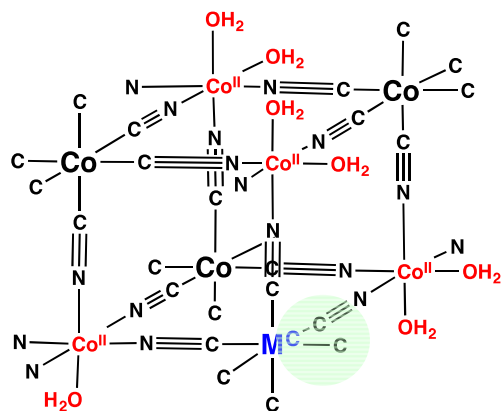


どのように $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ の活性を向上させるか？

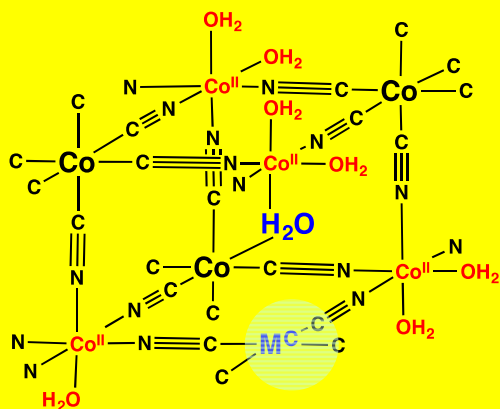
電子的・構造的修飾



(i) 高原子価 M^{C}



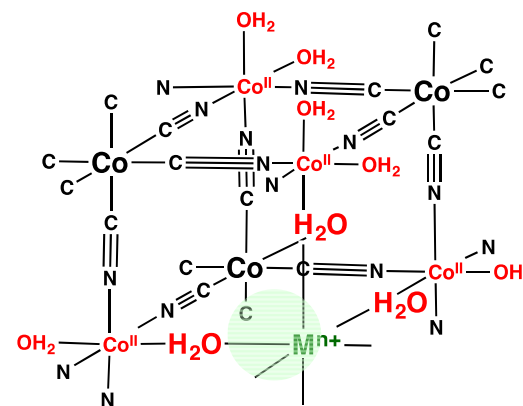
Co^{II} の酸化力向上



(ii) 低配位数 M'^{C}



Co^{II} への配位水の増加

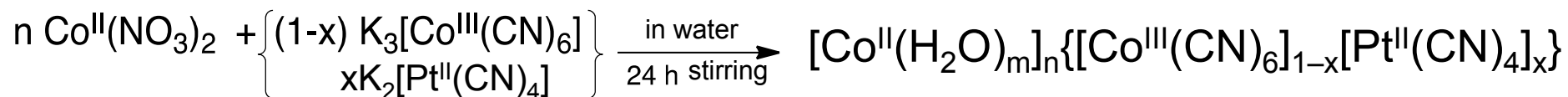


(iii) 空き配位座への $\text{M}^{\text{n+}}$ 導入

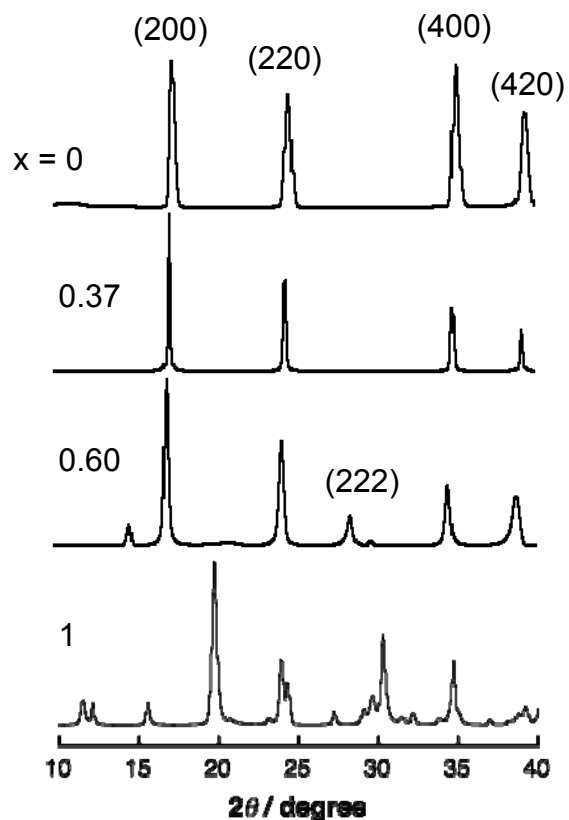


Co^{II} の酸化力向上

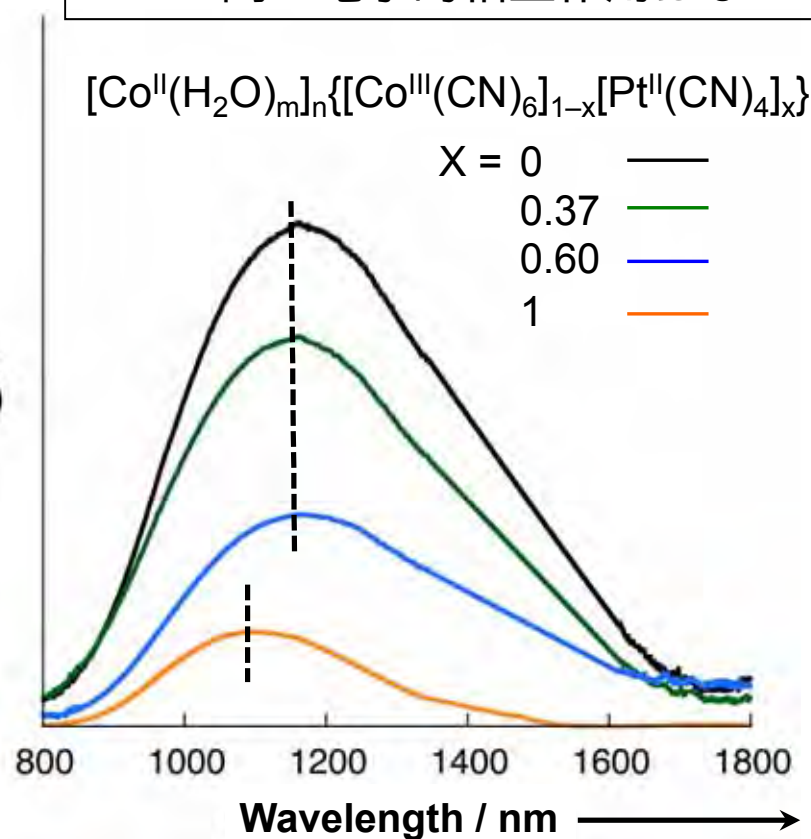
Synthesis of $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_n\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{1-x}[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]_x\}$



