

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17879

研究課題名(和文) 低過電圧駆動型水素生成触媒の反応制御と水可視光分解システムへの応用

研究課題名(英文) Rational Control for the Reactivity of Low Overpotential Hydrogen-evolving Catalysts and their Application to Water-splitting Molecular Systems

研究代表者

山内 幸正 (Yamauchi, Kosei)

九州大学・理学研究院・助教

研究者番号：50631769

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、金属中心PCET(プロトン共役電子移動)型、及び配位子中心PCET型水素生成触媒の反応制御とその水可視光分解システムへの応用を目指した。金属中心PCET型の水素生成触媒であるCo-NHC錯体については、共存イオンに対する依存性の評価や電子伝達系の最適化に取り組むことで、従来の30倍の光水素触媒活性を示す系を見出すに至った。一方、配位子中心PCET型ニッケル錯体触媒については、330-400mVの過電圧で水素を生成する高活性触媒であることが見出され、その反応機構を詳細に解き明かすことに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on the rational control for the activity of molecular catalysts accelerating hydrogen evolution from water via a metal-centered or ligand-centered proton-coupled electron transfer (PCET) process. As for a Co-NHC complex promoting metal-centered PCET, we realized an efficient photochemical system whose activity is 30 times higher in hydrogen evolution from water by tuning the effect of co-existing anion species and the redox potential of an electron relay employed. On the other hand, a nickel complex was found to promote hydrogen evolution from water with an overpotential of 330-400 mV via a ligand-centered PCET. Furthermore, the reaction mechanism was successfully clarified in detail.

研究分野：錯体化学

キーワード：人工光合成 水素発生 低過電圧 ニッケル錯体 コバルト錯体 N-ヘテロ環状カルベン 反応機構  
解析

### 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、水からの水素生成反応を促進する分子性触媒の開発に興味を持ち研究を行ってきた。その中で、コバルト、ニッケルなどの安価な遷移金属イオンを中心金属に有する錯体触媒の水素生成機能に興味を持ち研究を展開してきた。一般的にコバルト(II)、ニッケルなどの第一遷移金属錯体は置換活性であり水中では不安定なことが多く、これまでの研究では有機溶媒に添加した有機酸からの水素発生反応や、水・有機溶媒の混合系での機能評価がほとんどであった。他方、研究代表者らは、本来理想とされる有機溶媒を含まない水溶液系においても、高い安定性と優れた水素生成機能を併せ持つ錯体触媒の創出に成功していたが、その反応制御や機構解明は未だ達成されていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、さらなる低過電圧下で水素生成を促進する分子性触媒の開発を行う。具体的には、研究代表者が以前見出した金属中心 PCET 型、及び配位子中心 PCET 型水素生成触媒について、その大幅な活性向上と反応機構解析を試みた。また、それをういた光水素生成分子システム構築に取り組んだ。

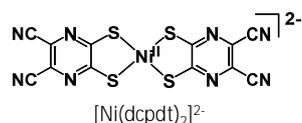
### 3. 研究の方法

研究に用いた錯体触媒は、文献法または新規の手法により合成を行い、その同定には、<sup>1</sup>H NMR、元素分析、ESI-TOF MS、単結晶 X 線構造解析などを用いた。合成した金属錯体触媒については、EDTA/[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/MV<sup>2+</sup> からなる光水素システムでその活性の評価を行った。また、電気化学的手法を用い水素生成過電圧の算出等を行った。

### 3. 研究成果

#### (1) 新規錯体

[Ni(dcpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> について、水溶液中でサイクリックボルタモグラ



