

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410102

研究課題名(和文)電子伝達膜を用いた光合成型物質変換システムの構築

研究課題名(英文) Construction of photosynthetic chemical conversion system by use of electron transport memberane

研究代表者

永田 央 (Nagata, Toshi)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：40231485

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：アントラキノンの高分子化によって、電子伝達機能を有する高分子膜を作成した。この膜は、機械的強度に難があり、隔膜として使用するには適さないことがわかった。

別のアプローチとして、カーボンペーパーとイオン交換膜を複合化した隔膜を用いて、キノンを活物質とするレドックスフロー電池の構築を行った。また、この反応系と組み合わせる酸化還元反応の開発のため、カーボンペーパー上に酸素発生触媒を電着する方法、および有機系触媒で二酸化炭素を還元する反応について検討した。

研究成果の概要(英文)：Polymerization of anthraquinone derivatives was carried out to give polymer membranes with electron transport capability. These membranes had insufficient mechanical durability, so that they were not suitable for use as separators.

As another approach, a redox-flow battery was constructed by use of a separator membrane consisting of carbon paper and ion-exchange membrane. In addition, redox reactions were developed that can be combined with this redox-flow cell system, namely a water-oxidizing catalyst deposited on carbon papers and electrochemical reduction of carbon dioxide by use of organic catalysts.

研究分野：有機化学

キーワード：電子伝達膜 酸化還元 キノン

1. 研究開始当初の背景

太陽エネルギーを用いて燃料物質を生産する人工光合成は、社会から大きな注目を集めている。しかし現状では、まだ個別の要素技術(化学反応)について理解を深めている段階であり、実用化への道筋は全く見えていない。この状況から脱却するためには、要素技術を統合するための方法論が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、人工光合成のシステム構築を目指すために、「電子伝達性膜」を用いる。具体的には、電子伝達機能を持つ膜を酸化反応と還元反応の隔膜として用いる。このアプローチにより、酸化・還元反応の生成物が空間的に分離され、光励起電子移動・酸化反応・還元反応の統合という光合成物質変換の基本形が構築できる。

3. 研究の方法

2つのアプローチで研究を進めた。1つは、アントラキノン誘導体を高分子化し、それを隔膜として酸化還元反応を分離するものである。もう1つは、カーボンペーパーとイオン交換膜を複合化したものを隔膜として用い、レドックスフロー電池の構造を構築するものである。

4. 研究成果

(1) アントラキノン誘導体の高分子化

重合可能な残基を持つキノン誘導体の合成に成功した。アントラキノン誘導体を原料として、二重結合を持つ置換基を導入した。置換基がアリル型、アクリル酸型の場合は一段階の反応で高収率で合成できた。一方、溶解度を調節するためアルキル基のスペースを導入した化合物の合成も試みたが、キノン骨格の分解のため収率が低く、好ましくないことがわかった。

上記のキノン誘導体の高分子化を行った。アリル型の誘導体は反応性が低く、満足な結果は得られなかった。アクリル酸型の誘導体は円滑に反応が進行したが、重合度が十分ではなかった。そこで、アクリル酸アルキルエステルとの共重合を行い、重合度を高めた高分子を作ることに成功した。

上記のキノン高分子をFTO基板上に膜として展開し、電気化学特性を測定した。Ag/AgCl基準 -0.8 V 付近に還元波が観測され、膜に電荷蓄積ができることが確認できた。再酸化の波は -0.6 V 付近だった。なお、酸素を除くために窒素を通気している際に、キノン高分子が一部剥離していることが観測された。剥離後も酸化還元波の観測は可能だったことから、FTOとキノン高分子の結合は強固であるが、キノン高分子同士の結合が比較的弱いことが示唆される。このため、膜の機械的強度の点からは課題を残す結果とな

った。

これらのアントラキノン誘導体を用いた高分子について、FTO基盤上のキャスト膜、およびガラス基盤上で作成した自立型膜を作成し、電気化学反応による電荷蓄積や、色素を付着させた系による光化学的電荷蓄積について試みた。しかしながら、電解に伴う機械的特性の変化による膜の変形が解決できず、有用な成果を得ることはできなかった。

(2) カーボンペーパーとイオン交換膜を用いた有機レドックスフロー電池の構築

酸化還元反応を隔膜で分離するという観点から、キノンを活物質とするレドックスフロー電池の構築を試みた。当初はやはりカーボンペーパー・イオン交換膜の機械的強度に困難があったが、高分子バインダーを融着することで解決できた。電子供与体として臭化ナトリウム、アスコルビン酸などを用いて、レドックスフロー電池としての動作が確認できた。

この電池は、キノン側のpHを変化させると、酸性側とアルカリ性側で異なる生成物が得られることがUV-visのその場観察によって明らかとなった。生成物は二段階の反応で得られることがスペクトル変化の解析からわかった。これは、キノン→セミキノン→ヒドロキノンの二段階の酸化還元に対応していると考えられる。この電池について、可逆的な充放電挙動が確認できた。

