

■受領No.1362

過電圧ロスのない水分解触媒配位ポリマーの開発

代表研究者

栗村 直人 大阪大学大学院理学研究科 助教



1. 研究目的

化石エネルギー資源、希有金属資源・資材の枯渇は持続的な未来にとって自明の脅威である。水の完全分解は、水のみを基質としてクリーンエネルギーである水素ガスと酸素ガスを作り出すため、社会に強く求められている技術の一つである。水の完全分解の素反応のうち、還元側(水素の発生)については多くの金属錯体触媒が報告されている。一方で、酸化側(酸素の発生)については、2012年のMeyerらによる銅(II)錯体の研究(*Nat. Chem.* **2012**, *4*, 495.)を発端に研究が発展している。しかし、未だ十分に実用化の検討ができないのは、この両素過程を接合する十分な分子設計が確立されていないためである。従来の接合方法としては、物理的な接着あるいは特に共有結合を利用した化学結合による接着が利用されてきたが、これらの方法では界面抵抗が大きくなったり触媒分子の設計をし直す必要が生じるといった弊害があり、そのために効率的な水の完全分解システムは達成されていない。高効率に水を分解して酸素ガスと水素ガスを得るには、水の酸化・還元それぞれの過電圧をゼロにし、かつ電子移動過程にエネルギーロスを生んではいけない。金属錯体触媒は、個々の過電圧や触媒回転率では良い性能を誇るものの、酸化サイトと還元サイトの間の界面での電子移動が極めて非効率なため、総合した水の完全分解系にはそのポテンシャルを発揮できていない。歴史

的に、錯体研究は個々の反応研究として発展したためではあるが、これらを統合する“界面研究”は喫緊の課題である。界面電子移動のエネルギー(相間電位差)ロスを生む最も大きな原因は、酸化サイトと還元サイトとの間に生じる大きな界面抵抗である。これを最もシンプルに解決する方法は、酸化・還元サイトが互いに同質なものである必要がある。すなわち、同様の分子構造をもつ酸化触媒・還元触媒を組み合わせることが一つの解決策になると考えた。

我々は、最近、アミノ酸の一種であるペニシラミンが配位したパラジウム(II)錯体が水を還元して水素を生じることを明らかにした。また、全く同じ配位子を用いた銅(II)錯体が水を酸化して酸素を生じることを明らかにした。これらの分子は、ほぼ中心の金属イオン以外は同じ構造をもつことから、これらを組み合わせれば、水の酸化も還元も行う錯体フレームワークを構築できると着想した。特に、これらの錯体は非配位のカルボキシ基をもつため、金属イオンと混ぜるだけで、様々な次元構造を有する異種金属多核錯体フレームワークを構築できると考えた(図1)。

そこで本研究では、金属錯体を用いた高効率な水の完全分解系の構築のため、新たな分子接合設計の確立とその実証を目的として、これらのパラジウム(II)錯体および銅(II)錯体の複合化を検討し、その水分解触媒機能を解明した。

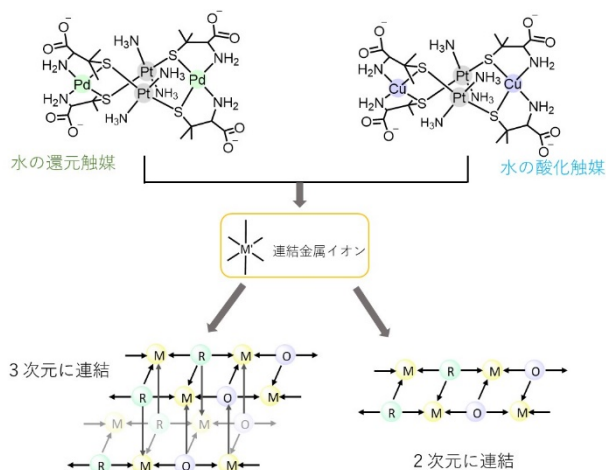


図1. 水分解触媒機能をもつフレームワークの構築

2. 研究内容

既存の方法に従って、D-ペニシラミン(D-H₂pen)をもつ白金(II)錯体配位子 ([Pt(NH₃)₂(D-pen)]²⁻, **1**と略す)に、パラジウム(II)イオンおよび銅(II)イオンを反応させることで、それぞれパラジウム(II)錯体 ([Pd₂(**1**)₂) および銅(II)錯体 ([Cu₂(**1**)₂)]を得た。(1)まず、これらの錯体を連結金属イオンと混合し、複合化について試みた。(2)次に、電気化学的な評価により複合化した材料の水分解触媒機能を明らかにした。(3)最後に、異なる連結金属イオンを用いて、連結金属イオンの効果を調べた。