ムを行ったところ、pH = 4,5,6 の条件で水素生成に伴う触媒電流が観測された(図 1)。

しかしながら、過電圧を求める際に必要なピーク電流が本条件において観測されなかったため、掃引速度を変化させ同様のサイクリックボルタメトリーを測定したところ、250 mV/s の際にピーク電流が観測された(図 4)。これにより、[Ni(dcpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> の過電圧は、330 mV (pH = 4)、370 mV (pH = 5)、400 mV (pH = 6) と決定された。次に、-0.9 V vs. SCE で 24 時間定電位電解を行ったところ、[Ni(dcpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> は、触媒回転数 16000、ファラデー効率 95% で水素を生成することが判明した。次に、[Ni(dcpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> の反応機構に関する洞察を得るためにスクエアウェーブボルタモメトリーを用い、プールベイ図(電位-pH 図)を作成した(図 2)。まず、錯体の一電

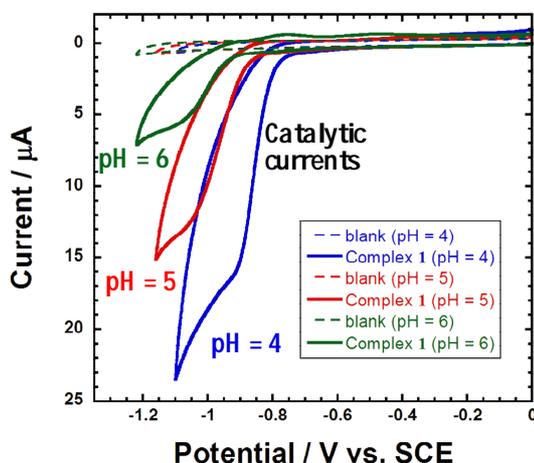


図 1. [Ni(dcpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> の A) サイクリックボルタモグラム (掃引速度: 100 mV/s)

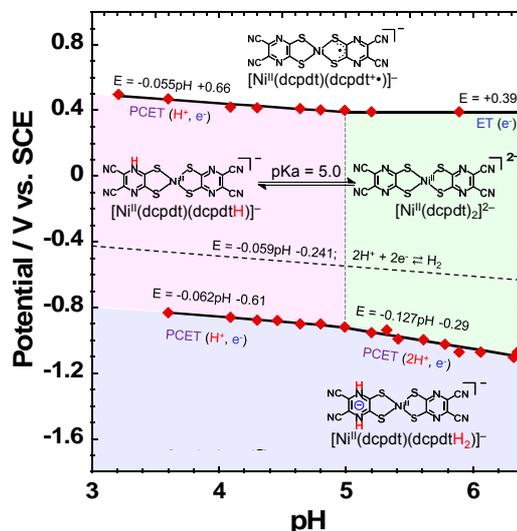


図 2. [Ni(dcpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> の電位-pH 図

子酸化過程の pH 依存性により、[Ni(dcpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> の 1 プロトン付加種である [Ni(dcpdt)(dcpdtH)] の pK<sub>a</sub> は 5.0 であることが判明した。次に一電子還元過程の解析により、3.6 < pH < 5.0 の条件においては、[Ni(dcpdt)(dcpdtH)] への 1 電子 1 プロトンのプロトン共役電子移動 (PCET; Proton-coupled Electron Transfer) が進行し、[Ni(dcpdt)(dcpdtH<sub>2</sub>)] もしくは [Ni(dcpdtH<sub>2</sub>)] が生成することが判明した。また、5.0 < pH < 6.4 においては、[Ni(dcpdt)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> への 1 電子 2 プロトンの PCET が進行し、同様に [Ni(dcpdt)(dcpdtH<sub>2</sub>)] もしくは [Ni(dcpdtH<sub>2</sub>)] が生成することが判明した。次に、DFT 計算によって [Ni(dcpdt)(dcpdtH<sub>2</sub>)] と [Ni(dcpdtH<sub>2</sub>)] それぞれの分子軌道のエネルギー状態を調査したところ、[Ni(dcpdt)(dcpdtH<sub>2</sub>)] の方が [Ni(dcpdtH<sub>2</sub>)] と比較し約 9.5 kcal/mol 安定であることが見出された。また、その半占軌道(SOMO; Singly Occupied Molecular Orbital)は、配位子全体に

