

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名 「エネルギー変換素子の開発」

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

田中 晃二 (分子科学研究所 教授)

主たる研究参加者

大山 大 (福島大学共生システム理工学類 助教授)

栗原 正人 (山形大学理学部 助教授)

山中 正浩 (立教大学理学部 専任講師)

3. 研究内容及び成果

3-1. 研究の目的

現代社会が化石燃料の大量使用によるエネルギー消費で支えられていることで、地球規模での資源の枯渇および環境破壊を引き起こしている。今後、持続可能な社会への変革を目指すためには、新たなエネルギー資源の開発のみならずエネルギーの貯蔵、運搬、放出過程からなるエネルギーの循環系の構築が必要である。高等植物による光合成は、非定常的な光エネルギーから貯蔵・運搬可能な化学エネルギーへの変換であり、好気性生物による酸素呼吸も有機物の炭素-水素および炭素-炭素結合の酸化的開裂に酸素分子の4電子還元を共役させて自由エネルギーを獲得するエネルギー変換反応である。一方、現状の発電システムからは必然的に夜間の大量の余剰電力が作り出される一方で、自然エネルギー(太陽光、風力、海流等)を利用した発電システムも既に商業レベルに達している。これらの事情を考慮すると、電気化学的二酸化炭素還元による有機物合成と、その逆反応である有機物の電気化学的酸化反応を酸素還元と共に進行させる反応を開発することで、新しいエネルギーシステムの構築が期待される。

3-2. 研究構想

本研究では化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換を目指して、穏和な条件下での有機物(メタノール)の電気化学的酸化反応と電気化学的二酸化炭素の多電子還元反応を触媒する金属錯体の探索を実施。

有機化合物に内在する化学エネルギーを酸化反応を通して電気エネルギーに変換するために、対をなす酸素還元を考慮して、電気化学的な有機化合物の酸化反応を少なくとも+300 mV(vs.SCE)より負側の電位で、酸化反応活性種を形成する反応系を目指した。また、合成の簡便さから各種の置換基を有する一連のRu-ジオキソレン-アセト錯体を合成した、酸化反応活性種の創造に適する錯体の創製を目指した。

二酸化炭素還元に関しては、二酸化炭素由来の Ru-CO 結合を還元的に開裂させることなく、カルボニル基を還元しうる反応を追求した。配位子上での1電子あるいは2電子還元を駆動力とする Ru-CO の金属-炭素結合を含む分子内環化反応により還元状態での Ru-CO 結合の安定化等による達成を目指した。

3-3. 研究の成果

3-3-1.

水の4電子酸化による酸素発生(酸素-酸素結合生成)が、2核オキシラジカル錯体を用いると、オキシラジカルのカップリングにより酸素-酸素結合がスムーズに形成されて反応が進行することを明らかにした。特に、0.4V(vs.SCE)の定電位電解条件下、可視光照射($\lambda > 400\text{nm}$)により触媒的な水の酸化反応が進行することを見出した。

3-3-2.

最初に意図したオキシラジカル錯体によるアルコール酸化反応に対しては、具体的な成果は得られなかったが、同様の酸塩基平衡で作成したアンミン錯体由来のアミノラジカル錯体(証明は未だ不十分)はアルコール酸化に極めて活性であった。(到達度80%)ただし、アンミン配位子がアルコール酸化反応中にアルコールに置換されて活性を失うため、現在、アミノ配位子の脱離の抑制を検討中である。

3-3-3.

Ru-CO 結合の還元的開裂を抑制させるために、ナフチリジン配位子によるメタラサイクルでの Ru-CO 結合の安定化で研究を進めていましたが、配位子上で2電子1プロトンの還元が起こることが見出し、その結果、前例のない電気化学的に再生可能な有機ヒドリド供与能を有する新規配位子の合成に結びついた。

3-3-4.

アクア Ru ジオキソレン錯体からのプロトン解離は強塩基条件($\text{pH} > 12$)が必要であるが、ジオキソレン配位子にフェロセニル基を導入することで、自発的なアクア-オキシラジカル変換が観測された。このことから、配位子を調整することで、中性付近での自発的な Ru(III)-オキシラジカルおよびアミノラジカル錯体の形成が期待される。中性付近での有機物の酸化反応は、最終生成物の二酸化炭素を圏外に放出することから、実用的には極めて重要といえる。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

グループ全体として海外40件の論文発表を行った。口頭発表、ポスター発表は内容的に重複しているものを除き、国内61件、海外26件である。特許出願は国内5件であった。

4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

「温和な条件下でのメタノールの電気化学的酸化反応と電気エネルギーから化学エネルギーへの変換を目的とする二酸化炭素の多電子還元反応の構築」という極めて難度の高い目標を掲げて、錯体設計による基礎的研究を精力的に実施。最終目標には残念ながら到達してはいないが、水を過酸化水素まで、メタノールをホルムアルデヒドまで酸化する光電極反応の触媒となるルテニウム触媒の開発に成功しており、また、アルコールの酸化、アンミン配位子の問題等が解明されつつあり、将来、燃料電池への展開の可能性も期待される。

二酸化炭素の光および電気化学的還元反応では、二酸化炭素の6電子還元反応にまでは至ってはいないが、二つの反応サイトの還元電位を接近させることが可能となれば、二酸化炭素の化学にとって大きな進歩になると考えられ、今後のブレークスルーに期待される。

4-3. その他の特記事項(受賞歴など)

無し