

論文の内容の要旨

論文題目 Study on multiple electron transfer catalysts composed of ubiquitous elements for oxygen reduction reaction (ユビキタス元素を用いた多電子酸素還元触媒に関する研究)

氏名 神谷 和 秀

1. 緒言

酸素は無害で無尽蔵な電子アクセプターであり、実用上、例えば燃料電池のカソード反応として、エネルギー・環境問題の観点から重要である。この酸素還元を効率的に進行させる上での重要な概念が多電子反応である。



式(1)-(3)には種々の酸素還元反応の標準酸化還元電位を示す。ここから分かるように、1電子酸素還元反応と比較して2電子反応では0.7 V、4電子反応では1.2 V以上も酸化還元電位が正に位置する。これは、多電子反応においては酸素還元のための必要エネルギーが小さいことを意味している。しかし、既存の多電子酸素還元触媒である白金は貴金属であることから、豊富に存在する元素(ユビキタス元素)のみを用いた多電子酸素還元触媒の開発が切望される。一方、生体は、鉄や銅といったユビキタス元素のみで、この多電子酸素還元反応を実現しており、ここに我々人類が学ぶべき点は非常に多い。

このような背景を基に、本研究ではユビキタス元素のみから成る多電子酸素還元触媒の合成と、それを用いた新規反応系の構築を試みた。具体的には、生物の酵素に着想を得た(i) 複核の銅イオンを活性中心にもつ多電子酸素還元触媒を半導体上に担持した光電極・光触媒材料の開発、(ii) 鉄-窒素配位構造をグラフェン面内に導入した燃料電池電極触媒材料の創成、および生物の機能を規範とした、(iii) 多電子酸素還元によって得られたエネルギーで駆動するリミットサイクル振動を用いた動的自己組織化反応系を構築した。

2. 銅イオンクラスターを多電子酸素還元触媒として用いた光電極・光触媒系の構築^{1,2,4,5)}

多電子酸素還元反応を光照射によって駆動させることができれば、長波長の光を有効利用できる新規光反応系の構築が可能となる。本研究では、

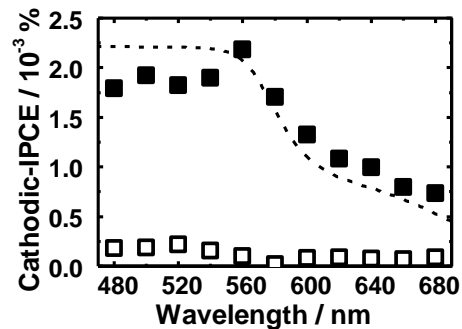


Figure 1. IPCEs for Fe₂O₃ electrodes in an oxygen-saturated phosphate buffer (pH 7) with (■) and without (□) 8 μM of BOD. Broken line; Absorption spectrum of Fe₂O₃ electrode.

4核の銅イオンクラスターを活性中心に持つ多電子酸素還元酵素（マルチ銅酵素）を酸化鉄半導体上に担持し、これにより長波長の光で駆動する多電子酸素還元系の構築を試みた。また、この研究の発展形として、マルチ銅酵素を模倣した全無機材料での銅ナノクラスター担持・可視光応答型光触媒の開発を試みた。

[実験] 酸化鉄薄膜を作用極に用い、マルチ銅酵素の一種であるビリルビンオキシダーゼ(BOD)を注入し光電気化学測定を行った。全無機の銅ナノクラスターは酸化スズ基板(FTO)を担体に用い、塩化銅(II)水溶液中で含浸担持することで合成した。

[結果および考察] Figure 1に酸化鉄電極でのカソード光電流の外部量子収率(IPCE)を示す。酸化鉄のみの場合と比較して、マルチ銅酵素を担持した場合には、IPCEが10倍以上も増加した。これは以下のように説明される。酸化鉄の伝導帯の下端は1電子酸素還元電位より正であるため酸化鉄のみでは酸素還元反応は進行しない。しかし、Figure 2に示すようにマルチ銅酵素の担持により4電子型の酸素還元が進行することで電子が消費され、正孔が高効率に電極に輸送された。つまり、このマルチ銅酵素による4電子反応によって、酸素還元に必要なとされるエネルギーが低減し、長波長の光によって駆動される多電子酸素還元系が構築された。

