、マンガンポルフィリン二量体へリン酸アンカー基をフェニレンリンカー部(A)あるいはメソ位フェニル基に導入した誘導体(B)を合成した。これらの分子を導電性電極 ITO 表面に修飾し、水溶液中での CV 及び定電位電解を行った。モノリン酸アンカーの ITO 表面への担持量は  $\approx 5 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$  となり、pH 2.0 水溶液中で 1.2 V vs, NHE より急峻な放電波が観測された。これより水の酸化反応過電圧は 0.1 V と極めて小さく連続電解における発生酸素量から触媒回転数  $\text{TON} = 2 \times 10^6$ 、初期触媒回転速度  $\text{TOF} = 100 \text{ s}^{-1}$  が得られた。次に、6個のリン酸アンカー基を有する触媒 B を同様に ITO 表面に固定すると、触媒 A の修飾電極同様に低過電圧での水分解反応が観測され、水中での 24 時

間連続水電解においても電解電流は低下せず高いクーロン効率 (>98%) で酸素発生を実現した。以上より、この分子の固定法により固定したマンガンポルフィリン二量体はマンガニオンを含む水の酸化触媒として有用であることが明らかとなった。

(2) 耐久性が良好な色素増感型水分解電極の作成 上記知見に基づき、4,4'-ビピリンジルジリン酸を配位子とした、ルテニウムビピリジル錯体を色素とし、同じくリン酸アンカー基を有するマンガンポルフィリン二量体を酸化チタンナノ粒子焼結体表面に共修飾した光陽極を作製した。色素、触媒量比や修飾条件を最適化することにより、この電極は光照射により 1:2 モル比で酸素、水素の発生を確認し、IPCE (@487 nm) = 2.87%を得た。しかし、2時間の AM1.5 光照射により電極表面から色素等の解離により、光反応が低下すると考え、この電極作成後、原子層堆積法を含む各種の表面処理法を適用することにより、非修飾電極と比較して数倍の光電流を持続させることが可能となった。

本研究により、簡便に作成しうる色素増感型光陽極の水分解反応への展開の可能性を深めることができた。

(3) 高い効率を有する二酸化炭素還元卑金属錯体触媒の開発

① 二核金属活性中心の重要性 細菌内に存在し、二酸化炭素—酸化炭素間の可逆的変換を行う金属酵素、Carbon monoxide dehydrogenase (CODH)、は活性中心に Ni-Fe 二核錯体を含み、低い活性化エネルギー ( $\eta < 0.1$  V) で反応を触媒している。従来、化学触媒として提案されてきた錯体はいずれも単核錯体であることから、二核中心とすることで2個の金属イオンとの協奏的作用による低活性エネルギー化が可能であると推論した。

② 鉄ポルフィリン二量体触媒を用いた二酸化炭素の電解還元 上記推論に基づき、これまで水分解に用いてきた  $\sigma$ -フェニレン結合鉄ポルフィリン二量体を触媒として二酸化炭素の電解還元を行い、対応する単量体と反応を比較した。その結果、二量体では単量体に比較して数百 mV 還元波が正にシフトし、ポルフィリン上の置換基により過電圧  $\eta = 0.4 - 0.6$  V、還元電流も約 10 倍と大きな活性を示した。

③ 鉄イオン間距離と二酸化炭素還元活性 鉄イオン間距離と反応活性の相関を明らかにするため、 $\sigma$ -フェニレン結合二量体 (推定鉄イオン間距離  $r = 5.5$  Å) の他に、 $m$ -フェニレン結合二量体推定鉄イオン間距離  $r = 10.9$  Å) を合成し、それぞれ同じ条件下で二酸化炭素のサイクリックボルタメトリー測定を行った。 $\sigma$ -フェニレン結合二量体は②に示したように大きな活性を示したが、 $m$ -フェニレン結合二量体は対応する単量体と同

じ挙動であった。このことより、鉄ポルフィリン二量体触媒における大きな活性発現には二酸化炭素分子が2個の鉄イオンに同時に配位することが重要であると結論づけられた。

④ 二核中心と反応機構 文献に報告された鉄ポルフィリン還元体と二酸化炭素の反応は、鉄 (I) ポルフィリンアニオンラジカル  $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{P}^{\cdot-}]$  へ二酸化炭素分子中の炭素原子が求電子的反応を行い Fe-C 結合を形成して進むとされている。一方、本研究で用いた二量体では、Fe(II) 状態で二酸化炭素が反応していることがその電気化学的研究から明らかになっており、鉄ポルフィリンは単量体より低い還元状態から反応することを明らかにした。また、③に示した結果を併せて考えると、鉄ポルフィリン二量体触媒においては、二酸化炭素中の2個の酸素原子が、それぞれ2個の鉄イオンに配位することで反応が進行していると結論づけられる。