非局在化していることが判明した。

次に、電気化学的な水素生成触媒反応が、均一系もしくは不均一系のどちらで進行しているかを検証するために、各種サイクリックボルタンメトリー測定を行った。まず、グラッシーカーボン電極を作用極として、電位掃引回数 100 回の繰り返し測定を行ったところ、水素生成触媒反応に伴う電流の最大値の上昇は観測されなかった。一方、100 回掃引後の電極を水で洗浄し、その後触媒非存在下における溶媒中で電気化学測定を行う、いわゆるリンステストを行ったところ、電流値は錯体存在下と比較し大幅に減少するもののブランク条件の結果と比較して有意な電流値の上昇が観測された。これは、繰り返し掃引の際に不均一性化学種が電極上に吸着するのではなく、電極を錯体触媒に浸漬させるだけでグラッシーカーボン電極表面に不均一性化学種が吸着することが判明した。また、その実験の後、作用電極表面について EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry) 測定を行ったところ、Ni と S の組成比は、1 : 3.8 で観測され、分子性化学種が吸着していることが確認されている。一方、ITO を電極として同様の測定を行ったところ、グラッシーカーボン電極の際と同様に、繰り返し測定中、電流の最大値の上昇は観測されなかった一方で、その後に行ったリンステストではブランク測定とほぼ同じ挙動を示す電流曲線が観測された。

さらに、電気化学測定や DFT 計算による多角的な反応機構解析を行った結果、2 段階の配位子中心 PCET (Ligand-Centered PCET; LC-PCET) により  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dcpdtH})(\text{dcpdt})]^{-}$  の 2 電子還元 2 プロトン付加種をまず生成し、後続の分子内プロトン / 電子移動による  $\text{Ni}(\text{II})-\text{H}$  (ヒドリド) 種の生成を経由し水素生成が触媒されることを明らかにした (図 3)。

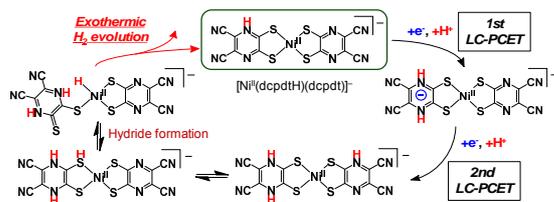


図 3 .  $[\text{Ni}(\text{dcpdt})_2]^{2-}$  の水素生成反応機構

(2) Co-NHC 錯体を触媒とする光水素生成反応の活性制御を目的とし、系中における共存イオンや、用いる電子伝達剤の酸化還元電位や構造が、触媒反応に及ぼす影響について綿密に検討を行った (図 4)。その結果、従来の  $\text{MV}^{2+}$  を用いた光反応系と比較し、約 30 倍の水素生成速度の上昇が達成された。光水素生成実験は、 $\text{Na}_2[\text{EDTA}]$  (30 mM)、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (0.04 mM)、電子伝達剤 (2.0 mM)、並びに Co-NHC (0.1 mM) を含む pH 5.0 の酢酸緩衝溶液 (0.1 M) に可視光 (400-800 nm) を照射することで行った。各種電子伝達剤の酸

