

研 究 報 告 書

「分子性酸化物を用いた高効率な水の完全酸化触媒の創生」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 定金 正洋

1. 研究のねらい

太陽光エネルギーを用いて水を水素と酸素に分解する反応は、真にクリーンな水素エネルギーを得る究極の方法である。この人工光合成システム構築のために解決すべき現在一番の課題は、水を酸素に酸化する反応の効率が低いことである。この反応系で水は唯一の電子供与物質であり、水の完全酸化反応を効率よく進める触媒の開発が急務となっている。

現在、ルテニウムやマンガンなどの有機金属錯体や酸化コバルトや酸化鉄などの金属酸化物など、均一系および不均一系触媒を用いた水の完全酸化反応についての研究が世界中で進められている。

均一系触媒は、その構造や物性の分析が容易で、反応機構の検討も可能である。更に、有機配位子の構造を変えることにより触媒の最適化が可能であるという利点を持つ。しかしながら、有機分子は酸化条件下では必ず分解されるため、安定性の問題がある。一方、不均一系触媒は安定性が高いという利点を有するが、金属酸化物の細かい物性の制御は難しい。

近年、金属酸化物でありながら分子であるポリオキシメタレートとよばれる化合物が水の完全酸化触媒として注目を集めている。ルテニウム-酸素 4 核クラスター有するポリオキシメタレートである $[\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ が水の完全酸化触媒として優れていることが Emory 大学の Hill らと Padova 大学の Bonchio らによって報告されている(*J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7522 など)。さらに、Hill らはコバルト-酸素 4 核クラスターを有するポリオキシメタレート $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ が水を完全酸化する触媒であることを報告した(*Science*, **2010**, *328*, 342 など)。これらの例では、活性中心はルテニウムまたはコバルト上にあり、タングステン-酸素ユニットは活性中心を安定化する配位子である。

このポリオキシメタレートは、金属酸化物であるため高い酸化安定性を有する。また、均一系触媒であるため様々な分光学的分析が可能であり、触媒活性機構の詳しい考察も可能である。また、分子構造を変えることにより分子設計も可能である。本研究では、これらの利点を利用して優れた水の完全酸化触媒を開発する。

2. 研究成果

(1) 概要

金属酸化物分子(ポリオキシメタレート)を用いた水の完全酸化触媒を見出し、その触媒機構を理解し、ポリオキシメタレートを用いた水の完全酸化触媒設計法を確立するために、3 つの研究テーマ(研究テーマ A「水の酸化触媒活性を示すポリオキシメタレートの探査」、研究テーマ B「ポリオキシメタレートを用いた水の酸化触媒機構の解析」、研究テーマ C「新規ポリオキシメタレート化合物の合成と構造解析」)を連携してすすめた。

まず、研究テーマ A として、これまでに既知の様々なポリオキシメタレートの水の酸化触媒

活性を調べた。その結果、1つのルテニウムをポリオキソメタレート分子内に持つ、単核ルテニウム置換ケギン型ポリオキソメタレートが水の酸化触媒活性を持つことを見出した。また、この単核ルテニウム置換ケギン型ポリオキソメタレートが μ オキソ架橋して生成する2量化合物がより高い活性を持つことも見出した。

更なる高活性触媒の探索を目的として、様々な種類のポリオキソメタレートと様々な種類のルテニウム原料と様々な合成条件下反応させ、生成する化合物の水の酸化触媒活性を調べた。その結果、更に高活性を示す新規触媒を見出した。

研究テーマ B として、単核ルテニウム置換ケギン型ポリオキソメタレートが μ オキソ架橋して生成する2量化合物の水の酸化触媒機構を調べた結果、この2量化合物は分解することなく水の酸化触媒活性を示すことを明らかにした。

また、更に高活性を示す新規触媒がポリオキソメタレートで安定化された酸化ルテニウムナノ粒子であることを見出した。

テーマCとして新しいポリオキソメタレート材料の合成と構造解析を行いました。その結果、1つのルテニウムを分子骨格中にもつドーソン型ポリオキソメタレートの合成および構造解析に成功し、これが水の酸化触媒活性を示すことを明らかにした。また、1つのルテニウムを分子骨格中にもつケギン型ポリオキソメタレートの新しい合成法も見出した。