以上、鉄二核錯体を用いてそのイオン間距離を適切にすることにより世界で初めて、汎用金属である鉄イオンによる高性能な二酸化炭素還元触媒の開発に成功した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① S Yamaguchi, T. Ohta, Y. Naruta, H. Takadama, 他 3 名, "Preparation of a titanium metal electrode with a nitrogen-doped one-dimensional titanium oxide surface layer for the support of catalysts, RCS Advances, 査読有、2015, Vol. 5, pp. 47876-47883. DOI: 10.1039/c5ra06637a
- ② R. Khanna, Y. Naruta, H. Takadama, 他 4 名, "N-doped Titanate Nanostructures on Gradient Surface Layer of One Dimensional Nanofibers Synthesized on Ti Electrode by Chemical and Thermal Treatments", 査読有, J. Mater. Chem. A, Vol. 2, No. 6, pp. 1809-1917 (2014). DOI:10.1039/C3TA13728G
- ③ 成田 吉徳, 金属酵素の化学モデルから触媒へ, Organometallic News, 査読有, No. 1, pp. 2-7 (2014). URL: [http://www.kinka.or.jp/om/omnews\\_archive/2014\\_01.html](http://www.kinka.or.jp/om/omnews_archive/2014_01.html)
- ④ B. Liu, Y. Naruta, 他 4 名, Influence of different anchoring groups in indoline dyes for dye-sensitized solar cells: electron injection, impedance and charge recombination, J. Power Sources, 査読有, Vol. 234, No. 1, pp. 139-146, 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.15
- ⑤ A. Valanezhad, T. Ohta, Y. Naruta, H.

Takadama, 他4名、Critical Temperature for Fabrication of Ti Metal Electrode Produced by Alkali, Acid and Heat Treatment in N<sub>2</sub> Gas, J. Clean Energy Tech., 査読有、Vol.1, No.2, pp. 141-143, 2013.

DOI: 10.7763/JOCET.2013.V1.33

- ⑥ T. Ohta, J.-G. Liu, Y. Naruta, Resonance Raman Characterization of Mononuclear Heme-Peroxo Intermediate Models, 査読有、Coord. Chem. Rev., Vol. 257, No. 2, pp. 407-413, 2013.

DOI:10.1016/j.ccr.2012.05.009

[学会発表] (計 86 件)

- ① 成田 吉徳、金属酵素を規範とした触媒設計 (特別講演)、科研費新学術領域「人工光合成による太陽エネルギーの物質変換: 実用化に向けての異分野融合」第3回公開シンポジウム、2015年1月31日～2月1日、首都大学東京 (東京) .
- ② Y. Naruta, Photochemical Water Splitting and CO<sub>2</sub> Reduction with Inorganic- Organic Hybrid Systems (招待講演)、2014 International Conference on Artificial Photosynthesis、2014年11月24日～11月28日、淡路夢舞台国際会議場 (兵庫) .
- ③ 成田 吉徳、人工光合成: 太陽光による貯蔵可能なエネルギーを目指して (招待講演)、中部大学創立50周年記念 研究夢構想シンポジウム、2014年7月18日、中部大学 (愛知) .
- ④ Y. Naruta, P. Nagaraju, S. Majumder, J.-G. Liu, T. Ohta, Iron porphyrin catalysts for the efficient reduction of small molecules through PCET (招待講演)、8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8)、2014年6月22日～6月26日、Istanbul Kongre Merkezi (Istanbul, Turkey).
- ⑤ T. Ohta, Iron porphyrin catalysts for the efficient reduction of small molecules through PCET (招待講演)、8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8)、2014年6月22日～6月26日、Istanbul Kongre Merkezi (Istanbul, Turkey).
- ⑥ 成田 吉徳、光合成における水分解: 化学モデルからのアプローチ (招待講演)、日本学術振興会 産業応用をめざした新物質機能の設計と実証に関する研究開発専門委員会 「物理・産業界から見た人工光合成」、2014年1月11日～12日、千里阪急ホテル (大阪) .
- ⑦ Y. Naruta, Mutual conversion between water and oxygen: How Nature converts energy and our approach to elucidate it by chemical models、栄誉教授授与記念講

演会、2013年5月17日、華東理工大学 (上海、中国).

- ⑧ 成田 吉徳、金属酵素の化学モデルから触媒へ (特別講演)、近畿化学協会 有機金属部会 H25 年度第一回例会、2013年4月23日、近畿化学協会 (大阪) .
- ⑨ 成田 吉徳、金属酵素活性中心化学モデルから分子触媒へ (特別講演)、分子科学研究所研究会 生体配位化学の最前線と展望、2013年2月13日～14日、分子科学研究所 (岡崎) .

[図書] (計 1 件)

- ① 山本 尚、成田 吉徳、山口作太郎、多賀康訓、横山信治、福井弘道、中部大学、「研究の明日の夢を目指して」、2015年、88(20-29)頁.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 電極部材とその製造方法

発明者: 高玉博明、山口誠二、小久保正、松下富春、成田吉徳

権利者: 学校法人中部大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-046627

出願年月日: 2011年3月3日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

[http://www3.chubu.ac.jp/organization/institute/chemical\\_energy/](http://www3.chubu.ac.jp/organization/institute/chemical_energy/)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

成田 吉徳 (NARUTA, Yoshinori)

中部大学・総合工学研究所・教授

研究者番号: 00108979

### (2) 研究分担者

太田 雄大 (OHTA, Takehiro)

兵庫県立大学・生命理学研究科・特任助教

研究者番号: 70509950

### (3) 連携研究者

高玉 博明 (TAKADAMA, Hiroaki)

中部大学・生命健康科学部・准教授

研究者番号: 30416193

古部 昭広 (FURUBE, Akihiro)

産総研・計測フロンティア部門・主任研究員

研究者番号: 30357933