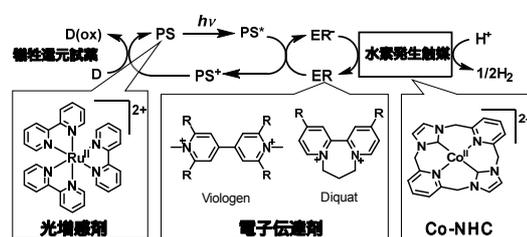


図 4 . Co-NHC を触媒とする光水素生成反応

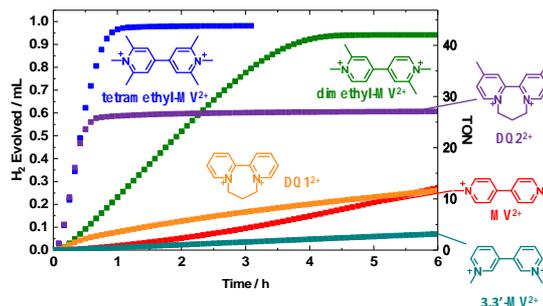


図 5 . 各種電子伝達剤を用いた際の光水素生成触媒反応

化還元特性は、サイクリック及び矩形波ボルタモグラム (CV, SWV) 測定により評価を行った。各種電子伝達剤の  $[\text{Ru}^*(\text{bpy})_3]^{2+}$  に対する消光速度定数 ( $k_q$ ) は、 $[\text{Ru}^*(\text{bpy})_3]^{2+}$  の発光減衰挙動の消光剤濃度依存性を評価し Stern-Volmer プロットを作成することで決定した。

光反応溶液に用いた  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、及び  $\text{MV}^{2+}$  を硝酸塩から塩化物塩に変化させたところ、その光水素生成量は約 2 倍に増加した。また、それらの塩化物塩を用いた光反応溶液に硝酸イオンを添加した際には水素生成速度の大幅な減少が観測されたのに対し、硝酸塩を用いた溶液に塩化物イオンを添加した際には水素生成速度は減少しなかった。これらの結果から、硝酸イオンが  $\text{EDTA}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{MV}^{2+}$  系を阻害することが明らかとなった。次に、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) の阻害過程について検討したところ、硝酸イオンの還元生成物として亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) が検出されるとともに、この亜硝酸イオンも本反応系を阻害することが判明した。以後、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、及び  $\text{MV}^{2+}$  の塩化物塩を用い、光反応評価を行った。

次に、 $\text{MV}^{2+}$  に代わる種々の電子伝達剤を用いた際の光水素生成挙動を評価した (図 5)。電子供与性置換基としてメチル基を導入した dimethyl- $\text{MV}^{2+}$  ( $E_{\text{red}} = -0.77$  V vs. SCE, DF = 230 meV)、tetramethyl- $\text{MV}^{2+}$  ( $E_{\text{red}} = -0.85$  V, DF = 310 meV) についてそれぞれ評価を行ったところ、これらを用いた際の光水素生成速度は DF の増加に伴って著しく向上した。一方で、dimethyl- $\text{MV}^{2+}$  とほぼ同様の電位を有するジクワット ( $\text{DQ1}^{2+}$ ;  $E_{\text{red}} = -0.78$  V, DF = 240 meV) については水素生成速度が  $\text{MV}^{2+}$  と同程度であり、電子伝達剤の構造によっても触媒機能が大きく異なることも明らかとなった。次に、各種電子伝達剤の  $k_q$  を決定し、触

媒機能の比較を行った(図6)。[Ru\*(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>の酸化電位(-1.08 V vs. SCE)から求まる酸化消光過程のDFが390 meVであるMV<sup>2+</sup>( $k_q = 8.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )から150 meVであるDQ2<sup>2+</sup>( $k_q = 2.8 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )までその消光係数は大幅に減少しない一方で、そのDFが0となる3,3'-MV<sup>2+</sup>では $k_q$ は著しく減少した( $k_q = 1.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )。3,3'-MV<sup>2+</sup>を用いた際にその光水素生成がほとんど観測されない(図5)理由は、光電子移動の頻度減少に起因すると結論付けられた。

