

ピリジルアンカーを導入した新規四核 Co Cubane 酸素生成触媒の合成と修飾電極への応用

(九大¹⁾) ○原田 昂征¹・酒井 健¹・小澤 弘宜¹

Synthesis of a Novel Tetranuclear Cobalt Cubane Water Oxidation Catalyst with a Pyridyl Anchor and Its Application to Modified Electrode

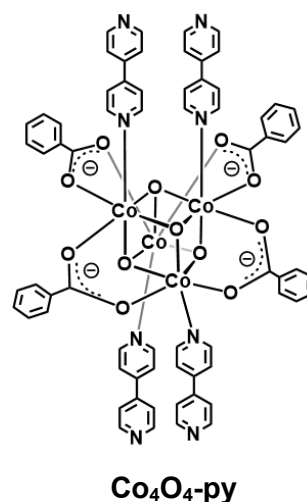
(¹Kyushu Univ.) ○Kousei Harada,¹ Ken Sakai,¹ Hironobu Ozawa¹

Recently, we have reported that solar-driven water splitting efficiently proceeds only by giving a small applied bias by using the molecular-based TiO₂ photoanode modified with both a polypyridyl ruthenium photosensitizer and a Ru(bda)-type water oxidation catalyst (WOC). Nevertheless, photoelectrocatalytic performance of the TiO₂ photoanode is found to gradually decrease with time due to the desorption of the multi-electron-oxidized species of Ru(bda)-type WOC. In this study, a novel cobalt Cubane WOC with four pyridyl anchors (**Co₄O₄-py**) has been synthesized to improve the stability of its chemisorption to the TiO₂ surfaces even after multistep oxidation. Electrocatalytic performance for water oxidation of the **Co₄O₄-py**-modified TiO₂ electrode will be presented.

Keywords : Artificial photosynthesis, Water oxidation, Co cubane, TiO₂

最近我々は、ピリジルアンカーを有するポリピリジルルテニウム光増感剤と Ru(bda)型酸素生成触媒を共吸着させたメソポーラス TiO₂ 電極をフォトアノードとして用いた分子性光電気化学セルにおいて、わずかな外部電圧を印加することによって非常に高い効率で太陽光水分解が進行することを報告した^[1]。一方、多電子酸化された酸素生成触媒が TiO₂ 表面から脱離することによって光触媒機能が徐々に低下してしまうことも明らかとなっている。

本研究では、TiO₂ 電極に固定化後に不利となる二分子会合型の反応機構(I2M 機構)によって触媒反応を駆動する Ru(bda)型触媒とは異なり、単一分子型の反応機構(WNA 機構)によって触媒反応を駆動する Co cubane 錯体^[2]に着目し、これに複数のピリジルアンカーを導入した新規 Co cubane 酸素生成触媒(**Co₄O₄-py**、右図)の合成と機能評価を行った。複数のピリジルアンカーを導入することによって、多電子酸化体となっても強固に TiO₂ 表面に化学吸着することが期待される。現在、高い収率で **Co₄O₄-py** を得ることができる合成経路の開発に取り組んでいる最中である。発表では、**Co₄O₄-py** の合成、触媒機能、およびこれを化学修飾した TiO₂ 電極の触媒機能についても報告する予定である。



1) X. Yan, K. Sakai, H. Ozawa, *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 13456.

2) G. C. Dismukes, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 11446.