(3) カーボンペーパーをベースとする酸素発生反応系の構築

カーボンペーパーを用いた物質変換系の有用性をさらに高めるため、酸素発生触媒のカーボンペーパーへの電着について検討した。2価のリン酸コバルト水溶液中でカーボンペーパーを陽極として電解酸化を行ったが、コバルト触媒の電着は成功しなかった。しかしながら、導電性高分子であるポリピロールをバインダーとして用いたところ、コバルト触媒の電着が確認され、酸素発生の加速も観測された。この場合、無置換のポリピロールではコバルト触媒の電着は起こらないが、ピロール-3-カルボン酸のポリマーを用いるとコバルト触媒の電着が効率よく起きることがわかった。しかしながら、ピロール-3-カルボン酸ポリマーは水溶液中で数時間の間に剥離を起こすことが観測された。これは、ピロール-3-カルボン酸ポリマーの高い親水性によるものと推察される。そこで、無置換ピロールとピロール-3-カルボン酸のコポリマーをカーボンペーパー上に電解重合させ、コバルト触媒の電着を試みたところ、ピロール-3-カルボン酸ポリマーには劣るものの、触媒の電着は観測され、電極からの剥離も抑制できることがわかった。

(4) 二酸化炭素還元反応系の検討

光合成型物質変換を達成するためには、水の酸化と合わせて、還元反応を同時に実現する必要がある。このため、二酸化炭素の還元反応についての検討を行った。隔膜としてカーボンペーパーを用いることを想定して、有機分子による電解触媒反応について検討した。

まず、Bocarsly らが報告したピリジン触媒による二酸化炭素の還元反応について検討した。しかしながら、この反応は条件設定が極めて難しく、論文に報告された結果を再現させることはできなかった。

そこで、他に電子受容性を持つ有機化合物を探索し、芳香族イミド化合物を触媒として用いることを検討した。フタルイミド・ナフタルイミド・ピリジンジカルボキシイミドについて、二酸化炭素雰囲気下での電解還元を行ったところ、いずれの化合物についても二酸化炭素雰囲気下で還元電流が増大することがわかった。

いずれの化合物についても、イミドの NH を N-メチル基に置き換えたところ、二酸化炭素存在下での還元電流の増大は見られなくなった。このことから、一電子還元されたイミドと二酸化炭素の付加体は NH によって分子内で安定化されていることが推測された。

ナフタルイミドについては、イミド単独の還元波よりも少し負側の電位で非常に大きな還元電流が流れ、興味深い挙動と見られたが、詳細に検討した結果、電解質として用いたテトラエチルアンモニウム塩が還元的に分解されていることがわかった。この分解反応はイミドと二酸化炭素が両方存在している場合のみ進行するので、一電子還元されたイミドと二酸化炭素がまず付加体を作り、それが塩基として働いて E2 脱離反応を起こしているものと推察された。実際、生成物解析を行ったところ、脱離反応の生成物であるエチレンが有意な量検出された。この副反応を避けるため、支持電解質としては四級アンモニウムの塩は避けて、過塩素酸リチウムを用いることが好適であることがわかった。

過塩素酸リチウムを支持電解質として電解還元を行った場合、フタルイミド・ナフタルイミドでは二酸化炭素存在下での還元電流の増大は観測されなくなった。従って、フタルイミドについても、二酸化炭素存在下ではテトラエチルアンモニウム塩の分解が起こっていたと考えられる。一方、ピリジン-2,3-ジカルボキシイミドとピリジン-3,4-ジカルボキシイミドについては、過塩素酸リチウム中でも還元電流の増大が見られた。これらについて、定電位電解によって還元生成物の同定を試みたが、反応開始直後に還元電流が大幅に減少し、還元反応が進行しなくなるため、同定に十分な量の還元生成物が得られなかった。さらに検討したところ、還元が進行すると直ちに電極表面が不溶性・絶縁性

の物質で被覆されることがわかった。この現象は、溶媒にジグリムを 10%程度加えると抑制されることがわかった。このことから、リチウムイオンとイミドの還元体が不溶性の塩を作って電極上に沈着したものと考えられる。

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 3 件)

1. "Switching of Single-Molecule Magnetic Properties of Tb^{III}-Porphyrin Double-Decker Complexes and Observation of Their Supramolecular Structures on a Carbon Surface," Tomoko Inose, Daisuke Tanaka, Hirofumi Tanaka, Oleksandr Ivashenko, Toshi Nagata, Yusuke Ohta, Steven De Feyter, Naoto Ishikawa, Takuji Ogawa. Chem. Eur. J. 20, 11362-11369 (2014). DOI: 10.1002/chem.201402669 (査読あり)
2. "Molby - Graphical Molecular Modeling Software with Integrated Ruby Interpreter," Toshi Nagata. Bull. Chem. Soc. Jpn. 87, 902-904 (2014). DOI: 10.1246/bcsj.20140093 (査読あり)
3. "Design of Synthetic Molecular Units Including Quinones towards the Construction of Artificial Photosynthesis," Toshi Nagata, Res. Chem. Intermed. 40, 3183-3198 (2014). DOI: 10.1007/s11164-014-1825-0 (査読あり)

[学会発表] (計 3 件)

1. 「イミド化合物を触媒とする二酸化炭素の電気化学的還元」、川津脩平、永田 央、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日、日本大学船橋キャンパス (千葉県船橋市)
2. 「ポルフィリンとキノンを扱う電子伝達：大事なことは全部光合成に教わった」、永田 央、第 45 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2014 年 11 月 30 日、中部大学春日井キャンパス (愛知県春日井市)
3. 「金属フタロシアニンの光増感によるキノンの還元反応」、遊佐仁暁、永田 央、錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 4 日、琉球大学 (沖縄県中頭郡西原町)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：光エネルギー変換貯蔵システムおよび高分子

発明者：川北美香・岩瀬勝則・永田 央

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2015-023224

出願年月日：平成 27 年 2 月 9 日

国内外の別：国内

[その他]
ホームページ等
<http://www2.meijo-u.ac.jp/~tnagata/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永田 央 (NAGATA, Toshi)
名城大学・理工学部・教授
研究者番号：40231485