また、様々な内包金属を有するプレースラー型ポリオキソメタレートの合成と構造解析、ルテニウムを骨格外に持つポリオキソメタレートの合成と構造解析、および完全無機のポリオキソメタレートとしては初めて結晶構造中にマイクロ細孔を持ち、イオン交換特性および酸触媒活性を示す新規ポリオキソメタレート材料の合成と構造解析にも成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「水の酸化触媒活性を示すポリオキソメタレートの探索」

A-1. 既存のポリオキソメタレートのスクリーニング

図1に示す様々な既存のポリオキソメタレートを合成し、水の酸化触媒活性を調べた。

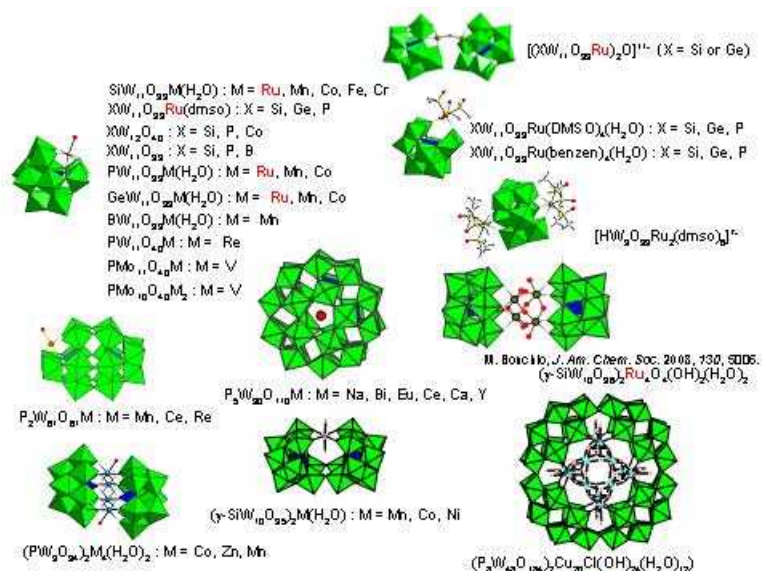


図1. スクリーニングしたポリオキソメタレート

まず、4 価のセリウム酸化剤である Cerium(IV) ammonium nitrate (CAN)を酸化剤として用いてスクリーニングを行ったところ、分子骨格中にルテニウムを有する単核ルテニウム置換ケギン型ポリオキソメタレート(図2. 右)が活性を示した(原著論文4)。さらに、興味深いことにルテニウムが μ 酸素で架橋した 2 量体(図2. 左)は更に高い活性を示した。

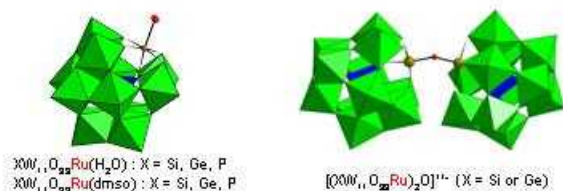


図2. CAN を酸化剤としたときに水の酸化触媒活性を示したルテニウムを骨格内に持つポリオキソメタレート(左)単核ルテニウム置換ケギン型ポリオキソメタレート(右)単核ルテニウム置換ケギン型ポリオキソメタレートが μ 酸素で架橋した 2 量化物

A-2. 水の酸化触媒活性を持つ新規ルテニウム含有ポリオキソメタレートの探査

ルテニウムを骨格内に有するポリオキソメタレートが高い水の触媒活性を示すことが明らかとなった。そこで、ルテニウムを有する新規ポリオキソメタレート触媒の探査を行った。ルテニウムを含むポリオキソメタレートの合成は難しく、様々な構造異性体の混ざり物や、構造が不明な不純物を多く含むことが一般的である。このことを逆手に取り、水の酸化触媒として有用なポリオキソメタレートのスクリーニングを行った。様々なポリオキソメタレート原料と様々なルテニウム原料を、様々な反応温度で反応させ、ポリオキソメタレート材料を作成し、水の酸化反応に対する活性を見て行った。検討の結果、2 つのポリオキソメタレート(ドーソン型リンタングステートから3つのタングステンを外したものとケギン型ゲルマノタングステートから3つのタングステンを外したもの)とある種のルテニウム原料をある温度で反応させると非常に触媒活性の高い固体が得られることを見出した。