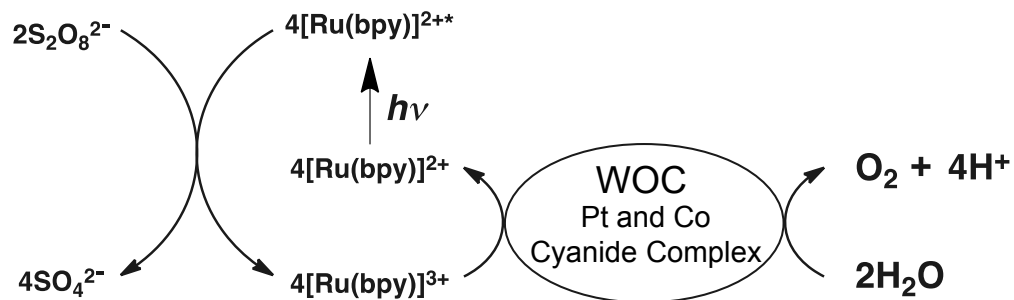
面心立方構造



Co-Pt 間の電子的相互作用はない



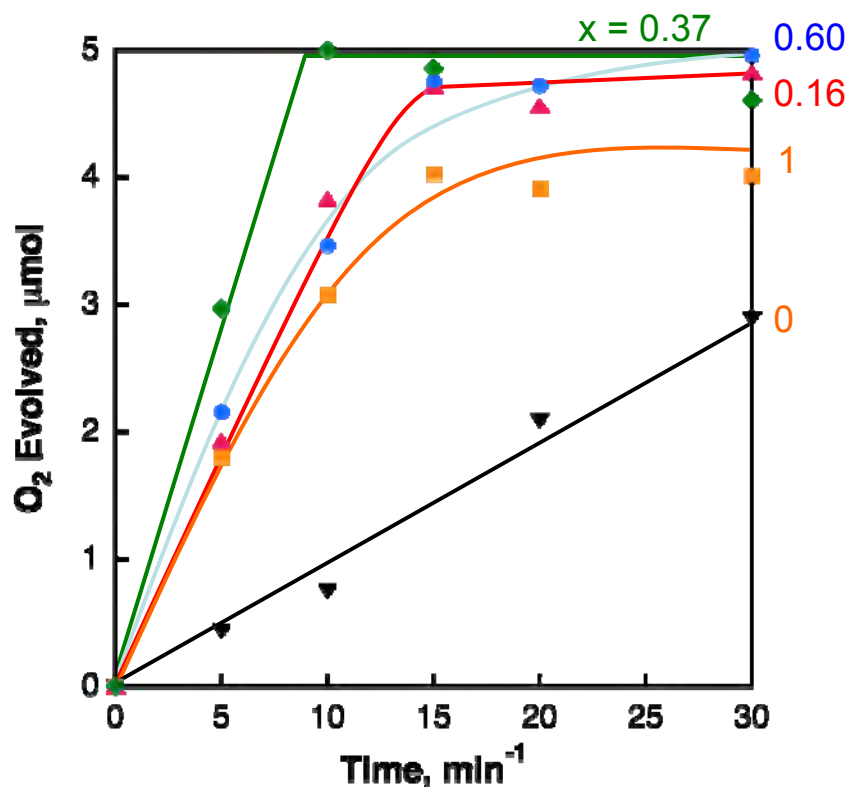
光駆動による水の酸化



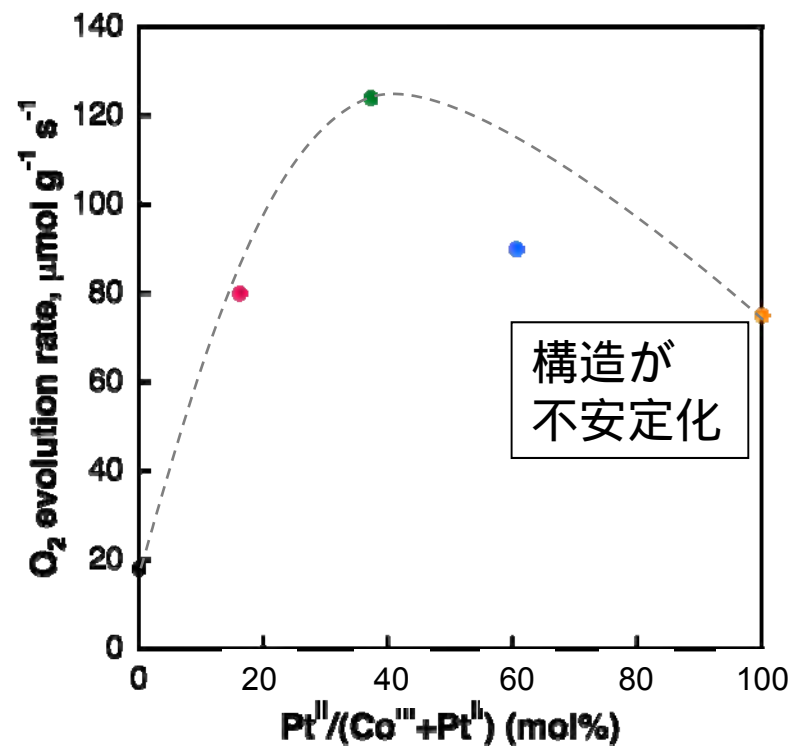
Conditions

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_m][(\text{Co}^{\text{III}}_{1-x}\text{Pt}^{\text{IV}}_x)(\text{CN})_6]$: 80 mg
 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: 1.0 mM
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 5.0 mM
 Solvent: 2.0 mL of Phosphate Buffer (50 mM, pH 8.0)
 Ar Bubbling, $\lambda > 420$ nm, Reaction time 30 min

