

# Investigations of Platinum(II)-Catalyzed Hydrogen Evolution from Water toward the Development of Highly Active and Robust Molecular Catalysts

山内, 幸正

<https://doi.org/10.15017/1500441>

---

出版情報：九州大学, 2014, 博士（理学）, 論文博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済



氏 名	山内 幸正		
論 文 名	Investigations of Platinum(II)-Catalyzed Hydrogen Evolution from Water toward the Development of Highly Active and Robust Molecular Catalysts (高い触媒活性と耐久性を併せ持つ分子性触媒の開発を目指した白金錯体の水素生成触媒作用に関する研究)		
論文調査委員	主 査	九州大学	教授 酒井 健
	副 査	九州大学	教授 横山 拓史
	副 査	九州大学	教授 大場 正昭

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

近年、深刻なエネルギー危機と地球温暖化により、燃焼しても水しか生成しない水素エネルギーの利用に関する研究開発が盛んに行われている。しかしながら、水素ガスは、主として化石燃料であるメタンの水蒸気改質法によって製造されており、その製造過程で温室効果ガスである二酸化炭素を放出するという問題点を抱えている。そこで、環境負荷の小さな水素製造法である、太陽光エネルギーを用いた水の完全分解反応 ( $2\text{H}_2\text{O} + 4h\nu \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) に関する研究が進められている。天然の光合成では、このような太陽光エネルギーの化学エネルギーへの変換過程を分子システムで構築しており、分子系を用いた「人工光合成」系の構築に大きな期待が寄せられている。光水素生成分子システムのうち、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{MV}^{2+}$  ( $\text{MV}^{2+} = \text{methylviologen}$ ) /水素生成触媒からなる光触媒系は、水を電子源として水素生成を駆動することが熱力学的に可能である。一方、その水素生成の反応駆動力は  $\text{pH} = 5.0$  で  $150 \text{ meV}$  と小さく、優れた触媒が必要である。この反応を駆動する分子性触媒としては、白金錯体、ロジウム二核錯体、及びコバルト錯体が知られており、中でも白金錯体は特異的な触媒活性を有することが報告されてきた。本研究（山内幸正氏）の研究では、各種白金錯体の水素生成触媒特性を綿密に評価することで、高い触媒活性と高い触媒耐久性を併せ持つ分子性触媒の創出を目指し研究を展開してきた。その結果、高い触媒活性を持つ分子性触媒を設計する上で必要となる触媒反応機構に関する数多くの重要かつ新しい知見を得るとともに、高い耐久性を有する分子性触媒の設計指針を確立することに成功した。

第一章では、白金錯体の暗所下での水素生成触媒作用を明らかにすることを目的とした。前述のように白金錯体触媒は、光化学系でその水素生成触媒活性の評価が行われてきたが、この研究を開始した当時、反応中に不均一系触媒である白金コロイドを有効な活性種として生成していることを指摘する報告がなされた。そこで、光を用いない暗反応においても白金錯体が触媒活性を示すかどうかについて詳細な研究を展開した。具体的には、電気化学的に調製したメチルビオローゲンカチオンラジカル ( $\text{MV}^{+\bullet}$ ) と白金錯体水溶液を混合し、その後に行進する反応を追跡した。その結果、各種白金錯体は、暗所下においても確かに水からの水素生成を促進することを明らかにした。さらに、*cis*- $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$  を触媒とする上記暗反応における  $\text{pH}$  依存性についても評価した。反応駆動力が  $90 \text{ meV}$  である  $\text{pH} = 6.0$  においても、 $\text{pH} = 5.0$  と比較して遜色ない水素生成触媒効果が認められ、反応駆動力が  $30 \text{ meV}$  である  $\text{pH} = 7.0$  においても水素生成反応の顕著な促進が観測された。こ

の成果は、白金錯体触媒がわずか 30 meV の駆動力で水素生成を触媒することを示す初めてかつ重要な知見を与えるものである。次に、 $[\text{PtCl}(\text{tpy})]^+$  (tpy = terpyridine) と  $\text{MV}^{+\bullet}$  の反応過程を紫外可視吸収スペクトルで観察し、 $\text{PtCl}(\text{tpy}^{\bullet-})$  の形成に基づく新たなブロードな吸収帯が生成し、その後その吸収帯は緩やかに減衰することを確認した。本研究者は、この  $[\text{PtCl}(\text{tpy})]^+$  の触媒過程に関し、まず  $[\text{PtCl}(\text{tpy})]^+$  の一電子還元種が生成し、その後、水素発生反応が進行することを見出した。また、 $\text{MV}^{+\bullet}$  の濃度依存性を評価し、アセトアミダト架橋白金(II)二核錯体による水素生成速度が  $\text{MV}^{+\bullet}$  の濃度の増加に伴い大幅に増大することを突き止めた。これにより、 $\text{MV}^{+\bullet}$  の高濃度条件において生成する二量体  $(\text{MV}^{+\bullet})_2$  による二電子一段階の水素生成反応が進行することを提案した。二核金属錯体が二電子一段階の特異的な電子移動反応を触媒することを示す極めて価値ある研究成果と言える。