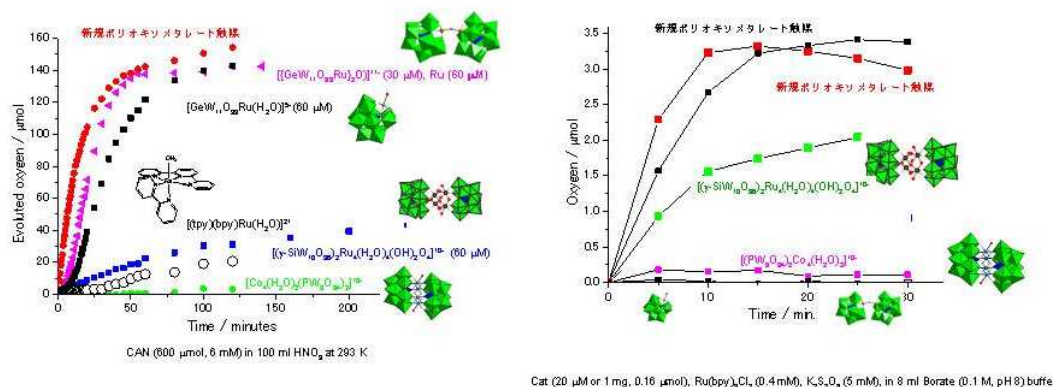


図3. 水の酸化反応に高い触媒活性を示す新規ポリオキソメタレート材料の水の酸化触媒活性(左)CANを酸化剤として用いたときの酸素発生量、(右)光励起して合成した $[Ru(III)(bpy)_3]^{3+}$ を酸化剤として用いたときの酸素発生量。新規ポリオキソメタレート(赤丸)、その他の水の酸化触媒活性を示すポリオキソメタレートを他の色で表す。

この新規ポリオキソメタレート材料を触媒として用い、CAN または光励起により発生させた 3 価のルテニウム錯体($[\text{Ru(III)}(\text{bpy})_3]^{3+}$)を酸化剤として用いた水の酸化反応結果を図 3 に示す。どちらの酸化剤を用いたときもこれまでに報告のあるルテニウム 4 核ポリオキソメタレート (Bonchio-Hill 触媒)、コバルト 4 核ポリオキソメタレート (Hill 触媒)、ルテニウムが μ 酸素で架橋した 2 量体、さらに代表的な有機ルテニウム錯体である $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})]^{n+}$ よりも優れた触媒活性を示した。

研究テーマ B「ポリオキソメタレートを用いた水の酸化触媒機構の解析」

テーマ A での触媒スクリーニングの結果、これまでに報告のない触媒 2 つの触媒機構の解析と構造解析を行った。

B-1. ルテニウムが μ 酸素で架橋した 2 量体の触媒機構

ルテニウムが μ 酸素で架橋した 2 量体は CAN を触媒としたときに水の酸化触媒活性を示す。2 量化物は 2 量化する前の単量体に比べて同じルテニウム量あたりで高い活性を示す。また、2 量化物と単量体を触媒として用いたときの酸化剤濃度の反応速度依存性は異なることを見出した。このことは 2 量体と単量体で機構が異なることを示している。また、2 量体は単量体に比べて 1 分子当たり多くの電子を授受でき、これが高い水の酸化活性に起因していることを明らかにした。

B-2. 新規ポリオキソメタレート材料の構造解析

高い水の触媒活性を示す新規ポリオキソメタレートを、粉末XRD、DLS、IR、CV、P-NMR、TEMにより分析したところ、この材料がポリオキソメタレートで安定化された酸化ルテニウムナノ粒子であることを明らかにした。