酸素発生量の時間変化

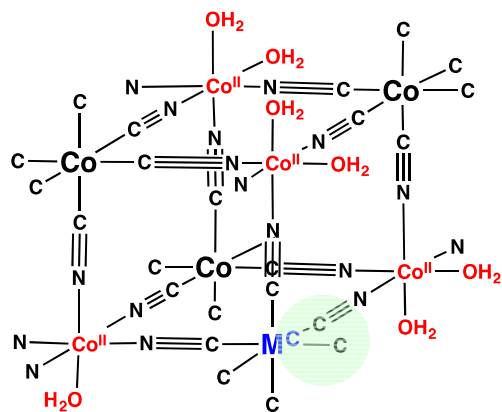


酸素発生速度のPt^{II}濃度依存性



どのように $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ の活性を向上させるか？

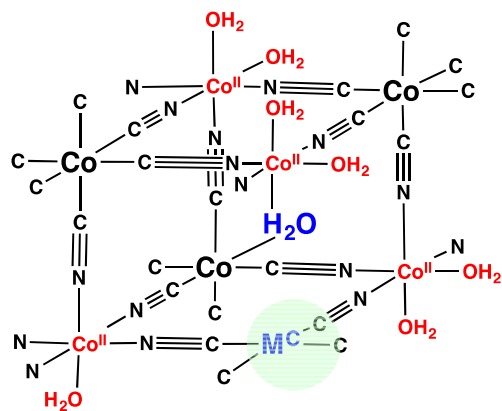
電子的・構造的修飾



(i) 高原子価 M^{C}



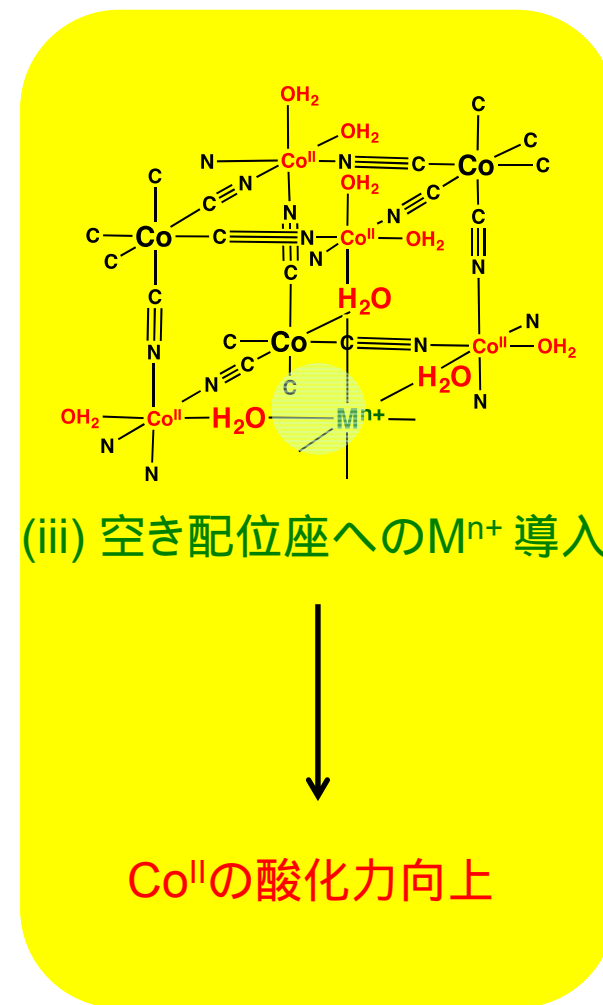
Co^{II} の酸化力向上



(ii) 低配位数 M'^{C}



Co^{II} への配位水の増加

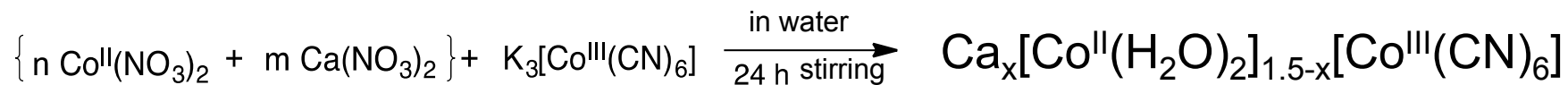


(iii) 空き配位座への $\text{M}^{\text{n+}}$ 導入



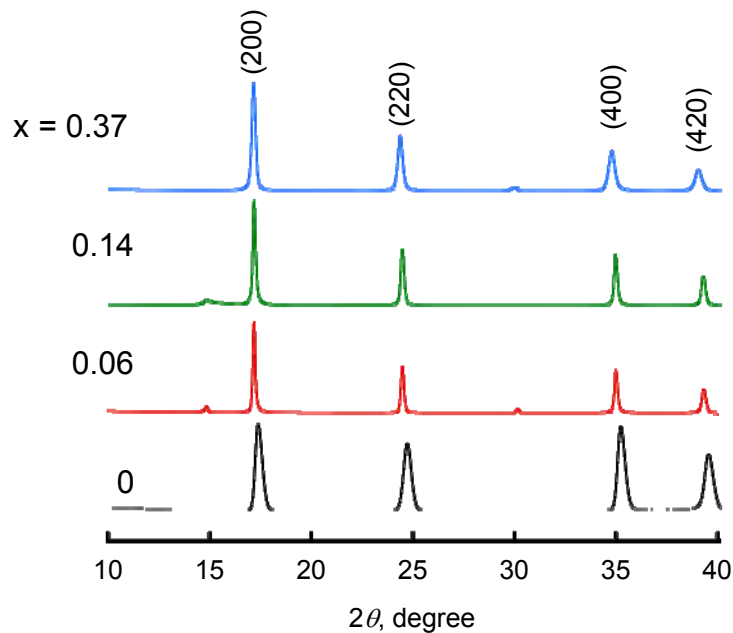
Co^{II} の酸化力向上

Ca_x[Co^{II}(H₂O)₂]_{1.5-x}[Co^{III}(CN)₆]の構造

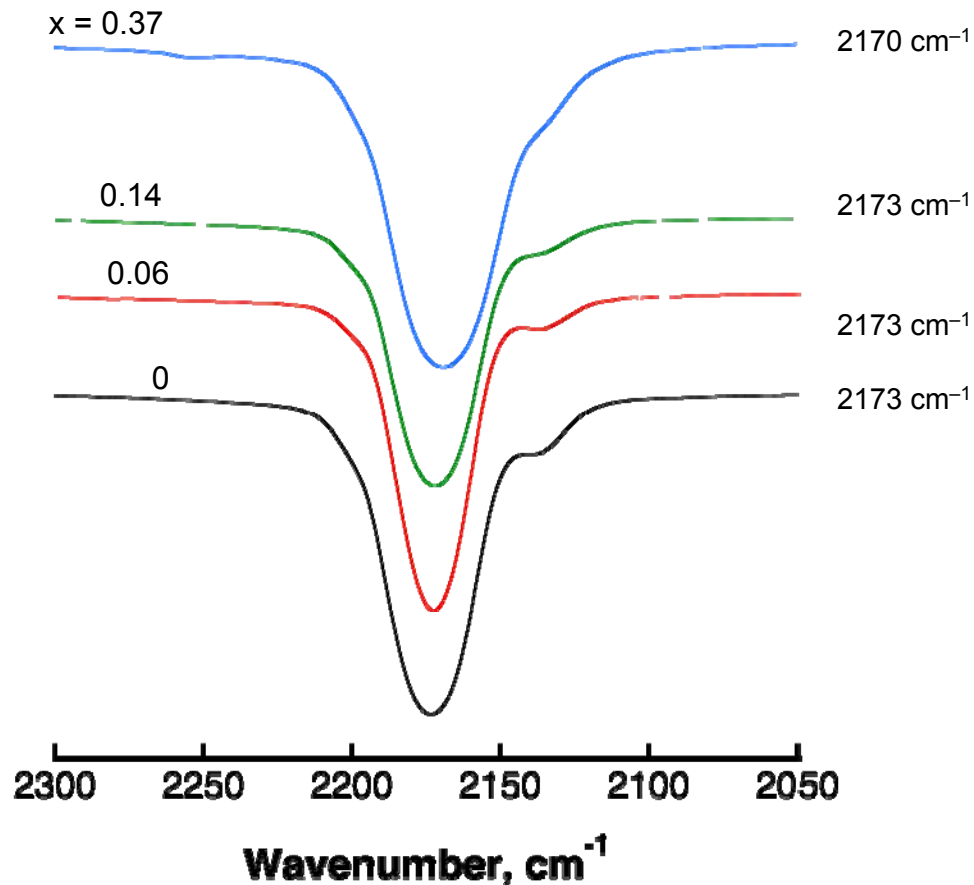