第二章では、水素生成反応の逆反応に相当する白金錯体触媒と分子状水素との反応性について初めて詳細な研究を行った。まず、 $\text{PtCl}_2(\text{en})$  (en = ethylenediamine) 及び *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$  については、1 気圧の水素ガス雰囲気下、徐々に分解し白金コロイド種を与えることを示した。次に、 $\text{PtCl}_2(\text{en})$  及び *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$  を触媒とする光化学的水素生成反応の実験の際に、系中に発生する水素ガスとどのように相互作用し、副生成物を生じるかを調べた。その結果、光化学的な水素生成反応と同等の水素ガス雰囲気 ( $5 \times 10^{-4}$  atm) 下において、 $\text{PtCl}_2(\text{en})$  及び *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$  は極めて安定であり、非分解の均一系触媒として作用していることを明らかにした。一方、 $\text{PtCl}_2(\text{bpy})$  及び  $[\text{PtCl}(\text{tpy})]^+$  の場合、1 気圧の水素ガス雰囲気下においても、吸収スペクトルに変化は認められず、極めて耐久性が高いことを明らかにした。本研究者は、本章の成果により、アミン系配位子ではなくポリピリジル系配位子を有する白金錯体が耐久性の観点で優れた特性をもつことを明らかにしている。

第三章の研究は、負の電荷を有する  $\text{PtCl}(\text{tpy})$  誘導体が単一分子光水素生成デバイスとして機能することを示す初の例となった。本研究者は、新規化合物として  $\text{Na}_2[\text{PtCl}(\text{tctpy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を合成し、その分光学的測定により、 $[\text{PtCl}(\text{tctpy})]^{2-}$  が比較的長波長に及ぶ可視吸収帯を有し、可視光エネルギー変換に対して優れた特性を持つことを示した。また、電気化学測定により、その第一還元電位が強い pH 依存性を示すことを見出すと同時に、電位-pH 図 (プルベータダイアグラム) の作成に成功した。第一還元は、 $4.5 < \text{pH} < 5.2$  で 2 プロトン 1 電子のプロトン共役電子移動 (PCET;  $[\text{PtCl}(\text{tctpy})]^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow [\text{PtCl}(\text{tctpyH}_2)]^-$ ) に対応し、 $5.2 < \text{pH} < 7.0$  で 1 プロトン 1 電子の PCET ( $[\text{PtCl}(\text{tctpy})]^{2-} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow [\text{PtCl}(\text{tctpyH})]^{2-}$ ) に対応することを示した。一方、 $\text{pH} > 7.0$  では、プロトンの関与しない一電子還元過程 ( $[\text{PtCl}(\text{tctpy})]^{2-} + \text{e}^- \rightarrow [\text{PtCl}(\text{tctpy})]^{3-}$ ) が進行することも示した。一方、各種一電子還元種からの熱的な水素生成反応の駆動力を見積もることにより、 $5.2 < \text{pH} < 7.0$  において最大の反応駆動力 (150 meV) が達成されることも明らかにした。次に、犠牲還元剤として EDTA を含む水溶液に  $[\text{PtCl}(\text{tctpy})]^{2-}$  を溶かし、可視光を照射し、その間に生成する水素ガスの定量実験を行った。その結果、本錯体が単一分子光水素生成触媒として機能することを明らかにした。また、光水素生成速度の pH 依存性について調査し、 $\text{pH} = 6.2$  が最大速度を示す条件であることを突き止めた。この pH 条件は、一電子還元種からの熱的な水素生成反応の駆動力が最大となる領域に一致する点で妥当なものであると考察した。また、同様の実験条件で可視光照射下における吸収スペクトルの時間変化を測定し、各種 pH 条件において実際に一電子還元種が生成し、光水素生成に関与することを明らかにした。このように、第三章では、新規な単一分子光水素生成触媒として  $[\text{PtCl}(\text{tctpy})]^{2-}$  を合成し、PCET 過程を経由する特異的な水素生成触媒機構について初めて明らかにしている。

以上の結果は、水からの水素生成反応に対し高い触媒活性と耐久性を併せ持つ実用的な分子触媒を開発する上で、極めて重要な分子設計指針を与えるものであり、卓越した研究業績と認められる。

よって、本研究者は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。