

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810042

研究課題名(和文) 高い触媒活性と耐久性を併せ持つ水素生成触媒の創出と触媒反応機構の解明

研究課題名(英文) Development and mechanistic studies of highly active and robust molecular catalysts for hydrogen evolution from water

研究代表者

山内 幸正 (Yamauchi, Kosei)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50631769

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、高い触媒活性と耐久性を併せ持つ水素生成触媒の開発とその触媒挙動の解明を試みた。その結果、高い触媒活性を示すコバルト、白金、及びニッケル錯体触媒を見出すことに成功した。その中でニッケル錯体触媒については高い耐久性が認められた。さらに、それらの錯体触媒が金属中心または配位子中心へのプロトン共役電子移動を経由して水素生成反応を駆動することについても明らかにするなど、触媒反応機構についても数多くの洞察を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we tried to develop highly active and robust molecular catalysts for hydrogen evolution from water. We also attempted to elucidate the reaction mechanism of those catalysts. Consequently, we successfully demonstrated that some cobalt, platinum and nickel complexes serve as highly active molecular catalysts for hydrogen evolution from water, where the molecular nickel catalyst shows high robustness. Furthermore, we could gain several mechanistic insights, as we found that these catalysts proceed hydrogen evolution via ligand- or metal-centered proton-coupled electron transfer pathway.

研究分野：錯体化学

キーワード：人工光合成 水素発生 ニッケル錯体 コバルト錯体 水の可視光分解 低過電圧 光エネルギー変換  
分子触媒

### 1. 研究開始当初の背景

近年の深刻なエネルギー問題に伴い、人工光合成技術に期待が寄せられている。そのような背景のもと、可視光を用いた水の分解反応に関する研究が活発に行われている。その中で、研究代表者らのグループでは EDTA/[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/MV<sup>2+</sup> (メチルビオローゲン)/水素生成触媒からなる光化学系 (三成分系) で、種々の白金(II)錯体が均一系触媒として高い活性を示すことを報告してきた。この系は、pH 5 において、水素生成に対し 150 meV という小さな駆動力しか持たず、未だ第一遷移金属からなる錯体触媒による水素生成反応の報告例は無かった。

### 2. 研究の目的

水の可視光分解反応の実現のためには、個々の素反応でのエネルギーロスを小さくすることが重要であり、低い過電圧で水素発生反応を促進する触媒が必要である。また、実用性を見つめると、固体触媒のような高い耐久性が必要とされる。本研究課題では、高い触媒活性と耐久性を併せ持つ水素生成触媒の創出とその触媒反応機構の解明を目指した。

### 3. 研究の方法

研究計画に従い、設計した金属錯体を合成し、その後触媒機能評価を行った。触媒機能評価は、主に光化学的手法または電気化学的手法を用いて行い、生成した水素ガスの定量は研究代表者が所属する研究室が独自に開発した全自動水素ガス定量システムを用い行った。

### 4. 研究成果

(1) 本研究課題では、水素生成触媒としての研究が活発に行われているコバルト錯体に着目し三成分系で活性を示す錯体触媒の開発を目指した。そこで、我々は大環状コバルトカルベン錯体を合成し、その水素生成触媒機能の評価した。本錯体は N-ヘテロ環状カルベン (NHC) による強固な結合、並びに大環状構造が持つキレート効果により、高い触媒耐久性を示すと期待される。錯体の合成は、過去に報告されている同様の環状配位子を有するニッケル錯体の合成と類似の方法にて行い、得られた粗生成物を塩酸中で再結晶することにより純粋な試料を得た。三成分系における水素生成触媒の機能評価は、EDTA (30 mM)、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (0.04 mM)、MV<sup>2+</sup> (2.0 mM)、及び錯体 (0.1 mM) を pH 5 の酢酸緩衝溶液 (0.1 M) に溶解し、Ar 雰囲気下で可視光を照射することにより行った。その結果、光化学的な水素生成反応の進行が確認され、8 時間後の触媒回転数 (TON) は 10.2 に達した。また、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と、本錯体触媒をグローブボックス下、水溶液中で混合しその後進行す

