

# Reaction Kinetics of Hydrogen Evolution Catalyzed by Platinum(II)-Based Molecular Systems

脇山, 史彬

<https://hdl.handle.net/2324/4059994>

---

出版情報：九州大学, 2019, 博士（理学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（2）

氏名	脇山 史彬			
論文名	Reaction Kinetics of Hydrogen Evolution Catalyzed by Platinum(II)-Based Molecular Systems (白金(II)錯体を触媒とした水素生成反応に関する速度論的研究)			
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	大場 正昭
	副査	九州大学	教授	恩田 健
	副査	九州大学	助教	山内 幸正

### 論文審査の結果の要旨

化石燃料の枯渇や地球温暖化などの環境問題が深刻化するなか、その解決策として太陽光を化学エネルギーに変換する人工光合成技術に高い注目が集まっている。中でも、太陽光をエネルギー源とした水の完全分解反応 ( $2\text{H}_2\text{O} + 4h\nu \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) に基づく水素製造法は、環境に負荷を与えることなくエネルギー変換が可能な点で重要視されている。この分野において、高い触媒活性と光耐久性から不均一系固体触媒が実用化に一步先を進んでいるが、反応点となる金属イオンの電子状態、立体環境、並びに反応性をより合理的に制御することが可能である点や、より綿密な機構解析が可能である点などから均一系錯体触媒も魅力的な研究対象である。可視光を駆動力とした水からの水素生成反応を促進する均一系錯体触媒の報告例は複数存在するが、中でも白金(II)錯体触媒は他の錯体触媒と比べ優れた触媒特性を有することが見出されており、その触媒反応機構に高い関心がもたれてきた。しかしながら、その触媒活性の鍵因子や反応機構は長年未解明となっていた。更に高活性、高耐久性の錯体触媒を開発し、この触媒系をより実用性の高い系へと発展させるためには、反応機構を解明し触媒活性の鍵因子を解き明かすことが必要不可欠といえる。本研究者(脇山史彬氏)の研究では、白金錯体を触媒とした水素生成の反応機構解明に成功しており、その内訳及び審査結果について以下に示す。

第一章では、白金単核錯体 ( $\text{Pt}(\text{dcbpyH}_2)\text{Cl}_2$ ;  $\text{dcbpyH}_2 = 2,2'$ -bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid) を触媒とした熱的水素生成反応の速度論的解析を行った。具体的には、定電位電解によって電気化学的に調製したビオローゲンカチオンラジカル ( $\text{MV}^{+\bullet}$ ) と  $\text{Pt}(\text{dcbpyH}_2)\text{Cl}_2$  を酢酸緩衝溶液 (0.1 M; pH 5.0, 0.1 M  $\text{KNO}_3$ ) 中で混合し、水素生成に伴う  $\text{MV}^{+\bullet}$  の減衰挙動を吸収スペクトル変化により追跡することで水素生成反応機構の速度論的解析を試みた。その結果、 $\text{MV}^{+\bullet}$  減衰の擬一次速度定数が、触媒濃度に対して二次、水素イオン濃度に対して一次の相関を示すことが見出された。さらに、 $\text{Pt}(\text{dcbpyH}_2)\text{Cl}_2$  の高濃度領域において、 $^1\text{MMLCT}$  (Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer) に由来する新たな吸収帯が観測され、酢酸緩衝溶液中で二量体形成の平衡を有することが判明した。これらの結果から、律速過程がプロトン共役電子移動 (PCET) 過程であることが初めて実証されたのに加え、錯体の二量化を伴う触媒反応機構であることも明らかとなった。

第二章では、Pt(dcbpyH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>を触媒とした電気化学的水素生成の反応機構的研究を行った。酢酸緩衝溶液 (0.1 M; pH 5.0, 0.1 M KNO<sub>3</sub>)中、グラッシーカーボン (GC) を作用電極として Pt(dcbpyH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> の Square Wave Voltammetry (SWV)を行ったところ、MV<sup>2+</sup>/MV<sup>+</sup>•の酸化還元電位に相当する-0.7 V vs. SCE 付近に、触媒反応に由来する電流値の上昇が観測された。そこで、この電位領域で進行する触媒反応過程について綿密な検証を行ったところ、その電流値は触媒濃度に二次の相関を示すことを見出した。この結果は、低過電圧下での水素生成反応が錯体の二量化形成に伴い促進されることを示している。また、その pH 依存性を評価し Pourbaix Diagram を作成したところ、この還元過程はやはり PCET に基づき進行することが判明した。また、DFT 計算により反応中間体の構造に関して洞察を得たところ、白金二量体への PCET により生成する白金二核ヒドリド中間種 (Pt(II)<sub>2</sub> + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → Pt(II)Pt(III)-H) は、これまで提唱されていたヒドリドが軸位に配位した構造ではなく、エカトリアル位に配位した構造であることが示された。このように、第一章と第二章は、実験と理論の両面から白金錯体触媒による水素生成の鍵反応過程を初めて明らかにした価値ある研究成果であるといえる。

第三章では、電極に固定化した白金単核錯体の電気化学的水素生成触媒作用に関する研究を行った。まず、ピレン部位を有する白金単核錯体 (Pt-pyr2) をピレン部位の π-π 相互作用を介して多層カーボンナノチューブ (MWCNT) 上に固定化することで Pt-pyr2/MWCNT を作成した。次に、Pt-pyr2/MWCNT を GC 電極に担持し酢酸緩衝溶液 (0.1 M; pH 5.0, 0.1 M KNO<sub>3</sub>)中で電気化学的測定を行うと、水素生成に伴う触媒電流が観測された。また、Pt-pyr2/MWCNT の表面修飾錯体濃度依存性と pH 依存性を測定すると、その電流値が触媒の表面修飾濃度に対して二次の相関、水素イオン濃度に対して一次の相関を示した。これらの結果から、白金単核錯体触媒を固定化した系においても二分子の会合を伴う PCET 過程を律速とし、水素生成反応が進行することが明らかとなった。

第四章では、アセトアミダト架橋白金二核錯体 (Pt2acam) を触媒とした熱的水素生成反応の速度論的解析を行った。具体的には、第一章と同様に、MV<sup>+</sup>•と Pt2acam を酢酸緩衝溶液 (0.1 M; pH 5.0, 0.1 M KNO<sub>3</sub>)中で混合し MV<sup>+</sup>•の減衰過程を追跡した。その結果、MV<sup>+</sup>•減衰の擬一次速度定数が、触媒濃度に対して一次、水素イオン濃度に対して一次の相関を示した。この結果は、白金二核錯体を触媒とした場合は、単一分子で水素生成反応が駆動されることを示しており、やはり白金錯体の二核化が水素生成反応の駆動に重要な因子となっていることが明確に示された。

以上述べたように、本博士論文では白金錯体触媒による水素生成に関する多角的な機構的研究を展開し、錯体の二核化に基づく白金-白金結合の形成が水素生成反応の促進に重要な鍵因子となっていることを初めて明らかにした。この研究業績は極めて高く評価すべきものであると認められる。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。