

Electrochemical Study on Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by Bis(NHC)Cobalt Complexes

管, 昌権

<https://hdl.handle.net/2324/7363587>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)



氏 名 : 管 昌 権

論 文 名 : Electrochemical Study on Hydrogen Evolution from Water
Catalyzed by Bis(NHC)Cobalt Complexes
(ビス(NHC)コバルト錯体を触媒とする水からの水素生成反応に対する
電気化学的研究)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

太陽光をエネルギー源とする水の可視光完全分解反応($2\text{H}_2\text{O} + 4h\nu \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$)に基づく水素製造は、環境への負荷が少なく、持続的なエネルギー生産が可能な点で注目されている。中性水溶液中で水からの水素生成を高効率に駆動する酵素ヒドロゲナーゼの模倣を初めとし、水溶液中で水素生成を駆動する分子性触媒の開発がこれまでに行われてきた。しかしながら、触媒回転頻度(turnover frequency; TOF)が小さく過電圧が大きい等の観点から、高活性分子性水素生成触媒の開発には依然課題が残っている。本博士論文では、150 meV という低い駆動力下においても水からの光化学的水素生成反応を促進することで知られる **Co-NHC1** 錯体(図 1 ; NHC = N-heterocyclic carbene)に着目した。具体的には、**Co-NHC1** の優れた水素生成触媒特性に着目し、サイクリックボルタンメトリー(CV)を主な手法として、**Co-NHC1** とその誘導体を触媒とする水からの水素生成反応に対する電気化学的研究を行った。

Co-NHC1 (20 μM)を含む pH 7 リン酸緩衝溶液に対し、グラッシーカーボン(GC)を作用電極とするリニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定を行ったところ、大きな触媒電流が観測された。触媒電流が観測される電位条件下でバルク電解を行い生成するガスを定量することで、触媒電流が水素生成に起因することを確認した。次に、リン酸緩衝液濃度依存性を検討した結果、触媒電流 i_{cat} は $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^{1/2}$ に対し一次の相関を示したことから、 $i_{\text{cat}}^2 \propto k_{\text{obs}}$ の関係に基づき Co(II)種への PCET に基づくヒドリド生成過程において、 H_2PO_4^- が一分子関与することを見出した($\text{Co(II)} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + e^- \rightarrow \text{Co(III)(H)} + \text{HPO}_4^{2-}$)。さらに、触媒濃度依存性評価において、触媒電流値が **Co-NHC1** 濃度に対して一次の相関を示したことから、**Co-NHC1** は単分子機構で水素生成を駆動することが分かった。また、リン酸緩衝溶液に NaCl (0.1 M)を添加した条件下でいわゆるリンテストを行った。その結果、**Co-NHC1** の GC 電極吸着は無視でき、触媒反応が均一触媒系で進行することを確認した。次に、0.4 M リン酸緩衝液条件下で触媒電流がプラトー形状を示したことから、基質であるリン酸二水素イオン(H_2PO_4^-)が枯渇しない理想的な条件を構築できたと判断し、この条件下で TOF を計算した。触媒電流(i_{cat})の見積もり、並びに CV 測定による Co(III)/Co(II)の電流応答(i_p)に関する掃引速度依存性評価に基づく解析の結果、**Co-**

NHC1 の水素生成に対する TOF は 34000000 s^{-1} と決定された。これは前人未踏の値であり、さらに TOF と過電圧双方を勘案した場合においても、水溶液中で水素生成反応を駆動する既報の分子性触媒の中で最高の触媒特性を有することを明らかにした。速度論的同位体効果(KIE)の評価から $\text{KIE} = 13.7$ という非常に大きい値が得られたことから、鍵中間体である **Co(III)ヒドリド**

