



● 班員から

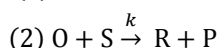
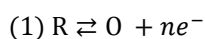
サイクリックボルタモグラム (CV) を用いて 触媒回転頻度 (TOF) を決定する手法

A02班 正岡 重行

酸素発生や二酸化炭素還元を高い触媒回転頻度 (TOF) で促進する金属錯体の開発は、人工光合成研究における重要な課題の一つである。最近、これらの触媒反応の TOF 値を、サイクリックボルタモグラム (CV) を用いて評価する手法が頻繁に行われている。しかし、この TOF 評価法について、日本語でわかりやすく書かれた教科書や解説記事はこれまでにない。本稿では、本手法の原理、満たされるべき条件、実験の流れについて、簡潔に解説する。

【TOF 決定法の原理】

まず、以下の触媒的酸化反応を例に考える。



(R: 触媒の還元体, O: 触媒の酸化体, S: 基質, P: 生成物)

ここで(1)の電子移動反応が(2)の化学反応と比較して十分に速い場合、反応速度 v は、 $v = k[S][cat]$ と定義される。更に、基質が十分な量存在し、反応中での基質の濃度変化がほとんどなければ、この触媒反応は擬一次反応とみなせる。よって、反応速度式は $v = k_{cat}[cat]$ と表され、擬一次反応速度定数 k_{cat} が TOF に相当する。

電気化学的物質変換反応では、触媒反応に伴い触媒電流と呼ばれる不可逆な電流値の増加(図 1a)が観測される。触媒電流の大きさ(i_{cat})は、反応条件によってさまざまに変化するが、上で述べた擬一次反応速度式で表される触媒反応では、以下の式に従う。

$$i_{cat} = n_{cat}FA[cat]_0\sqrt{k_{cat}D} \quad (\text{Eq. 1})$$

(n_{cat} : 触媒反応の電子数, F: ファラデー定数, A: 電極面積, D: 触媒の拡散係数)

この時、 i_{cat} が掃引速度(v_s)に依存しないことに注意したい。原理的には Eq. 1 を用いれば i_{cat} の値から k_{cat} が算出できるが、実際には正確な A, D の決定は難しい。そこで次に(1)の反応について考える。(1)の反応では、図 1b に示す可逆な酸化還元波が観測され、そのピーク電流値(i_p)は、Randles-Sevcik 式 (Eq. 2) で表される。

$$i_p = 0.4463n_pFA[cat]_0\sqrt{\frac{n_pFDv_s}{RT}} \quad (\text{Eq. 2})$$

(n_p : 電子移動反応の電子数, R: 気体定数, T: 温度)

更に、 i_p と i_{cat} の比を取ることによって Eq. 3 が成立する。

$$\frac{i_{cat}}{i_p} = \frac{n_{cat}}{0.4463n_p}\sqrt{\frac{k_{cat}RT}{n_pFv_s}} \quad (\text{Eq. 3})$$

すなわち、 i_{cat}/i_p の値を $v_s^{-1/2}$ に対してプロットし、その傾きから k_{cat} を算出し、TOF を決定することができる。

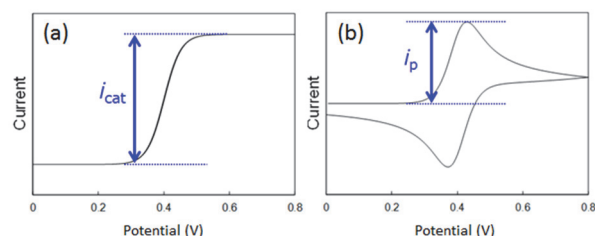


図 1 CV により観測される(a) i_{cat} ならびに (b) i_p

【TOF 計算を行う為に必要な条件】

Eq. 3 を用いた TOF の決定では、反応速度式が $v = k_{cat}[cat]$ で記述できなければならない。そこで、以下の 3 条件を満たす必要がある。

- I 電子移動反応が十分に速い。(Eq. 2 を満たす)
- II i_{cat} が電子移動反応速度・基質濃度([S])の影響を受けず化学反応速度のみに依存する。(Eq. 1 を満たす)
- III 反応速度が触媒濃度([cat])に対し一次である。

【実験の流れ】

(STEP 1) 基質非存在下で電気化学測定を行い、 i_p を観測する。様々な掃引速度で測定を行い I を満たす(i_p が $v_s^{1/2}$ に比例する) v_s の範囲を決定する。

(STEP 2) 基質存在下での電気化学測定を行う。[S] を変化させ、STEP 1 で決定した v_s の範囲内で i_{cat} を観測する。図 1a に示される S 字型の CV が得られ、かつ i_{cat} が v_s と [S] に依らず一定値となれば II は満たされている。この条件に合致する v_s , [S] の範囲を決定する。

(STEP 3) STEP 2 により得られた条件下で [cat] を変化させ、 i_{cat} が [cat] に対して一次となり III を満たすことを確認する。

(STEP 4) 得られたデータから、 $i_{cat}/i_p - v_s^{-1/2}$ プロットを作成し、その傾きから $k_{cat} = \text{TOF}$ を算出する。

【おわりに】

実際の触媒系では、今回述べた(1)、(2)の反応以外の素反応を経て触媒反応が進行する可能性がある。そのような場合でも、Eq. 3 にいくつかのパラメータを加えることで TOF を決定することが可能である。その詳細については参考文献 1) をご参照いただきたい。

なお、本ニュースレターの執筆にあたり、当研究グループの近藤美欧助教の協力を仰いだ。この場を借りて御礼申し上げる。

1) J. L. Dempsey *et al.*, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9983–10002.

新学術領域「人工光合成」ニュースレター

第 3 巻・第 4 号 (通算第 28 号) 平成 27 年 7 月 1 日発行

発行責任者: 井上晴夫 (首都大学東京 都市環境科学研究科)

編集責任者: 八木政行 (新潟大学 自然科学系)

<http://artificial-photosynthesis.net/>