る水素生成反応を観測したところ、42 時間の測定でその触媒回転数が 16.8 回に達することが判明した。また、触媒反応中の溶液について動的散乱測定を行ったところ、散乱強度の増大は観測されず、本コバルト NHC 錯体が確かに分子触媒として作用することについても見出した。その触媒反応機構については、金属中心へのプロトン共役電子移動 (PCET) により進行することについても明らかにした。

(2) 本研究では、PCET 過程に伴う還元過程の正電位シフト、並びに触媒サイトである金属中心への円滑なプロトン移動についても期待し、配位子内にカルボキシレート基、並びにピラジン骨格等のプロトン伝達部位を有する水素生成錯体触媒の開発にも取り組んだ。その結果、PCET を経由し、低い反応駆動力でも水素生成反応を促進する白金錯体及びニッケル錯体触媒を創出することに成功した。単一分子で光水素生成反応を駆動する白金錯体触媒については、その pH 依存性の評価から、pH 6.2 においてその活性が極大となることが判明した。また、プールベイダイアグラムの結果から、5.1 < pH < 7.0 の領域で、一電子還元種からの熱的な水素生成反応の反応駆動力が極大となることを見出した。また、その一電子還元種が、150 meV という比較的小さな反応駆動力で熱的な水素生成反応を促進することを見出し、その光化学的な水素生成反応の触媒反応機構を綿密に解き明かすことに成功した。ニッケル錯体触媒については、各種電気化学測定の結果から、pH = 5.0 において低い過電圧 (250 mV)、高い触媒回転数 (16000, 印加過電圧 = 0.36 V, 24 h)、並びに高いファラデー効率 (98%) で水素生成反応を触媒することが分かった。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. Kosei Yamauchi\* and Ken Sakai,\* "A tricarboxylated PtCl(terpyridine) derivative exhibiting pH-dependent photocatalytic activity for H<sub>2</sub> evolution from water", *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 8685-8696, 査読有, DOI: 10.1039/C5DT00425J
2. Ken Kawano, Kosei Yamauchi,\* and Ken Sakai,\* "A cobalt-NHC complex as an improved catalyst for photochemical hydrogen evolution from water", *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 9872-9875. 査読有, DOI: 10.1039/C4CC03493G
3. Kosei Yamauchi,\* "Homogeneous Catalysis of Nickel(II) Complexes Promoting Hydrogen Production with High Turnover Numbers", *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **2013**, 62, 26-28. 査読有

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/bjscc/62/0/62\\_26/article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/bjscc/62/0/62_26/article)

[学会発表] (計 31 件)

