

高効率な光-化学エネルギー変換を支える電子移動触媒



研究ノート

神谷和秀*, 中西周次**

Electron Transfer Catalysts for Efficient Photo-Chemical Energy Conversion

Key Words : energy conversion, solar energy, electron transfer, catalyst

はじめに

現代社会は石油を中心とした化石燃料に依存しており、我々は便利な生活を手に入れるのと引き換えに、環境破壊や資源枯渇などのリスクを背負っている。このような環境・エネルギー問題に対する懸念を背景に、無尽蔵な太陽光エネルギーの有効利用に対する期待は益々高まっている。太陽光エネルギーによって有用化学物質の生産や有害物質の分解を進める光-化学エネルギー変換系は、光-電気エネルギー変換系（太陽電池）と並ぶ重要な太陽光利用技術である。光-化学エネルギー変換系は、無機半導体や色素などから成る光吸収材料と、基質の酸化還元を担う電子移動触媒（助触媒とも呼ばれる）から構成されるのが一般的である。前者の光吸収材料に関してはバンドエンジニアリングの進展によって、その光学的・電子的特性を精密に制御することが可能になりつつある。一方、後者の電子移動触媒

に関しては解決すべき課題が山積している。当然のことながら、電子移動触媒には、目的とする反応に対する高い活性が求められる。また実用的な観点からは、貴金属の使用量低減・代替による低コスト化、長期間にわたる耐久性も必要である。さらには、多種多様な夾雑物のある環境中において、目的とする反応だけをを進める選択性を実現することも重要である。実用に耐える高効率な光-エネルギー変換系を構築する上では、これら複数の要求に一種類の材料で応える必要がある。

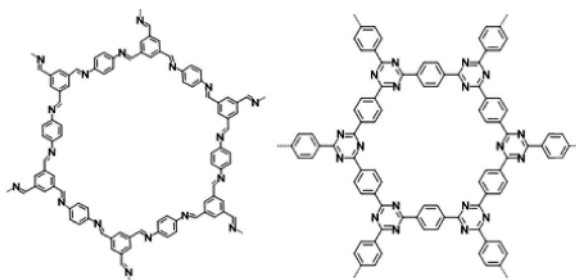


図1 代表的な COF の構造



* Kazuhide KAMIYA

1984年9月生
 東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻博士後期課程 (2013年)
 現在、大阪大学 太陽エネルギー化学研究センター 助教 博士(工学)
 TEL : 06-6850-6696
 FAX : 06-6850-6699
 E-mail : kamiya@chem.es.osaka-u.ac.jp



** Shuji NAKANISHI

1973年8月生
 大阪大学大学院 基礎工学研究科 化学系専攻博士後期課程中退 (2002年)
 現在、大阪大学 太陽エネルギー化学研究センター 教授 博士(理学)
 TEL : 06-6850-6695
 FAX : 06-6850-6699
 E-mail : nakanishi@chem.es.osaka-u.ac.jp

上記の課題に対し、筆者らは、共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Framework : COF) をベースとする単一金属原子触媒が有望であると考え、研究を展開している。COFは2005年に初めて発表された規則だった架橋構造を有する多孔性高分子材料であり、モノマーの適切な選択次第で、金属の配位子となる酸素や窒素、硫黄などのヘテロ元素を孔内に大量に導入することができる (図1)^{1,2)}。従って、COFをベースとすれば、活性金属中心の配位環境が自由度高く設計された電子移動触媒の実現が期待される。しかし、一般に、COFベースの材料は電子伝導度が低いため、そのままでは電子移動触媒として使用することが出来ない。そこで筆者らは、COFを導電性炭素ナノ粒子上で重合することで導電性ハイブリッド材料を合成した³⁾。そして、こう

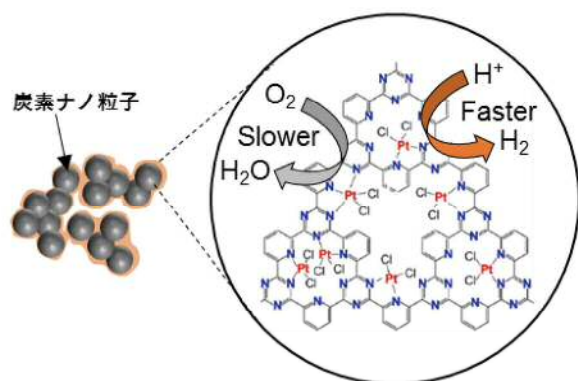


図2 導電性 Pt₁-COF 材料の模式図

して得た導電性 COF 上に配位結合を介して金属イオンを担持させた材料 (図2) が、中心金属の第一配位圏の制御を介して高い活性やユニークな反応選択性を示すことを見出した。以下、この金属イオン担持 COF がもつ多様な電子移動触媒能に関する筆者らの研究を紹介する。