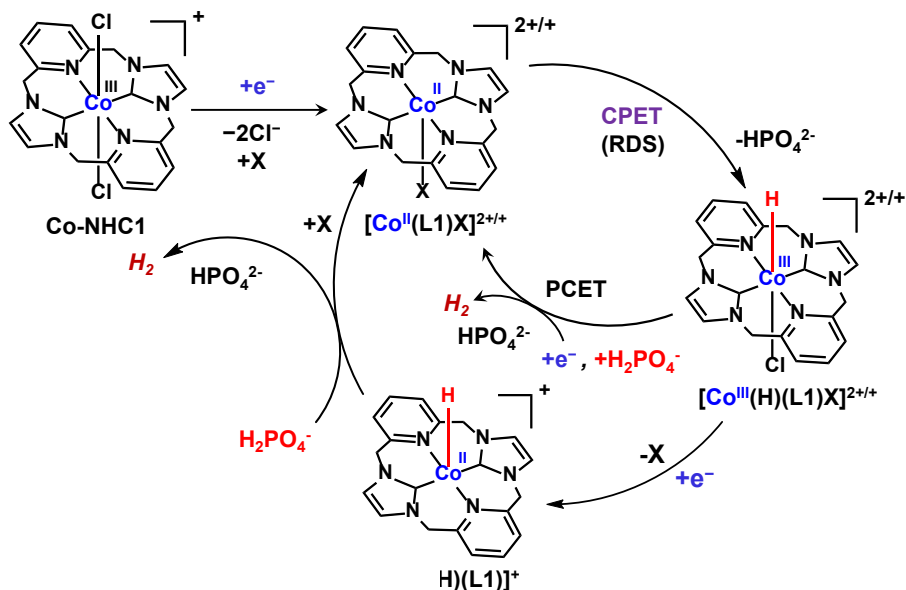


図 1. **Co-NHC1** を触媒とする水素生成の反応機構

種の形成反応がプロトンと電子が協奏的に移動する concerted proton-electron transfer (CPET)を経由して進行することが強く示唆された。さらに難溶性 **Co(II)-NHC1** 修飾 GC 電極を用い Tafel 解析を行うことで、**Co-NHC1** を触媒とする水素生成反応の律速段階の決定を試みた。その結果、**Co(III)ヒドリド**種を形成する CPET 過程が律速段階であると決定できた。これらの結果から、**Co-NHC1** は図 1 に示す反応機構で水素生成反応を駆動すると提唱された。**Co(III)ヒドリド**種形成後は、その一電子還元後に生成する **Co(II)ヒドリド**種が再度 H_2PO_4^- と反応する、もしくはその反応を一段階で駆動するプロトン共役電子移動(PCET)により水素が生成すると考えられる。

次に、コバルト NHC 錯体触媒の電荷が電気化学的触媒挙動に与える影響について評価した。 NaCl 、 LiCl 、 KCl (0.1 M)を添加した条件では **Co-NHC1** の GC 電極上への析出が無視できるものの、上記の塩を添加しない条件では、GC 電極表面への **Co-NHC1** 吸着種の影響が無視できないことがわかった。さらに McCreery らの報告により、GC 表面構造には COO^- などのアニオン性置換基の存在が示唆されていることから、カチオン性 **Co-NHC1** 分子の間の静電相互作用が **Co-NHC1** の吸着過程を誘起すると考えた。そこで、環状配位子骨格にカルボキシ基を複数有する **Co-NHC-COOH** を合成した(図 2)。電気化学的触媒機能評価を行う pH 7 においては、**Co-NHC-COOH** は脱プロトン化を引き起こしアニオン性の錯体を与えると考えられる。大変興味深いことに、**Co-NHC-COOH** は、塩化物塩非存在下においても GC 電極への吸着種は完全に無視できることが判明した。塩化物イオンを加えることで、**Co-NHC1** の水和種 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L1})\text{Cl}(\text{OH}_2)]^{2+}$ から、より正電荷の小さな $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L1})\text{Cl}_2]^+$ へと化学平衡がシフトすることで GC 表面との静電相互作用が小さくなり、GC 電極への吸着が抑制されると示唆される。

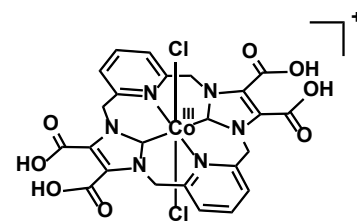


図 2. **Co-NHC-COOH** の構造

以上、本博士論文は、**Co-NHC1** が水素生成反応に対して史上最高の TOF 値を示すことを明らかにし、またその詳細な反応機構の解明に成功した。このような高度な電気化学反応論に基づく機構的研究は、高活性分子性触媒の設計と構築にさらなる重要な指針を与える。