- (1) パラジウム(II)錯体 ([Pd₂(**1**)₂)] および銅(II)錯体 ([Cu₂(**1**)₂)] を1 : 1の比で混合し、そこに過剰量のCu^{II}イオンを架橋金属イオンとして反応させた結果、濃い緑色の結晶が得られた。単結晶X線構造解析の結果、この結晶は、[Pd₂(**1**)₂]と銅(II)イオンを含むPdPtCuの三種金属混合錯体フレームワーク (**2**と略す)であり、3次元方向に拡張した構造を有することが分かった。
- (2) **2**が水分解触媒として作用するかを調べるため、**2**の結晶を電極に担持して固体電極触媒機能を調査した。水アセトニトリル混合溶媒中のLSV測定において、オンセット電位約-1.0 Vに水の還元由来する触媒電流が観測された。-1.2 V定電位でのBE測定では、**2**からの水素ガスの発生を確認した。過電圧は**1**と比較して約

0.2 V軽減された。一方で、水の酸化触媒由来する電流上昇はみられなかった。

- (3) 連結金属イオンの効果を調べるため、Cu^{II}イオンの代わりにCo^{II}、Mn^{II}についても同様の検討を行った。Co^{II}イオンとの反応では、Cu^{II}イオンの時と同様に、三次元錯体フレームワークが得られたが、その構造は**2**とは異なり、[Pd₂(**1**)₂]と2分子のコバルト(II)イオンからなるPdPtCoの三種金属混合の3次元錯体フレームワーク (**3**と略す)であることが分かった。一方で、Mn^{II}イオンとの反応では、新たな2次元シート状の構造 (**4**と略す)が得られた(図2)。**3**は、水アセトニトリル混合溶媒中のLSV測定において、オンセット電位約-1.0 Vに水素発生触媒電流を示した。過電圧は**2**と同程度である。さらに**3**は水の酸化触媒電流による電流上昇を示した。触媒頻度(TOF)を算出したところ、水の酸化および還元について、それぞれ0.004 s⁻¹および0.026 s⁻¹となり、**3**は水の酸化も還元も触媒する二元機能触媒であることが分かった。これまでに水の酸化や還元を触媒する多くの金属錯体が報告されているが、水の酸化も還元も触媒する二元機能性を有する金属錯体の例はなく、これが初めての例となる。また、**4**についても同様に調査したところ**4**は水の還元のみ触媒能を示した。

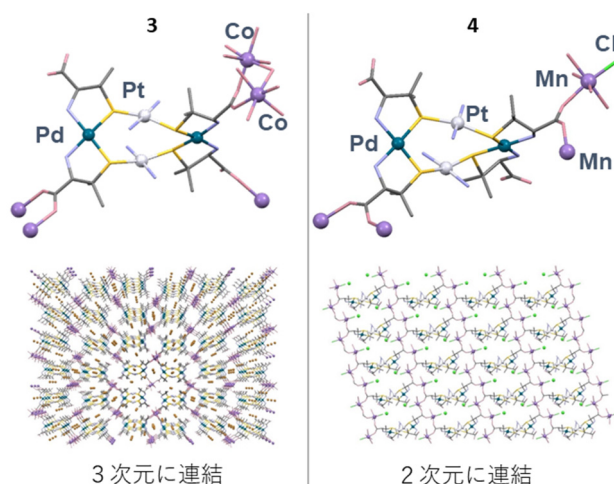


図2. 3と4の構造

これらの結果から、用いる連結金属イオンの種類に応じて、フレームワークの次元性、安定性、水分解触媒機能性、連結金属イオンの幾何構造が異なる物質群が得られることが分かった。さらに、それぞれの過電圧は、原料となる 4 核錯体単体と比較して同程度であり、連結によって酸化および還元におけるエネルギーロスが生じないことを示した。TOF の値は、半導体材料を凌駕するわけではないが、原料となる **1** と比較して向上されており、錯体フレームワークの構築が、効率的な水分解触媒機能性を引き出す上で重要であることを初めて見出した。

3. 発表 (研究成果の発表)

<学術論文>

Supattra Somsri, Naoto Kuwamura, Nobuto Yoshinari, Takumi Konno, “Heterochiral-to-Homochiral Structural Transformation in Metallosupramolecular Ionic Crystals”, *Inorg. Chem.*, 59, 8, 5610-5615 (2020).

<学会発表>

Anna Carissa San Esteban, Naoto Kuwamura, Tatsuhiro Kojima, Takumi Konno, “Controlled Formation of $Pt^{II}_2Pd^{II}_2Mn^{II}_2$ Heterotrimetallic Coordination Polymers with Different Dimensionalities and Electrocatalytic Activities”, 錯体化学会第70討論会、2020年9月28日、オンライン開催

桑村直人、南克枝、吉成信人、今野巧、「イリジウム(III)錯体におけるチオレート水素結合およびジスルフィド結合の制御」, 錯体化学会第70討論会、2020年9月28日、オンライン開催