次に、上記研究での知見を基に、マルチ銅酵素の活性中心を模した全無機材料である銅ナノクラスターを合成した。その酸素還元活性をFigure 3に示す。銅ナノクラスターと酸素が共に存在する場合においてのみ大きな還元電流が確認された。この酸素還元の開始電位は0.1 Vであり、1電子酸素還元電位(-0.3 V)より正であることから、この銅ナノクラスターは多電子反応を触媒していると示唆された。本研究では、この全無機での多電子酸素還元触媒である銅ナノクラスターを酸化チタンに担持することで、高い活性を示す可視光応答型光触媒として機能することも合わせて見出した。

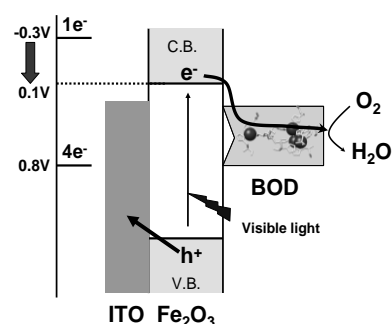


Figure 2. Schematic illustration of photo-induced 4-electron oxygen reduction reaction at Fe_2O_3 with BOD.

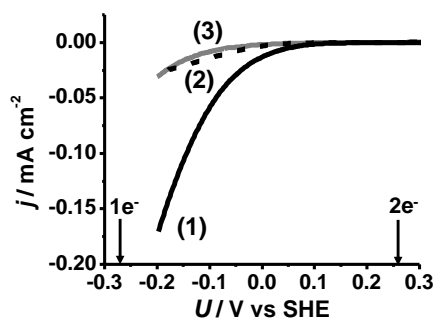


Figure 3. j vs. U curves for Cu(II)-grafted FTO electrodes in 0.1 M Na_2SO_4 solution saturated with O_2 (curve 1) and Ar (curve 2). Curve 3 represents j vs. U curve for bare FTO electrode in a O_2 -purged solution. (pH 7)

3. 燃料電池カソード電極触媒としての鉄-窒素共ドーピンググラフェンの開発^{8,9)}

燃料電池の普及拡大のためには、酸素還元電極触媒として現在使用されている白金を代替する材料の開発が急務である。本研究では、窒素配位した鉄を活性中心として有するシトクロムオキシダーゼや鉄ポルフィリンが4電子酸素還元活性を示すことに着目し、この鉄-窒素配位構造を安定性の高い無機材料に導入することを試みた。しかし、既存の鉄と窒素を含有する熱分解法で作製された酸素還元触媒は、出発有機材料の炭素化のために30分を越える長時間の熱処理を必要とし、それによって熱平衡状態に近づいていくと配位結合が切断されてしまうといった問題を潜在的に抱えていた [1]。そこで本研究では、出発原料として炭素構造が既存であるグラフェンを利用するとともに、極短時間の熱処理のみでドーピング(熱非平衡ドーピング)を行うことで、

十分な炭素構造と鉄-窒素配位構造の高濃度でのドーピングといった2つの構造的特徴を両立しようと考えた。つまり分子触媒のもつ高い活性および炭素材料の特徴である高い安定性を合わせ持った酸素還元触媒になることが期待できる。