1. 山内幸正・小柴慧太・酒井 健、「配位子内にプロトン伝達部位を有する PCET 型水素生成錯体触媒の開発」、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 03 月 26 日～2015 年 03 月 30 日、日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県船橋市)
2. 小柴慧太・山内幸正・酒井 健、「ピス (ピラジンジチオラト) ニッケル(II)錯体の水素生成触媒反応」、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 03 月 26 日～2015 年 03 月 30 日、日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県船橋市)
3. 河野 健・山内幸正・酒井 健、「大環状コバルト NHC 錯体及びその誘導体の光水素生成触媒機能に関する研究」、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 03 月 26 日～2015 年 03 月 30 日、日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県船橋市)
4. 山内幸正・酒井 健、「水溶性白金(II)ターピリジン錯体の光水素生成触媒挙動」、錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 09 月 18 日～2014 年 09 月 20 日、中央大学・後楽園キャンパス (東京都文京区)
5. 鹿 拓人・山内幸正・酒井 健、「白金ターピリジン錯体を固定化した光水素生成電極の作製と機能評価」、錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 09 月 18 日～2014 年 09 月 20 日、中央大学・後楽園キャンパス (東京都文京区)
6. 河野 健・山内幸正・酒井 健、「N-ヘテロ環状カルベン配位子を有する大環状コバルト錯体触媒による光水素生成反応」、錯体化学会第 64 回討論会、2014 年 09 月 18 日～2014 年 09 月 20 日、中央大学・後楽園キャンパス (東京都文京区)
7. 山内幸正・河野 健・酒井 健、「大環状コバルト (N-ヘテロ環状カルベン) 錯体の光水素生成触媒特性」、第 26 回配位化合物の光化学討論会、2014 年 08 月 06 日～2014 年 08 月 08 日、首都大学東京・南大沢キャンパス (東京都八王子市)
8. 河野 健・山内幸正・酒井 健、「遷移金属カルベン錯体を触媒とする光水素生成反応」、第 26 回配位化合物の光化学討論会、2014 年 08 月 06 日～2014 年 08 月 08 日、首都大学東京・南大沢キャンパス (東京都八王子市)
9. 小柴慧太・山内幸正・酒井 健、「水素生成触媒機能を有するピス (ピラジンジチオラト) ニッケル(II) 錯体の合成と機能評価」、錯体化学若手の会夏の学校 2014、2014 年 08 月 01 日～2014 年 08 月 03 日、ホテルサンシャイン白子 (千葉県長生郡白子町)
10. Kosei Yamauchi, Ken Kawano, Ken Sakai, "H<sub>2</sub> Evolution Catalysis Driven with Low Driving Forces", 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41), Suntec Singapore Convention & Exhibition Centre, Suntec, Singapore, 2014.7.21-25
11. 山内幸正・河野 健・酒井 健、「水からの光水素生成反応を低い反応駆動力で促進する均一系錯体触媒の開発」、第 35 回光化学若手の会、2014 年 06 月 13 日～2014 年 06 月 15 日、休暇村志賀島 (福岡県福岡市)
12. 山内幸正・酒井 健、「光水素生成機能を示す白金ターピリジン錯体の触媒活性制御」、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 03 月 27 日～2014 年 03 月 30 日、名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市)
13. 河野 健・山内幸正・酒井 健、「大環状コバルトカルベン錯体による光水素生成触媒反応」、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 03 月 27 日～2014 年 03 月 30 日、名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市)
14. 小柴慧太・山内幸正・酒井 健、「水溶性ニッケルジチオラト錯体の水素生成触媒機能」、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 03 月 27 日～2014 年 03 月 30 日、名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市)
15. 鹿 拓人・坂井 翔・山内幸正・酒井 健、「光増感作用を有する白金ターピリジン錯体を固定化した光水素生成電極の開発」、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 03 月 27 日～2014 年 03 月 30 日、名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市)
16. Ken Kawano, Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, "Photochemical Reduction of water into Hydrogen Catalysed by a Macrocyclic Cobalt Complex", European Symposium on Current Challenges in Supramolecular Photocatalytic Water Splitting, Friedrich Schiller University, Jena, Germany, 2014.3.9-13
17. Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, "Photochemical Hydrogen Production from Water Promoted by Water-Soluble Platinum(II) Terpyridine Complexes", 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4), International Convention Center Jeju, Korea, 2014.11.4-7
18. Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, "Homogeneous catalysis of robust Pt(II) complexes in hydrogen production from water", 錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 02 日～2013 年 11 月 04 日、琉球大学千原キャンパス (沖縄県中頭郡西原町)
19. 河野 健・山内幸正・酒井 健、「大環状遷移金属カルベン錯体の合成と水素生成触媒作用」、錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 02 日～2013 年 11 月 04 日、琉球大学千原キャンパス (沖縄県中頭郡西原町)
20. 林 樹・山内幸正・酒井 健、「P ドナー配位子を有する白金(II)二核錯体の光水素生成触媒機能」、錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 02 日～2013 年 11 月 04 日、琉球大学千原キャンパス (沖縄県中頭郡西原町)
21. 鹿 拓人・坂井 翔・山内幸正・酒井 健、「光増感機能を持つ白金ターピリジン錯体の