$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$: 0 – 100 mM
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$: 150 mM, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: 150 mM
 Reaction Time 24 h

面心立方構造

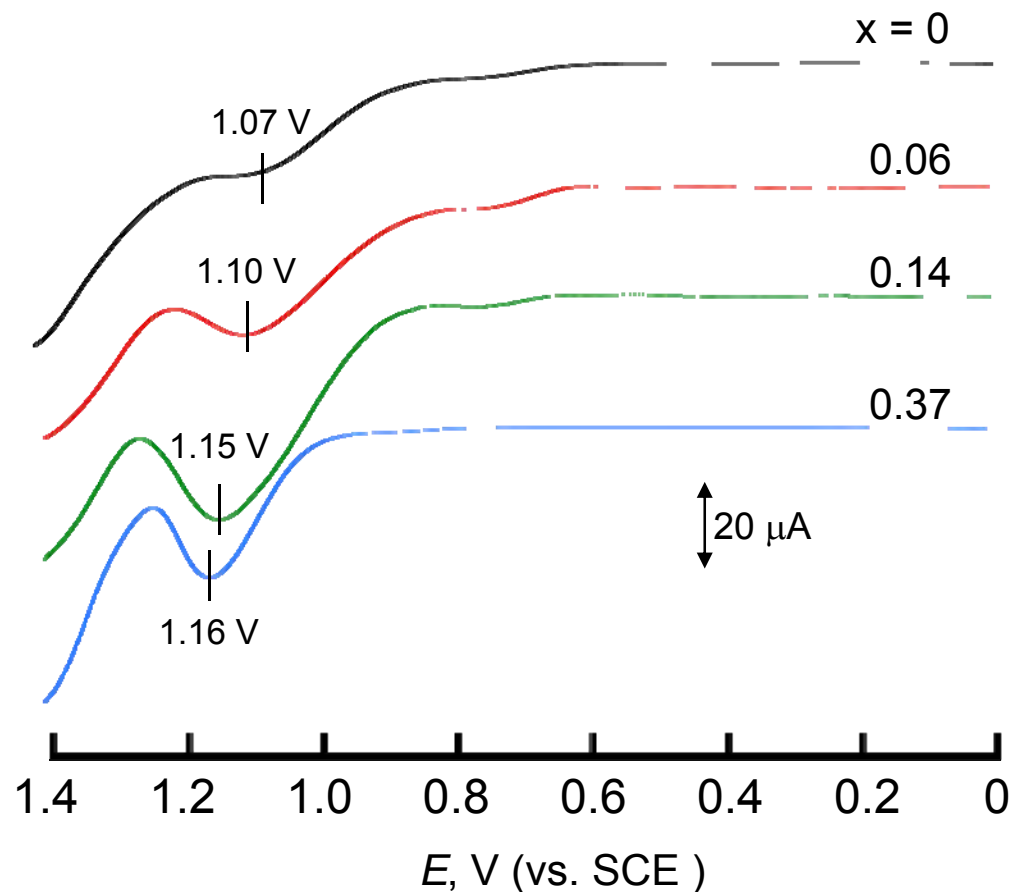


Ca-N結合はない



$\text{Ca}_x[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5-x}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ の電気化学特性

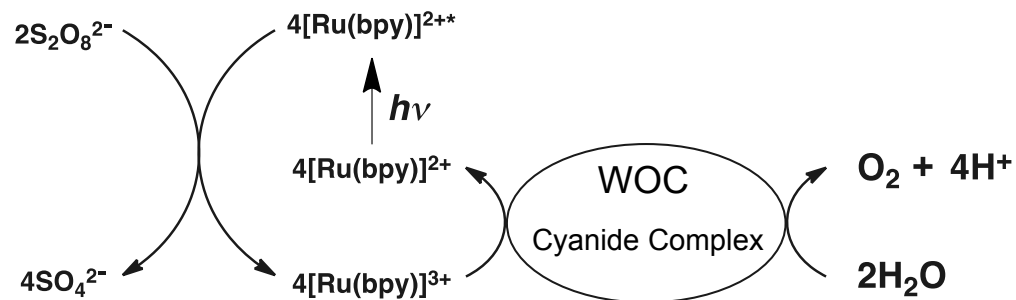
Ca^{2+} の添加によりCoの酸化力が向上



Conditions

Working: Glassy carbon loading a catalyst
Counter: Pt Wire, Reference: SCE
Solvent: 2.0 mL of Phosphate Buffer(50 mM, pH 7.0)

