

Photochemical and Electrochemical Water Oxidation Catalyzed by Various Cobalt Porphyrin Derivatives

中藺, 孝志

<https://hdl.handle.net/2324/1806815>

出版情報：九州大学, 2016, 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（3）



氏 名 : 中 蘭 孝 志

論 文 名 : Photochemical and Electrochemical Water Oxidation
Catalyzed by Various Cobalt Porphyrin Derivatives
(種々のコバルトポルフィリン誘導体による光化学的及び電気化学的酸素発生触媒反応に関する研究)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

太陽光による水の分解反応は、革新的な水素エネルギー製造技術として大いに期待されている。水からの水素発生反応を進行させるためには、酸素発生反応を同時に進行させ、水から 4

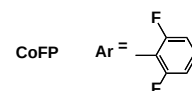
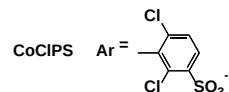
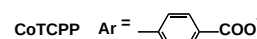
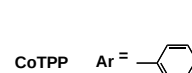
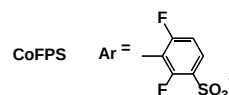
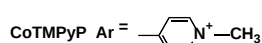
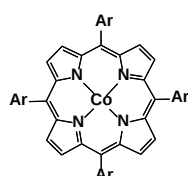


図 1. コバルトポルフィリン錯体

電子と 4 プロトンを引き抜くことが必要となる。水素発生反応が 2 電子過程であるのに対し、酸素発生反応が 4 電子過程であることから、酸素発生側の方がより難解な研究ターゲットとされてきた。従って、水からの水素製造技術の達成において、酸素生成反応を効率良く促進させることのできる酸素発生触媒の研究が極めて重要である。長年に渡り、ルテニウム錯体触媒が広く注目されてきた。一方で、研究開始当初、Nocera らによって酸化コバルトに高い酸素発生触媒作用が見出され¹、比較的安価なコバルト錯体にも目を向けられ始めていた。そこで本研究では、大環状効果による耐久性の向上が期待でき、合成及び分子修飾が比較的容易なコバルトポルフィリンに着目して研究した。

酸素発生触媒機能の評価は水の可視光分解への応用を考慮し、光増感剤であるトリス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム ($[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$) と犠牲酸化剤の過硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) からなる光酸素発生系(式(1)~(4))を用いた。0.1 M リン酸バッファー(pH 11)中でコバルトポルフィリン **CoTMPyP**、**CoTCPP**、**CoTPPS**(図 1)の触媒機能の評価したところ、その最高の触媒回転頻度(TOF)は 0.17 s^{-1} 、触媒回転数(TON)は 123 であり、比較的高い活性を示す分子性触媒であることが判明した。次に、動的な光散乱法を用いて反応中に酸化コバルト種 (CoOx) 等の不

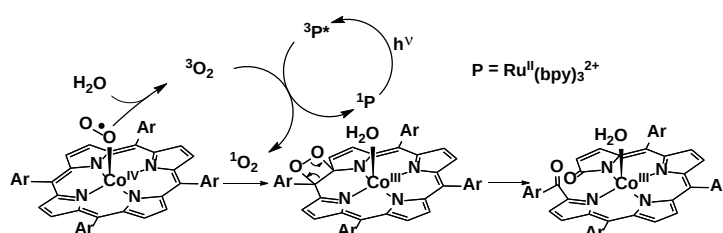
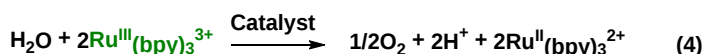


図 2. 予想される触媒の分解機構

均一系触媒活性種が生成する可能性について検討し、各種コバルトポルフィリン錯体は分子性触媒として作用することを確認した。一方、触媒反応後の溶液から触媒由来の溶存化学種を単離し、質量分析 (ESI-MS) による

同定を行ったところ、主としてポルフィリンのメソ位が開環した別のコバルト錯体種が検出された。これらの副生成物は一重項酸素 ($^1\text{O}_2$) の攻撃によって生成するポルフィリン錯体の開環生成物(図 2)であることを明らかにした。

