

2023 年度年次報告書

物質探索空間の拡大による未来材料の創製

2022 年度採択研究代表者

山内 幸正

九州大学 大学院理学研究院

助教

アルカリ水光分解を促進する分子性触媒の創製と制御

研究成果の概要

本研究は、水完全分解反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) の律速段階である酸素発生に有利なアルカリ性水溶液中で優れた水分解特性を示す分子性触媒の創製とその機能制御を目的とし推進している。

本年度は、前年度までに見出した N-ヘテロ環状カルベン (NHC) コバルト錯体 (Co-NHC) を基盤とする高活性アルカリ水素生成触媒の機能制御を目的として取り組んだ。具体的には、水からプロトンを引き抜きヒドリド中間種を形成すると考えられる Co(I) 種 ($\text{Co(I)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co(III)-H} + \text{OH}^-$) の塩基性を配位子設計により制御した。まず、NHC に加え電子供与能の異なる配位部位を有する新規配位子をそれぞれ多段階合成し、錯化により3種類の新規 Co-NHC 錯体触媒を得た。これらの化合物の各種特性評価を行うことで、Co(I) 鍵中間種を形成する酸化還元電位 ($\text{Co(II)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co(I)}$) の光水素生成反応に対する最適値を概ね決定した。これは、光増感剤からの電子移動過程と水からのプロトン引き抜き過程はトレードオフの関係にあることで理解された。すなわち、Co(I) 種を形成する酸化還元電位が負に大きいと、Co(I) 種の塩基性が向上することからプロトン引き抜き反応が加速されるのに対し、光増感剤からの電子移動過程は反応駆動力の低減により遅くなる。逆もまた同様である。これらの結果により、合成化学的な金属中心第一配位圏の特性制御に成功したと結論付けた。

他方、Co-NHC 錯体を触媒とするアルカリ水素生成の電気化学的反応解析の足掛かりとして、中性領域での電気化学触媒特性を評価した。その結果、その触媒回転頻度 (TOF) は非常に大きな値となり、Co-NHC 錯体が超高速回転水素生成触媒であることを明らかにした。領域内共同研究についても本年度より複数の研究者と加速的に推進し、電極触媒特性の評価や酸化還元過程の計算化学的検証を進めた。