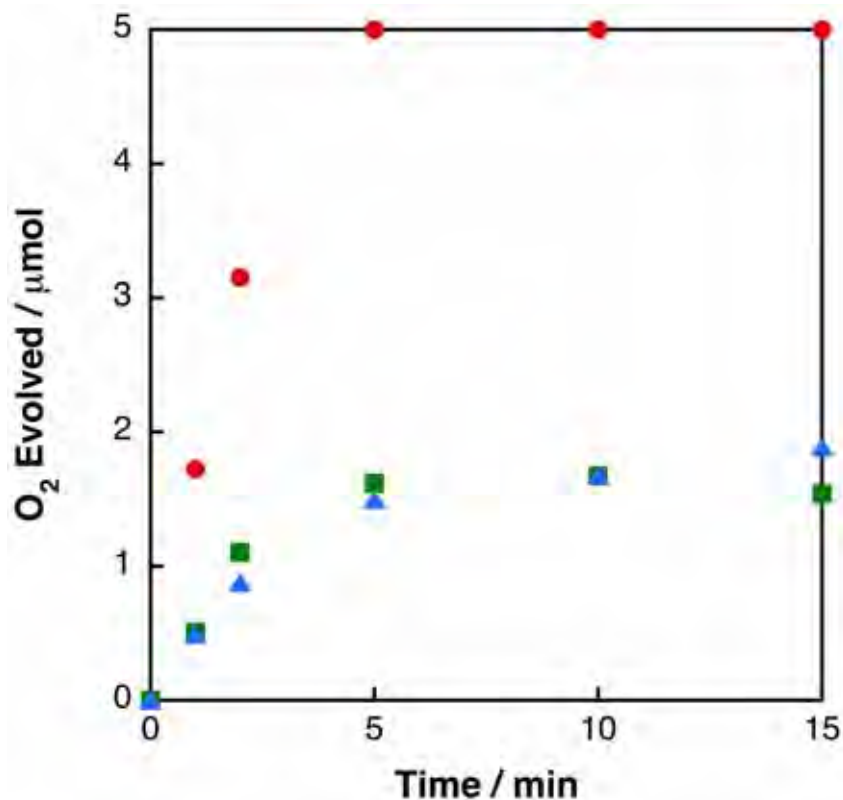
pH 7の水中の水の酸化反応



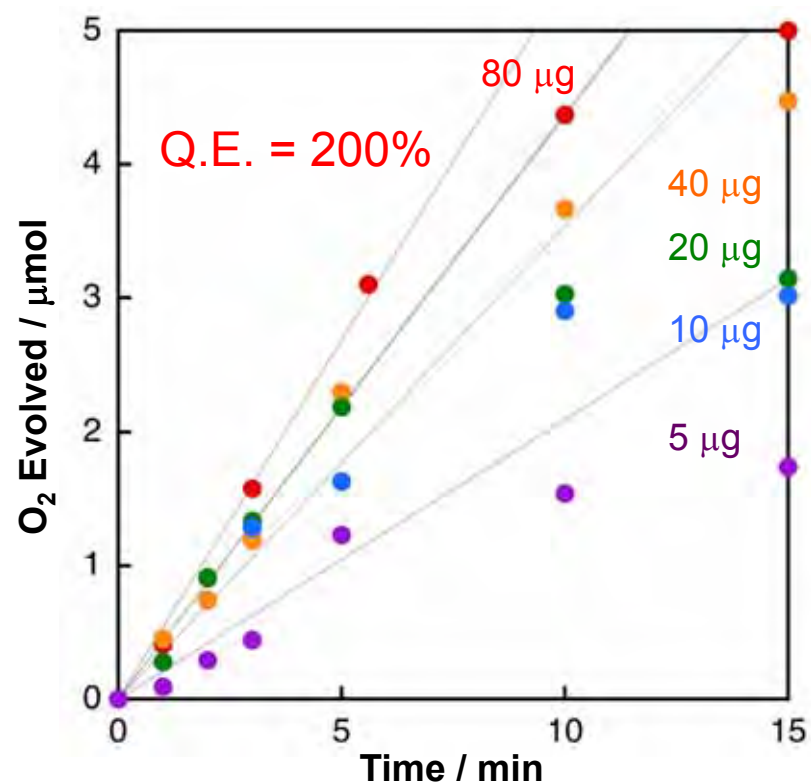
Conditions

$\text{Ca}_x[\text{Co}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_n]_{(1-x)}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$: 80 μg
 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: 1.0 mM
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 5.0 mM
 Solvent: 2.0 mL of Phosphate Buffer (50 mM, pH 7.0)
 Ar Bubbling, $\lambda = 450 \text{ nm}$, Reaction Time 15 min