次に $^1\text{O}_2$ の触媒被毒に対する耐久性を高めることを目的として新規錯体の合成に取り組んだ。これまでに、ポルフィリンのアリール基 (Ar 基) 上の 2 位及び 6 位にフッ素、塩素、またはメトキシ基等の置換基を導入すると $^1\text{O}_2$ の攻撃を立体的に阻害できることが報告されていた²。そこで、触媒の耐久性向上を目指し、フッ素を導入した新規錯体 **CoFPS**(図 1)を合成した。その触媒機能を 0.1 M ホウ酸バッファー(pH 9)中で評価した結果、触媒耐久性、即ち TON が大きく向上し、かつ TOF においても顕著な向上が認められた(図 3)。また、9,10-ジフェニルアントラセンを化学プローブとして用いることにより、 $^1\text{O}_2$ は系中に光酸素発生反応中において共存する光増感剤の三重項励起状態から、触媒的に発生した酸素分子へのエネルギー移動によって生成することを確認した。

さらに、より嵩高い塩素を導入した **CoClPS**(図 1)についても評価を行ったところ、 $^1\text{O}_2$ に対する耐久性がさらに向上することを確認した。**CoClPS** の TOF 及び TON の最高値は $\text{TOF} = 1.7 \text{ s}^{-1}$ 、 $\text{TON} = 836$ であり(図 3)、大幅な活性の向上に成功した。従って、光酸素発生反応系では $^1\text{O}_2$ に対する耐久性の向上が触媒の耐久性及び活性の向上に大きく寄与することを実証した。

さらに、コバルトポルフィリン (**CoTPP**、**CoFP**) 修飾電極を作成し、その電気化学的触媒反応挙動及びその反応機構について詳細に研究を行った。コバルトポルフィリン修飾電極はグラッシーカーボンあるいは金電極上にコバルトポルフィリンを物理吸着させることによって作成した。これらの修飾電極は pH 9.0 ホウ酸バッファー中で高い酸素発生触媒活性を示した。加えて電解後の電極表面の XPS 測定の結果、酸化コバルトを生成しないことを明らかにした。酸素発生反応中の電極表面の表面増強ラマン散乱法 (SERS) により、触媒反応中間体である $\text{Co(III)}-\text{OOH}$ 種の生成を示唆する新たな吸収帯を観測した。それに加え、分光電気化学測定及び酸素発生の H_2O または D_2O 中での速度論的同位体効果を評価することにより、酸素発生反応機構の解明に成功した(図 4)。

本研究により、コバルトポルフィリン錯体は高い触媒活性と耐久性を併せ持つ優れた分子性触媒であることが示された。

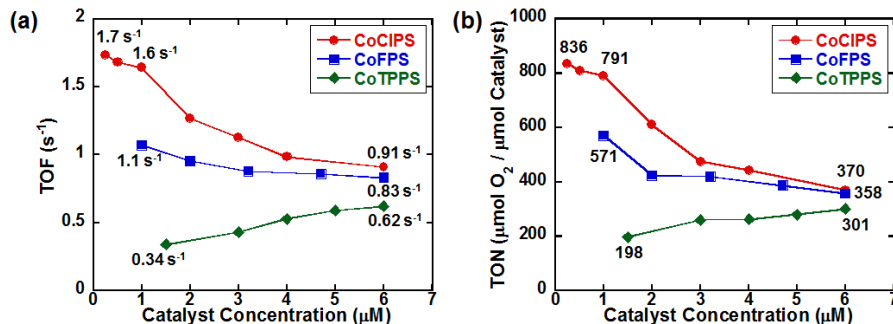


図 3. 各触媒の(a)TOF 及び(b)TON の濃度依存性

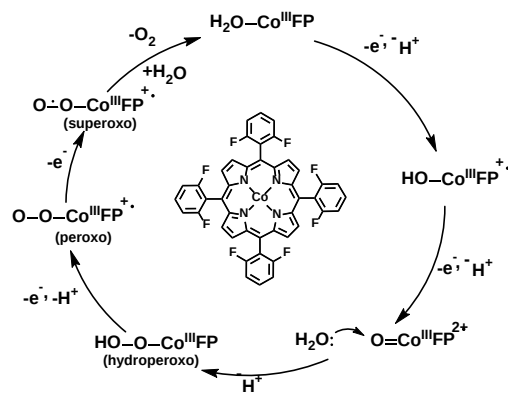


図 4. 予測される電気化学的酸素反応

1. M. W. Kanan and D. G. Nocera, *Science*, **2008**, 321, 1072-1075.
2. A. M. S. Silva, M. G. P. M. S. Neves, R. R. L. Martins, J. A. S. Cavaleiro, T. Boschi and P. Tagliatesta, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **1998**, 2, 45-51.