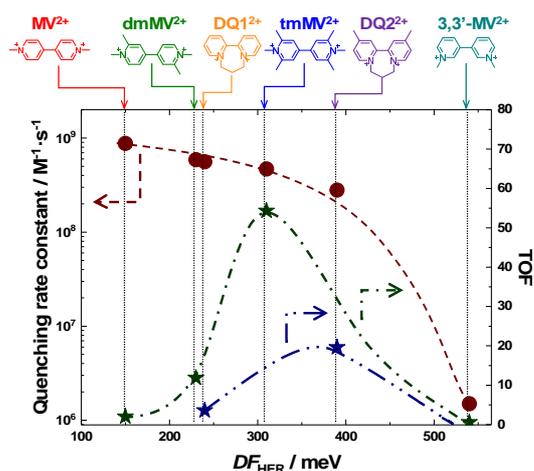


図6. 各種電子伝達剤の消光速度定数、並びに水素生成のDFが触媒回転頻度に及ぼす影響

#### 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)

- Yutaro Tsuji, Keiya Yamamoto, Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, "Near-Infrared-Light-Driven Hydrogen Evolution from Water using a Polypyridyl Triruthenium Photosensitizer", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 208-212. 査読有, DOI: 10.1002/anie.201708996
  - Shota Tanaka, Takashi Nakazono, Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, "Photochemical H<sub>2</sub> Evolution Catalyzed by Porphyrin-based Cubic Cages Singly and Doubly Encapsulating PtCl<sub>2</sub>(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)", *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 1573-1575., 査読有, DOI: 10.1246/cl.170692
  - Keita Koshiba, Kosei Yamauchi, and Ken Sakai, "A Nickel Dithiolate Water Reduction Catalyst Providing Ligand-based Proton-coupled Electron Transfer Pathways", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 4247-4251., 査読有, DOI: 10.1002/anie.201700927
- [学会発表](計12件)
- Kosei Yamauchi, Ken Kawano, Ken Sakai, Mechanistic Investigation of Hydrogen Evolution Catalysis Promoted by Co-NHC complexes, 日本化学会第98春季年会, 2018.
  - 山内幸正, 「高活性水素生成分子触媒の開発と錯体化学」, 第5回錯体化学若手の会九州・沖縄支部勉強会, 2017(招待講演).
  - K. Yamauchi, K. Kawano, K. Yatsuzuka, K. Koshiba, and K. Sakai, Molecular Catalysts Promoting H<sub>2</sub> Evolution from Water with Low Driving Force, Japan-Italy Joint Symposium on Artificial Photosynthesis, Fukuoka, Japan, September 29-30, 2017 (Invited).
  - Kosei YAMAUCHI, Shintaro NAKASHIMA, Keita KOSHIBA, Ken SAKAI, Electrocatalytic hydrogen evolution from water with low overpotential even via the formation of low-valent nickel species, 錯体化学会第67回討論会, 2017.
  - 山内幸正, 河野健, 八束孝一, 酒井健, Co-NHC錯体を触媒とする光水素生成反応の活性制御, 第29回配位化合物の光化学討論会, 2017.
  - 山内幸正, 河野健, 八束孝一, 酒井健, 水からの光水素生成反応を駆動する金属錯体触媒, 第38回光化学若手の会, 2017.
  - Kosei Yamauchi, Keita Koshiba, Ken Sakai, A Nickel Dithiolate Molecular Catalyst Promoting Hydrogen Evolution from Water with Low Overpotential, *NanoMat* 2017, 2017.
  - Kosei Yamauchi, Shintaro Nakashima, Keita Koshiba, and Ken Sakai, Mechanistic Studies on Hydrogen Evolution from Water Catalyzed by Ni(II)-based Molecular Catalysts, 日本化学会第97春季年会, 2017.
  - Kosei Yamauchi, Ken Kawano, and Ken Sakai, Molecular Catalysis for Hydrogen Evolution Reaction Driven with Low Overpotential, *Molecular Catalysis for Hydrogen Evolution Reaction Driven with Low Overpotential*, 2016.
  - Kosei Yamauchi, Keita Koshiba, and Ken Sakai, Mechanistic studies on hydrogen evolution from water catalyzed by metal complexes with low overpotential, 錯体化学会第66回討論会, 2016.
  - 山内幸正, 小柴慧太, 酒井健, 可視光水分解系の構築を目指した低過電圧水素生成分子触媒の開発, 第37回光化学若手の会, 2016.
  - Kosei Yamauchi, Ken Kawano, Keita Koshiba, and Ken Sakai, Molecular Systems Driving Hydrogen Evolution from

Water with Low Overpotential, 2nd International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes (ISCECP-2), 2016.

〔図書〕(計0件)

〔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：  
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：

### (4) 研究協力者

( )