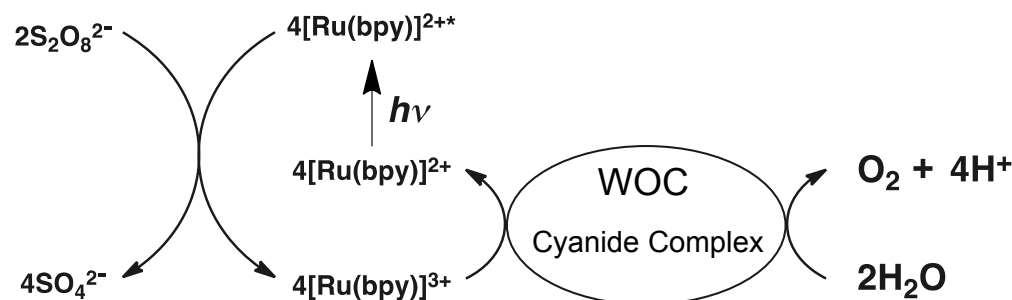
酸素発生量の経時変化



量子収率

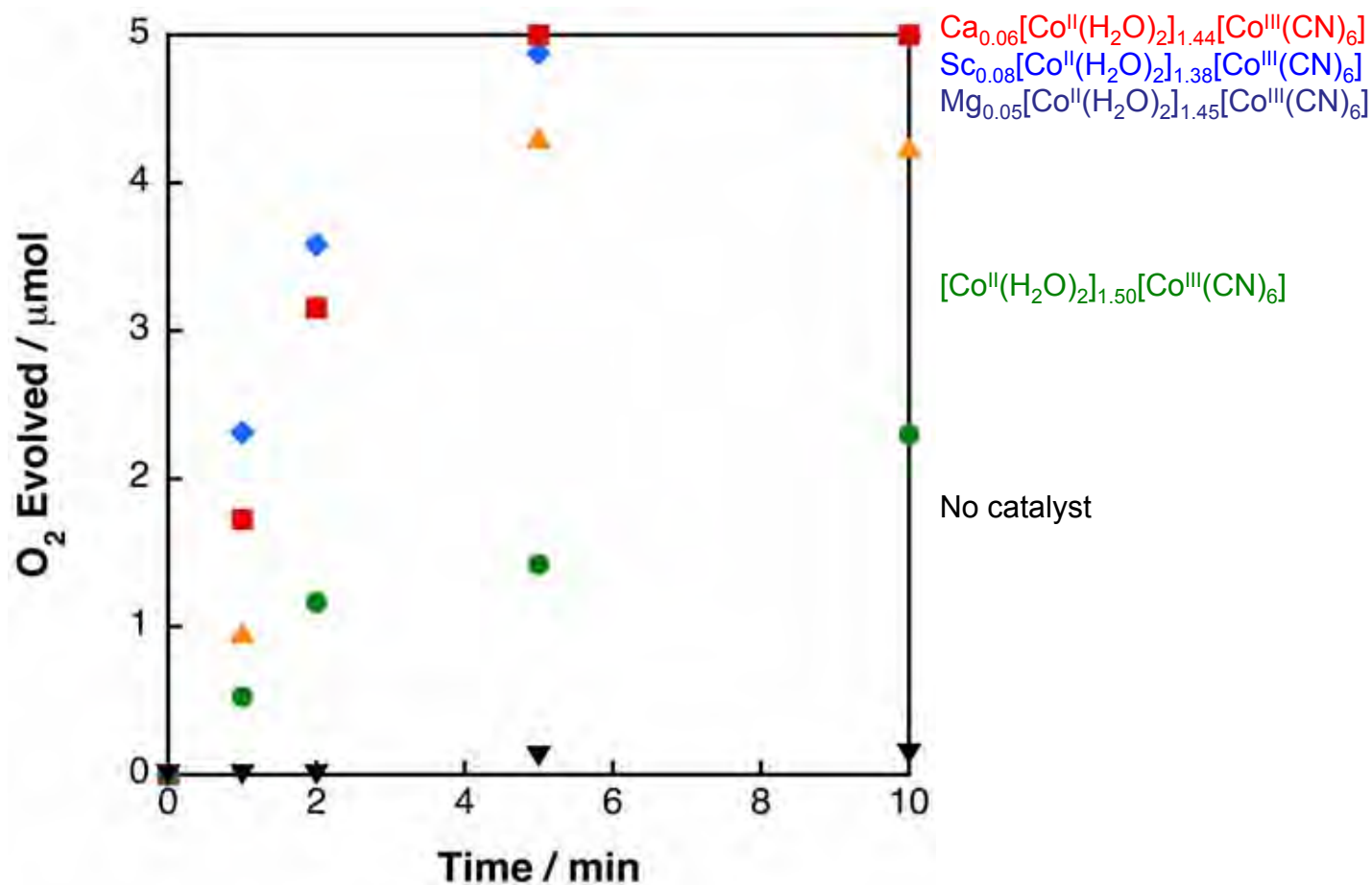


Sc³⁺やMg²⁺ イオンの添加効果



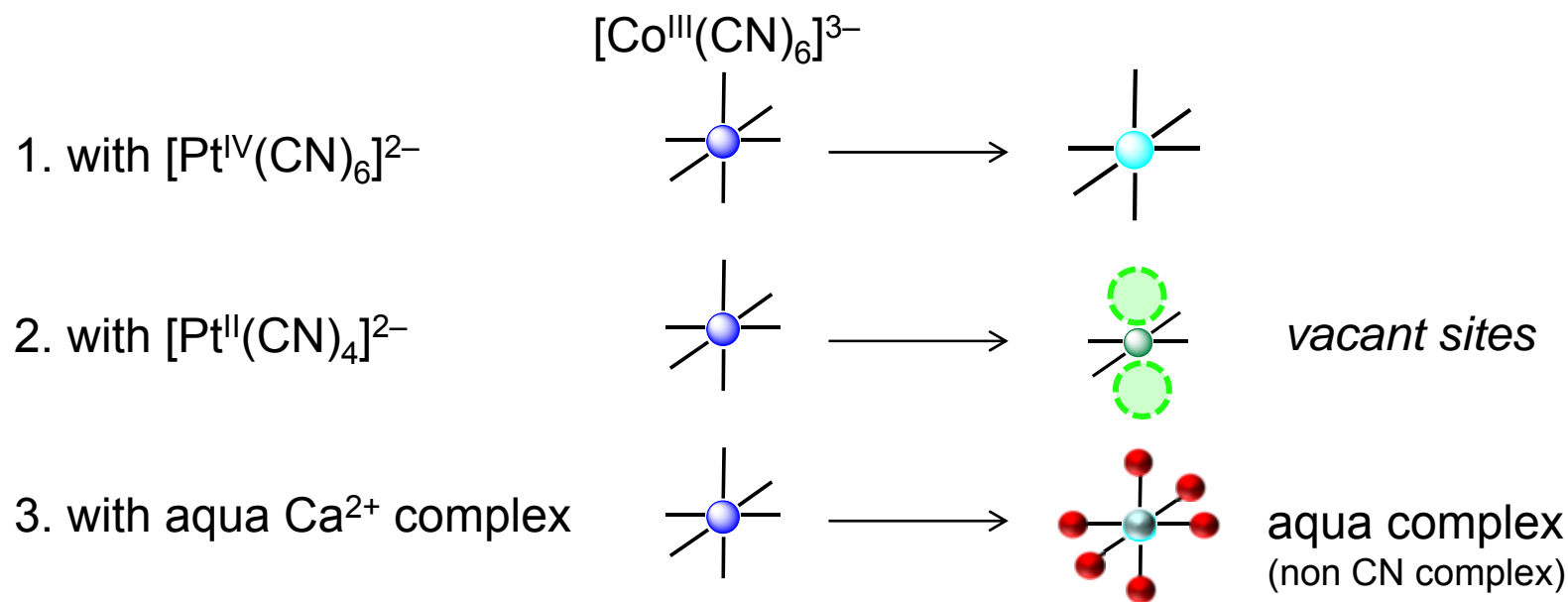
Conditions

catalysts : 80 μg
 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: 1.0 mM
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 5.0 mM
 Solvent : 2.0 mL of Phosphate Buffer (50 mM, pH 8.0)
 Ar Bubbling, $\lambda > 420$ nm, Reaction Time 15 min