Pt₁-COF 触媒における選択的水素発生・水素酸化反応^{3,6,7)}

水素発生・水素酸化反応は、人工光合成や光触媒、燃料電池などの半反応として、環境・エネルギーの観点から重要である。現状、これらの反応を効率的に進める実用触媒材料として白金ナノ粒子 (Pt_{nano}) が使用されている。しかし、Pt は希少で高価であるため、その使用量の低減が強く望まれている。さらに、Pt_{nano} は水素酸化 / 発生反応だけでなく、酸素還元にも高い活性を有するが、これは水素酸化 / 発生触媒としては好ましくない。例えば、水素生産を目的とした人工光合成系においては助触媒として Pt_{nano} がよく使用されるが、大気環境下では、光励起電子の多くが酸素還元反応によって失われてしまう⁴⁾。このほか、Pt_{nano} が高い酸素還元活性を持つことは燃料電池においても問題である。燃料電池の停止時には燃料極側にわずかに酸素が混入する。そのため起動時に Pt_{nano} アノード上で水素酸化に加えて一時的に酸素還元が進行することで電流が逆向きに流れ、その結果、空気極の担体であるカーボンの酸化腐食が引き起こされる⁵⁾。このように、酸素存在下でも選択的に水素酸化 / 発生反応のみを進行させる触媒の開発は重要である。

この白金使用量低減と酸素還元耐性の2つの要件を同時に満たす触媒材料として、筆者らは単一白金

原子 (Pt₁) から成る電子移動触媒材料に着目した。Pt₁ は Pt 粒子のサイズ低減の究極の形であり、有効白金原子数を最大にまで高めることができる。さらに、白金上での酸素還元メカニズムが隣り合った白金原子上でのブリッジ吸着を経由した酸素-酸素結合の解離によって進行することを考えると、Pt₁ 上では酸素還元反応が進みにくいことが期待される。こうした考えのもと、筆者らはトリアジンをフレームワークとした COF の細孔内に配位結合を介して Pt₁ を安定担持した材料 (Pt₁-COF) を合成し、その電子移動触媒としての特性を調べた。

図3aには、Pt₁-COF 触媒および市販の 20wt% Pt_{nano} 触媒を用いた際の電流電位曲線を示す。Pt₁-COF 触媒において、従来の Pt_{nano} 触媒と同様、0V 付近から水素発生に伴う電流が確認された。重要なことに、Pt₁-COF 触媒における Pt 担持総量は Pt_{nano} の約 20% に過ぎないにも関わらず、Pt_{nano} 触媒と同等の電流が得られた。このことは、COF によって Pt を単原子状態で安定担持することで、水素発生反応に必要な Pt 量が大幅に削減できることを示し

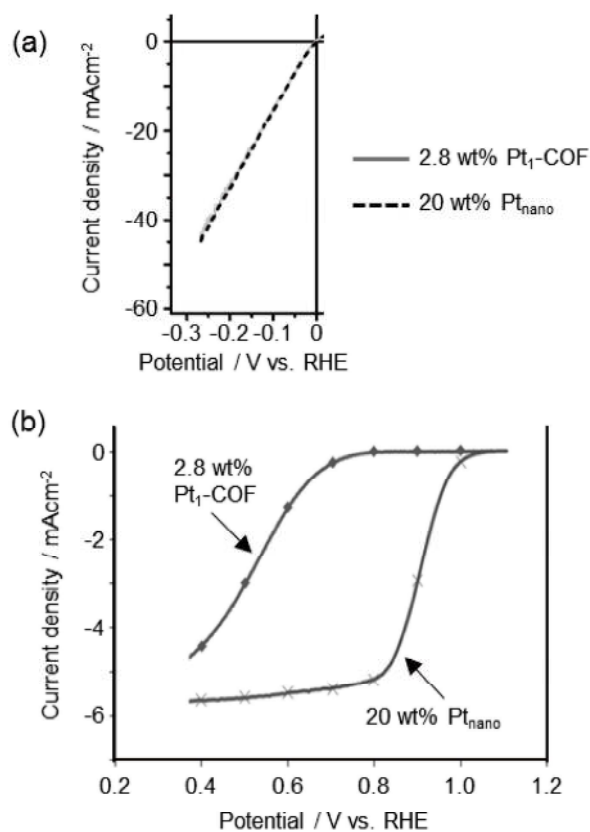


図3 2.8 wt% Pt₁-COF および 20 wt% Pt_{nano} の (a) 水素発生活性、および (b) 酸素還元活性。電解質: 0.1 M HClO₄