研究テーマ C「新規ポリオキソメタレート化合物の合成と構造解析」

新しいポリオキソメタレートの合成法の開発に取り組み様々な新規ポリオキソメタレートの合成と構造解析に成功した(図4)。

ルテニウムを 1 つ分子骨格内に持つ新規ポリオキソメタレートとして、単ルテニウム置換ドーソン型ポリオキソメタレートの 2 つの異性体の合成、構造解析に成功した。また、この分子が水の酸化触媒活性を示すことも見出した。更に、1 つのルテニウムを分子骨格中にもつケギン型ポリオキソメタレートの新しい合成法も見出しました(原著論文 2-5)。また、様々な内包金属を有するプレースラー型ポリオキソメタレートの合成と構造解析、ルテニウムを骨格外に持つポリオキソメタレートの合成と構造解析、および完全無機のポリオキソメタレートとしては初めて結晶構造中にマイクロ細孔を持ち、イオン交換特性および酸触媒活性を示す新規ポリオキソメタレート材料の合成と構造解析にも成功した(原著論文 1)。

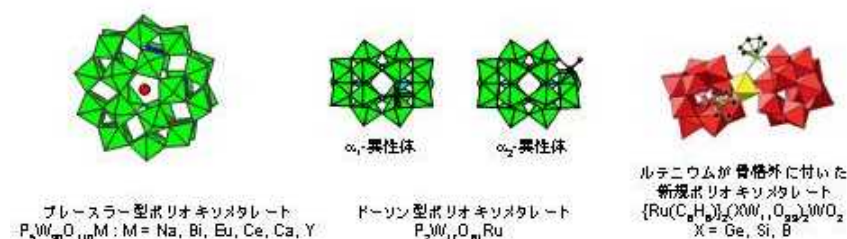


図 4. 合成に成功した新規ポリオキソメタレートの構造

3. 今後の展開

ポリオキソメタレートを用いて更に高活性な水の酸化触媒の開発を行うとともに、光吸収材料、還元触媒などと接合させ、太陽の光エネルギーをつかって水を水素と酸素に分解できる人工光合成システムへ展開する。

4. 評価

(1) 自己評価

太陽光エネルギーを用いて水を水素と酸素に分解する人工光合成システム構築のために現在一番の課題は、水を酸素に酸化する反応の効率を高める触媒の開発である。

ポリオキソメタレートを用いて水の酸化触媒の開発を行った結果、2つの新しい発見をした。これは太陽の光エネルギーを用いて水から水素などを得る人工光合成システム構築に貢献できる重要な結果であると確信している。

1) μ 酸素で架橋されたルテニウム 2 量体が壊れることなく水の酸化触媒活性を示した。 μ 酸素で架橋されたルテニウム 2 量体としては Meyer らのピピリジン系錯体が有名であるが、Meyer らのルテニウム錯体は 2 つのルテニウムに水がそれぞれ配位しており、これが水の酸化に重要とされてきた。一方、私が見いだした μ 酸素で架橋されたルテニウム 2 量体はルテニウムに μ 酸素以外の配位している酸素はすべてポリオキソメタレート骨格中の酸素であり、水は配位していない。このようなルテニウム配位環境で水の酸化が起こったことは、初めての報告であり、今後の水の酸化触媒設計に役に立つ。

2) また、これまで報告あるポリオキソメタレートや有機ルテニウム錯体を超える高い触媒活性を示す新しい水の酸化触媒を見出した。今後、半導体などの光触媒と効率よく組み合わせることができれば、新しい水分解光触媒の開発に貢献できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

人工光合成の実現への最も大きい解決すべきボトルネック課題は、水分子の酸化活性化である。いかにして有効に水分子から電子を汲み出すかである。特に、その過程中いかにして耐久性のある触媒系が実現できるかが喫緊の課題となっている。

定金正洋博士は、自身のポリオキソメタレート触媒開発の実績を基礎に、耐久性のある高効率な水の酸化触媒開発について意欲的な研究提案を行い採択された。研究開始後、若干の誘導期間が見られたが、研究期間内に見事に、世界最高の触媒効率を有する新規触媒の開発に成功した。

具体的には2つのポリオキソメタレート(ドーソン型リンタングステートから3つのタングステンを外したものとケギン型ゲルマノタングステートから3つのタングステンを外したものの)の化学処理により非常に触媒活性の高い固体が得られることを見出した。この新規ポリオキソメタレート材料を触媒として用い、化学酸化および光励起による酸化方法の両方で水の酸化これまでに報告のある触媒に比して優れた触媒活性を示すことを見出している。