まとめ

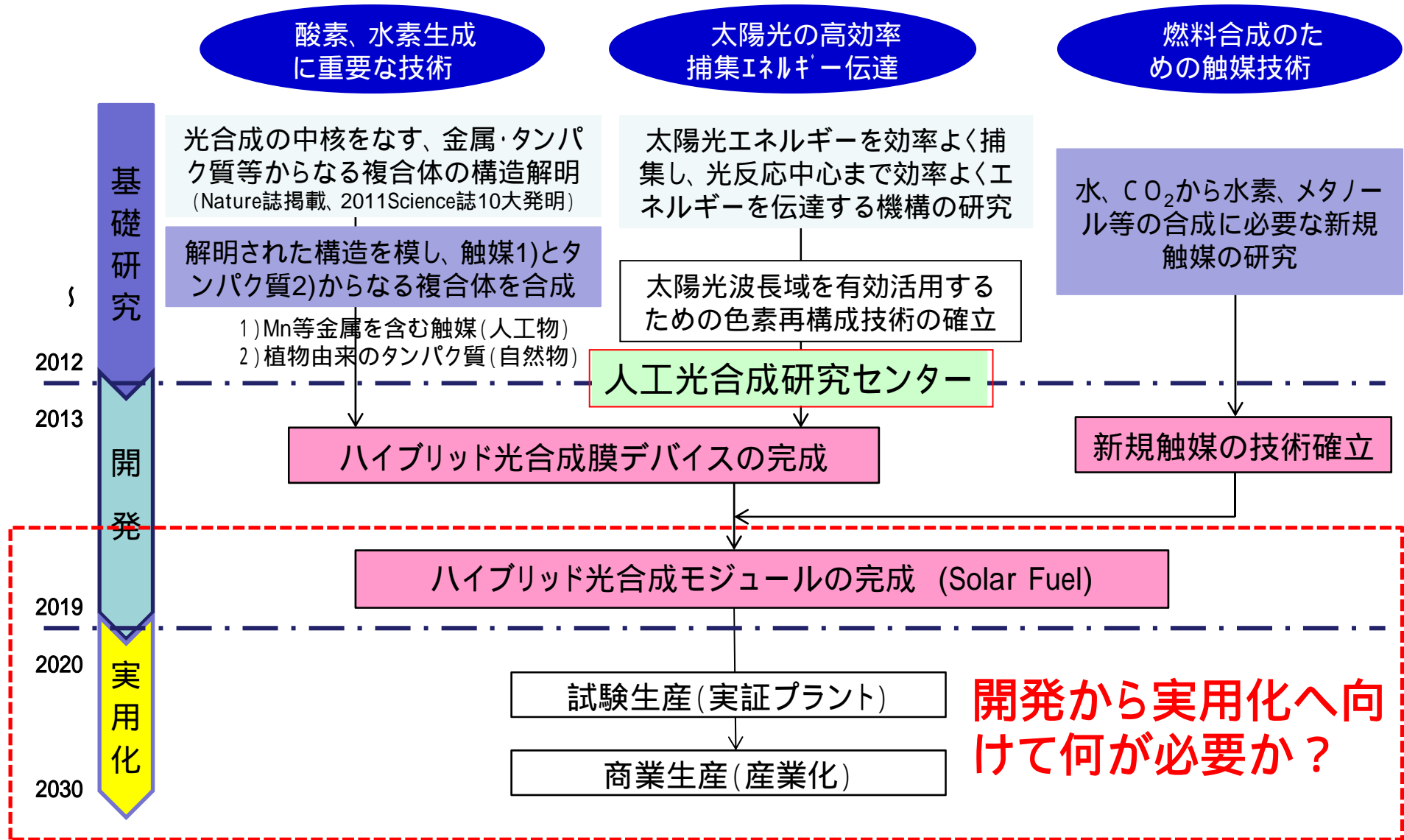
Catalytic activity of polymeric cyano-bridged metal complexes, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, enhance by electronic and structural modifications partially replacing $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$



TOF of O_2 evolution in a solution of pH 7 reached to $6.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, which exceeds that of IrO_2 .

Quantum efficiency for O_2 evolution with $\text{Ca}_x[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5-x}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ reached as high as 200%.

人工光合成・研究開発ロードマップ(今後の展開)