ている⁶⁾。このPt₁-COF材料は水素酸化反応にたいしても高い活性を有することが確認されている。一方、図3bには、同程度の水素酸化/発生活性を示したPt₁-COF触媒とPt_{nano}触媒の酸素還元活性を示す。Pt₁-COF触媒では、Pt_{nano}触媒と比較して大幅に酸素還元反応が抑えられており、例えば0.6 Vより正の電位での反応電流は1/4以下であった。このように、Pt₁-COFは酸素還元反応の存在下でも、選択的に水素酸化/発生反応を触媒することが示された。

Pt₁-COFが高効率に水素酸化/発生反応を触媒するのにに対し、酸素還元反応には低活性であった理由は次のように考えられる。第一原理計算によると、Pt上での酸素還元反応の初期過程は、隣り合った2個の白金原子への酸素分子の解離吸着である。しかし、Pt₁-COFは単核Ptを有しているため、こうした解離吸着を進行させることができない。一方で、水素分子はサイズが小さいためにPt₁上でも解離吸着することが知られている⁸⁾。このPt₁上での酸素分子と水素分子の解離特性の違いが、上記の反応選択性に寄与したと思われる。

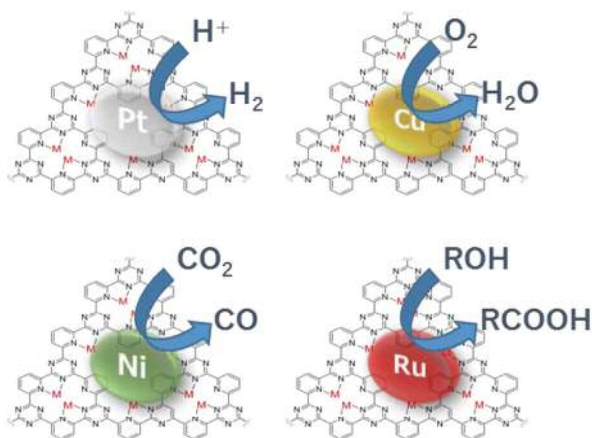


図4 種々の単一金属原子担持COFとその触媒作用

おわりに

本稿では、Pt₁-COF触媒の示す特異な活性や選択性に関する我々の最近の研究成果を紹介した。筆者らは、他にも、銅や鉄、ニッケル、ルテニウムなどPt以外の種々の金属配位COF材料を合成し、これらの材料がいろいろな反応に対して高い活性と特異な選択性を示すことを明らかにしている(図4)⁹⁻¹¹⁾。冒頭でも述べたように、COF材料においては、モ

ノマーの適切な選択次第で、金属と配位するヘテロ元素の種類や、ベースとなるフレームワーク構造を設計することができる。また、こうした設計自由度の高さを有する一方で、密な架橋構造に基づくバルク材料としての耐久性も併せ持つ。今後、本材料を半導体や有機クロモフォアなどの光吸収材料とハイブリッドすることで、反応活性と選択性、そして耐久性の全てに優れる光触媒・光電極触媒の開発が期待される。

参考文献

- 1) Cote, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1166-1170.
- 2) Feng, X.; Ding, X.; Jiang, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010-6022.
- 3) Kamiya, K.; Kamai, R.; Hashimoto, K.; Nakanishi, S. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5040.
- 4) Garcia-Esparza, A. T.; Shinagawa, T.; Ould-Chikh, S.; Qureshi, M.; Peng, X.; Wei, N.; Anjum, D. H.; Clo, A.; Weng, T.-C.; Nordlund, D.; Sokaras, D.; Kubota, J.; Domen, K.; Takahashi, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5780-5784.
- 5) Genorio, B.; Strmcnik, D.; Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Karapetrov, G.; Stamenkovic, V. R.; Pejovnik, S.; Markovic, N. M. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 998-1003.
- 6) Kamai, R.; Kamiya, K.; Hashimoto, K.; Nakanishi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13184-13188.
- 7) Kamai, R.; Nakanishi, S.; Hashimoto, K.; Kamiya, K. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *800*, 54-59.
- 8) Minaev, B.; Agren, H. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *149*, 179-195.
- 9) Iwase, K.; Yoshioka, T.; Nakanishi, S.; Hashimoto, K.; Kamiya, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 11068-11072.
- 10) Yoshioka, T.; Iwase, K.; Nakanishi, S.; Hashimoto, K.; Kamiya, K. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15729-15734.
- 11) Yamaguchi, S.; Kamiya, K.; Hashimoto, K.; Nakanishi, S. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10437-10440.