[実験] 酸化グラフェンと鉄-ペンタエチレンヘキサミン錯体を混合し、アルゴン雰囲気下で45秒間熱処理を行うことで試料を作製した。

[結果と考察] 熱非平衡ドーピングで作製した試料では配位構造が維持されていることを広域 X線微細構造から確認した。この試料の酸素還元活性を Figure 4 に示す。鉄-窒素を配位させて共ドーピングしたグラフェンにおいてのみ、850mV vs RHE と高い電位からの酸素還元電流が確認された。この酸素還元過電圧は白金と比較しても、その差は100mV を切るものであった [2]。また報告されている貴金属を用いないグラフェンベース酸素還元触媒のなかで最も小さな値であった。

長時間熱処理を加えた試料と比較して熱非平衡ドーピングで作製した試料は高い反応電子数を示した。長時間の熱処理を行った試料においては、透過電子顕微鏡像より金属の凝集が確認され、鉄-窒素配位結合が切断されていることが明らかとなった (Figure 5)。窒素配位した鉄は窒素からの強い電子供与によって電子密度が向上することで吸着酸素の反結合性軌道へ大きな π 逆供与を起こすことが知られている [3]。つまり、熱非平衡ドーピングにおいては酸素-酸素結合を活性化し多電子酸素還元活性中心として働く Fe-N 配位結合の切断を抑制し、高密度かつ高分散でグラフェン面内にドーピングすることに成功し、それによって高い反応電子数を示したと示唆された。

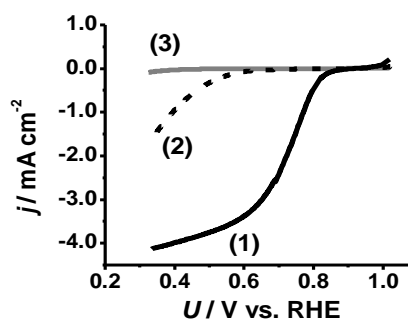


Figure 4. j vs. U curves for Fe/N-graphene (curve 1), Fe-graphene (curve 2), and N-graphene (curve 3) in 0.5 M H_2SO_4 saturated with O_2 (pH 0.33)

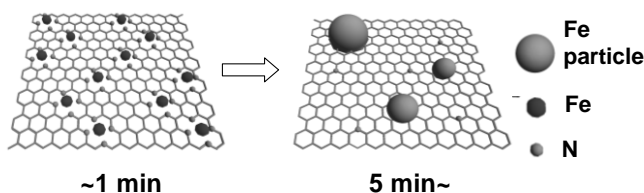


Figure 5. The active reaction centers of Fe/N-graphene with short- (left) and long- (right) duration heat treatment.

4. 多電子酸素還元反応から獲得したエネルギーで駆動する動的自己組織化反応系の構築^{6,7)}

多くの生物は呼吸鎖で酸素を多電子的に還元することで高効率にエネルギー生産を行い、そのエネルギーを用いて、自己修復や自己増殖といった動的自己組織化反応 (すなわちエントロピーが減少する系) を実現している。本研究では、自己修復系のミニマムモデルとして、多電子酸素還元によって得られた大きな自由エネルギー ΔG により、動的自己組織化反応の一種であるリミットサイクル振動系を駆動させようと試みた。リミットサイクル振動は正と負のフィードバック機構によって安定化されているため、外部からの摂動を受けても、流入するエネルギーを用いてエントロピーを下げながら元の状態に戻ることができるため自己修復材料に用いることができると考えられる。本研究では、シリコン基板上での開回路電位振動反応をリミットサイクルのモデル系として採用した [4]。この振動現象は、シリコンの酸化と対になる還元反応との電位差から得られるエネルギー ΔG によって進行する。ここでは、リミットサイクルが誘起されるのに必要な十分大きな ΔG を酸素還元反応の多電子化により得ることを試みた。

[実験] 金属銅ナノ粒子を多電子酸素還元触媒として p-Si(100)上に無電解めっきによって担持し、酸素を飽和させたフッ酸溶液中に浸漬させ電気化学測定を行った。