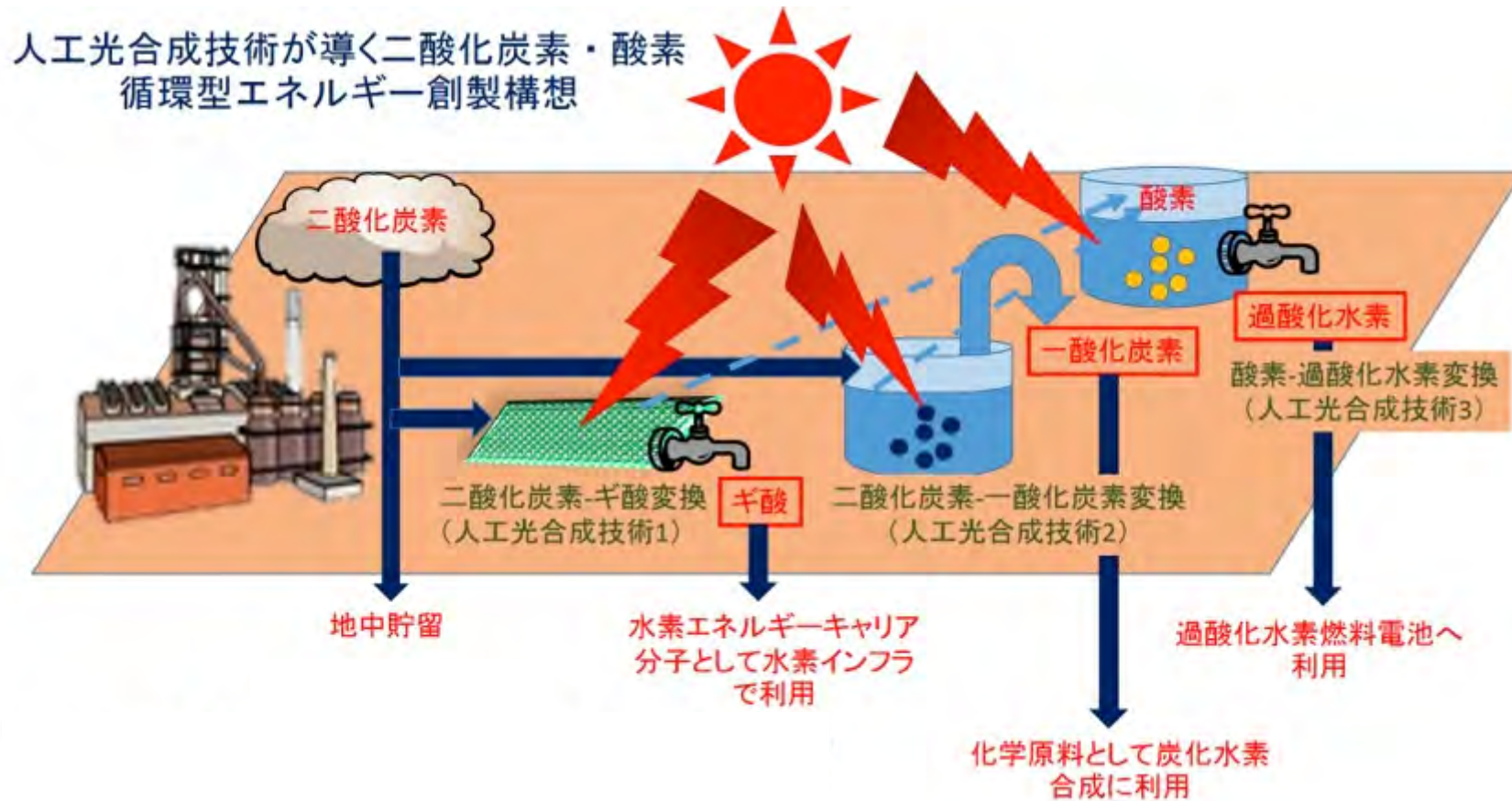


人工光合成技術を駆使した循環型社会像



太陽エネルギーを利用したエネルギー生成を目的とする人工光合成システムの実現に向けての要素技術確立

人工光合成技術を駆使した循環型社会像



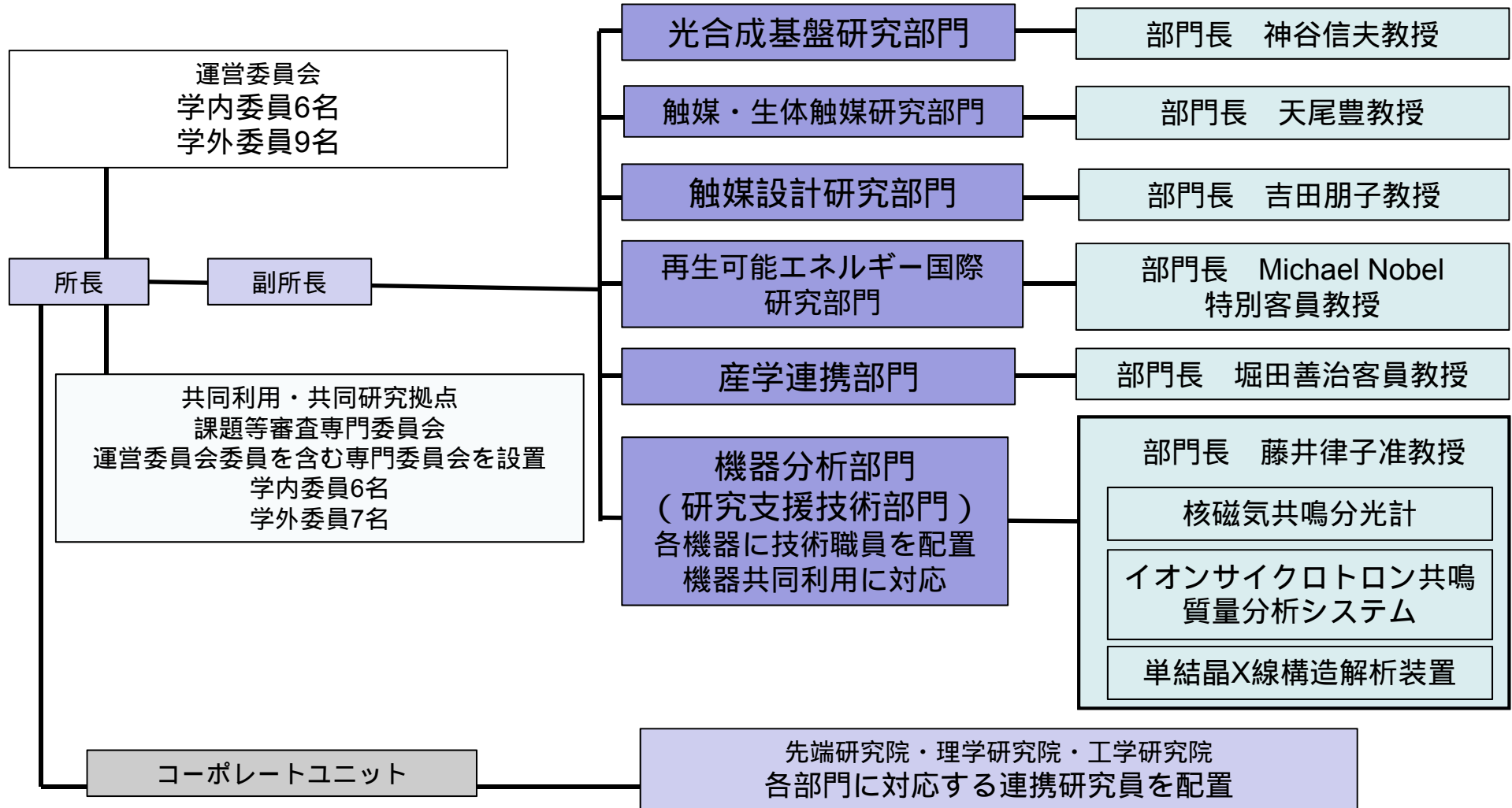
太陽エネルギーを利用したエネルギー生成を目的とする
人工光合成システムの実現に向けての要素技術確立

文部科学省認定
共同利用・共同研究拠点
公立大学法人 大阪市立大学
「人工光合成研究拠点」
認定期間：平成28～33年度



「人工光合成研究拠点」

人工光合成研究拠点 組織図



研究に関する支援体制

- ・ 研究6部門に対して教員で組織される部門長を配置

高度分析装置利用に対する支援体制

- ・ 各装置に専属の技術職員を配置

共同研究にまつわる事務的支援体制

- ・ 事務室に事務職員 2 名を配置

共同利用・研究のための女性研究者への
支援設備（人工光合成研究センター内）



共同利用・研究のための
関連研究者の宿泊施設完備



大阪市立大学ゲストハウス



大阪市立大学「人工光合成研究拠点」

<http://recap.osaka-cu.ac.jp/ap-coe/index.html>

Facebook 



<https://www.facebook.com/RECAPOSAKACUACJP/>