水の酸化触媒は人工光合成のキーポイントであるので、今後の一層の研究展開に期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Z. Zhang, M. Sadakane*, T. Murayama, S. Izumi, N. Yasuda, N. Sakaguchi, W. Ueda*, “Tetrahedral connection of α -Keggin-type polyoxometalates to form an all-inorganic octahedral molecular sieve with an intrinsic 3D pore system”, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 903–911.
2. S. Ogo, S. Moroi, T. Ueda, K. Komaguchi, S. Hayakawa, Y. Ide, T. Sano, M. Sadakane* “Preparation and structural characterization of tetrabutylammonium salt of mono-ruthenium(III)-substituted α -Keggin-type silicotungstates with 4,4'-bipyridine ligand and its electrochemical behaviour in organic solvents”, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7190–7195.
3. S. Ogo, N. Shimizu, T. Ozeki, Y. Kobayashi, Y. Ide, T. Sano, M. Sadakane*, “Determination of α -Keggin structure of $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$. Reaction of mono-substituted Keggin-type germanotungstate $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ with dimethyl sulfoxide to form $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{dmso})]^{5-}$ and their structural characterization.”, *Dalton Tran.* **2013**, 42, 2540–2545.
4. S. Ogo, M. Miyamoto, Y. Ide, T. Sano, M. Sadakane*, “Hydrothermal and Solid-state Transformation of Ruthenium-supported Keggin-type Heteropolytungstates $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{II})(\text{benzene})(\text{H}_2\text{O})\}]^{n-}$ (X = P (n = 5), Si (n = 6), Ge (n = 6)) to Ruthenium-substituted Keggin-type Heteropolytungstates”, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9901–9997.
5. M. Sadakane*, S. Moroi, Y. Iimuro, N. Izarova, U. Kortz, S. Hayakawa, K. Kato, S. Ogo, Y. Ide,

W. Ueda, T. Sano, “Stabilization of high valence ruthenium in silicotungstate ligand. Preparation, structural characterization, and redox studies of ruthenium(III) substituted α -Keggin-type silicotungstates with pyridine ligands, $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Py})]^{5-}$.”, *Chem. Asian-J.* **2012**, 7, 1331–1339.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

アウトリーチ活動

1) JST サイエンスカフェ～水と光とエネルギー～ 平成 24 年 12 月 2 日

場所: 賀茂泉酒造株式会社 和泉館

著作物

1) 「ヘテロポリ酸の電子とプロトン受容能を利用した水素吸蔵と水素生成」
定金正洋、「触媒」誌、トピックス、**2013**, 55, 5, 329.

2) “Heteropoly compounds”

Vol. 7 Surface Inorganic Chemistry and metal-based catalysis, 7. Catalysis by Oxides,
7.19 Heteropoly compounds in Comprehensive Inorganic Chemistry II, editors: Jan
Reedijk and Kenneth Poeppelmeier, Oxford, UK, Elsevier, **2013**, 185–204.

Y. Kamiya, M. Sadakane, W. Ueda

招待および依頼講演等

1) “Catalytic activity of α -oxo dimer of mono-ruthenium substituted α -Keggin-type
heteropolytungstates for water oxidation”

4–6. March, 2013, 2012 OCARINA Annual International Meeting
Osaka City University, Osaka, 5. March, 2013

2) 「ポリオキソメタレートを用いた水酸化触媒の開発」

2012 年度 触媒学会北海道支部 札幌講演会
北海道大学 工学部 B3-102、2012 年 12 月 7 日(金)

3) 「Redox Behavior of Polyoxometalate, Anionic Metal Oxide Molecules」

62nd JSCC Symposium, Mini-Symposia S6 “Metal Complexes Involved in Multi-Step
Electron Transfer Reaction”
富山大学、9 月 21 日 (2012) 錯体討論会、ミニシンポ

4)「ポリオキソメタレートによる新しい機能性材料の開発」

触媒学会西日本地区 広島地区講演会、11 月 15 日 (2011) 広島大学

5)「ポリオキソメタレートを使った新しい機能性材料の開発」

第 5 回 中国四国若手 CE 合宿、化学工学会中国四国支部 若手の会、9 月 9－10 日
(2011)、広島県安芸グランドホテル

6) “Porous metal oxide materials prepared using polyoxometalates”

Pacificchem 2010, New Frontiers in Polyoxometalate Chemistry, 18th December, 2010,
Honolulu, USA.