- 光水素発生電極への応用」、錯体化学会第63回討論会、2013年11月02日～2013年11月04日、琉球大学千原キャンパス（沖縄県中頭郡西原町）
22. 河野 健・山内幸正・酒井 健、「カルベン配位を有する大環状金属錯体の水素生成触媒機能」、錯体化学若手の会夏の学校2013、2013年08月09日～2013年08月11日、NTT北海道セミナーセンタ（北海道札幌市）
23. 林 樹・山内幸正・酒井 健、「Pドナー配位子を有する白金(II)錯体の合成と光水素生成触媒機能」、第25回配位化合物の光化学討論会、2013年08月05日～2013年08月07日、唐津ロイヤルホテル（佐賀県唐津市）
24. 鹿 拓人・山内幸正・酒井 健、「白金錯体修飾ITO電極の水素生成触媒機能」、第25回配位化合物の光化学討論会、2013年08月05日～2013年08月07日、唐津ロイヤルホテル（佐賀県唐津市）
25. 河野 健・山内幸正・酒井 健、「N-ヘテロ環状カルベンを有する大環状金属錯体の光水素生成触媒機能」、第25回配位化合物の光化学討論会、2013年08月05日～2013年08月07日、唐津ロイヤルホテル（佐賀県唐津市）
26. Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, “PHOTOCHEMICAL HYDROGEN PRODUCTION FROM WATER PROMOTED BY WATERSOLUBLE PLATINUM(II) TERPYRIDINE DERIVATIVES”, 20th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds (ISPPCC2013), Grand Traverse Resort and Spa, Traverse City, USA, 2013.7.7-11
27. Shu Lin, Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, “Light-induced Hydrogen Evolution Catalyzed or Photocatalyzed by Water-Soluble Platinum(II)-Phosphine Complexes”, 20th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds (ISPPCC2013), Grand Traverse Resort and Spa, Traverse City, USA, 2013.7.7-11
28. Kosei Yamauchi and Ken Sakai, “Photochemical Hydrogen Production from Water Promoted by Robust Platinum(II) Molecular Catalysts”, 1st International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes (ISCECP-1), I2CNER Hall, Kyushu University, Fukuoka, Japan, 2013.6.12-13
29. Ken Kawano, Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, “Spectroscopic, Electrochemical and Catalytic H<sub>2</sub>-evolving Properties of a Macrocyclic Nickel-Carbene Complex”, 1st International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes (ISCECP-1), I2CNER Hall, Kyushu University, Fukuoka, Japan, 2013.6.12-13
30. Takuto Shika, Kosei Yamauchi, and Ken Sakai,

“Studies on the Electrochemical Hydrogen Evolution Reactions Catalyzed by a PtCl<sub>2</sub>(bpy) Derivative Anchored over ITO Electrode”, I2CNER Hall, Kyushu University, Fukuoka, Japan, 2013.6.12-13

31. Shu Lin, Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, “Hydrogen Evolution both Catalyzed and Photocatalyzed by Water-Soluble Platinum(II)-Phosphine Complexes”, I2CNER Hall, Kyushu University, Fukuoka, Japan, 2013.6.12-13

〔図書〕（計1件）

山内幸正、「金属錯体による光水素生成触媒反応」、複合系の光機能研究会選書2『人工光合成：エネルギーによる物質変換の化学』、三共出版、2015、22ページ

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Sakutai/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山内幸正 (Yamauchi, Kosei)  
九州大学・大学院理学研究院・助教  
研究者番号：50631769

(2)研究分担者

( )

研究者番号：

(3)連携研究者

( )

研究者番号：