[結果と考察] 酸素が飽和したフッ酸溶液中では銅ナノ粒子担持シリコンの開回路電位が-0.1 ~ -0.2 V の間を 10 秒程度の周期で振動することを見出した(Figure 6)。この振動反応は電気化学解析より、銅ナノ粒子上での多電子酸素還元とシリコンの酸化反応の電位差に起因する ΔG によって駆動していることが明らかとなった。また開回路電位というマクロな指標の振動現象が誘起されたということは空間的および時間的な秩序化が進行したことを意味していることから、エントロピーが局所的に減少しているといえる。本系は多電子酸素還元反応によって得られたエネルギーを用いて、動的自己組織化反応つまり自己修復系の本質となるエントロピーの減少反応を駆動させるといった設計指針を示した点で意義深いものである。

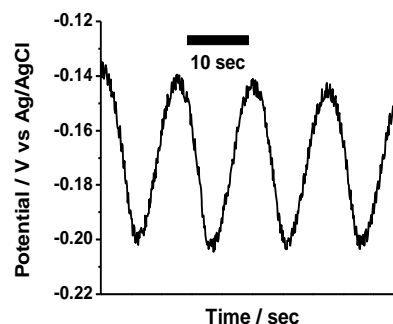


Figure 6. Spontaneous oscillation of the open circuit potential for Cu-deposited p-Si obtained in 40 mM HF saturated with O₂.

5. 総括および今後の展望

本研究では、生体系の持つ高活性な多電子移動触媒である酵素の構造とその機能に着想を得て、ユビキタス元素のみから成る多電子酸素還元触媒の合成、光エネルギーの有効利用、および動的自己組織化反応系の構築を実現した。本研究で創出したユビキタス元素から成る多電子酸素還元触媒は多方面へ応用が期待される。例えば多電子酸素還元触媒と有用酸化反応の触媒を組み合わせることで、酸素を電子受容体として用いるクリーンで経済的な空気酸化反応の高活性化および適用可能な基質の増加につながる。また本研究では、多電子反応を用いることで長波長の光を有効利用できることを示したが、これは新規なエネルギー獲得手法として広く注目を集めている人工光合成にも重要な指針である。すなわち、二酸化炭素の還元固定化や水の酸化反応においても、多電子化により必要エネルギーが大きく低減される。このように、ユビキタス元素のみを用いた多電子移動触媒の創成は、高効率なエネルギー変換を持続可能な系として実現する上でも本質的であり、今後この方向性の研究の重要性は益々高まると予想される。

6. 発表状況

(1) H. Irie, S. Miura, **K. Kamiya**, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 457, 202. (2) H. Irie, **K. Kamiya**, T. Shibanuma, S. Miura, D. A. Tryk, T. Yokoyama, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 10761. (3) H. Irie, T. Shibanuma, **K. Kamiya**, S. Miura, T. Yokoyama, K. Hashimoto, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, 96, 142. (4) R. Nakamura, **K. Kamiya**, K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, 498, 307. (5) **K. Kamiya**, S. Miura, K. Hashimoto, H. Irie, *Electrochemistry*, **2011**, 79, 793. (6) **K. Kamiya**, E. Tsuji, A. Imanishi, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *Electrochem. Comm.*, **2011**, 13, 1447. (7) **K. Kamiya**, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *Chem. Phys. Lett.*, **2012**, 530, 77. (8) **K. Kamiya**, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *Chem. Comm.*, **2012**, 48, 10213. (9) **K. Kamiya**, H. Kiuchi, Y. Harada, M. Oshima, K. Hashimoto, S. Nakanishi in preparation. (10) **K. Kamiya**, S. Matsuda, K. Hashimoto, S. Nakanishi in preparation.

7. 参考文献

[1] 例えば, V. Nallathambi *et al.*, *J. Power Sources*, **2008**, 183, 34. [2] H. Kiuchi *et al.*, *Electrochimica Acta*, **2012**, 82, 291. [3] G. Sandestede *et al.*, *J. Catal.*, **1973**, 28, 8. [4] Y. H. Ogata *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152, C537.