

研究報告書

「多孔性共有結合性有機構造体から成る革新的空気酸化触媒の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研究者: 神谷 和秀

1. 研究のねらい

触媒材料は 有機錯体に代表される分子触媒と、酸化物や金属ナノ粒子、炭素材料などからなるバルク材料、の2つに大別される。分子触媒は配位子の選択によって金属活性中心の構造や電子状態を比較的容易に制御可能であるが、配位子の有機小分子は脆弱であるため、持続可能な系の構成要素として用いることは難しい。一方、バルク材料のみで構築される系は高い耐久性を有するが、表面や金属中心の電子状態が結晶系などから強く制限を受けるため、精密な制御は難しい。つまり、活性中心の精密制御が可能な高い設計自由度と耐久性を両立した触媒材料が強く求められている。

そのような背景のもと本研究では共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Frameworks : COFs) を基盤とする触媒材料に着目した。COF は規則性高分子多孔質材料であり、密な架橋構造に由来する高い機械的・化学的安定性を有する。また、モノマーの選択によって、その分子構造や電子状態をいかようにでも組み上げることが可能な高い設計柔軟性を有する。さらに COF の大きな魅力が窒素や酸素、硫黄などといったフレームワークの構成元素に対して、錯体材料と同様に金属イオンを配位結合により担持することで、その金属活性中心由来の機能を発現することが可能な点である。つまり、COF は高い耐久性を有するバルク材料であるにもかかわらず、あたかも有機金属錯体のように単一金属中心を配位結合により安定に保持し、その金属活性中心由来の多様な触媒能を発現することが可能な材料群であると期待される。そこで本研究では精密に構造制御された COF 中の空間空隙を反応場として用い、電子移動反応をトリガーにして新規機能を発現させることのできる材料の創製を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本さきがけ研究では酸化サイトと還元サイトを個別に設計・合成し、それらを電氣的に短絡させるために同一導電性基板上に担持することで、基板中の長距離電子移動を介した局部電池メカニズムで進行する酸化還元触媒の合成を目指した。

まず、初めに局部電池反応の構成要素となる半反応触媒(酸化還元触媒)を、電気化学反応つまり電極触媒材料として合成・評価した。ここでは COF、特に 1,3,5-トリアジン骨格に有する共有結合性トリアジン構造体 (Covalent Triazine Frameworks : CTFs) を基盤材料に用い、金属活性中心をその孔内に担持することで、酸化還元半反応触媒として駆動させた。その結果、種々の有用反応に対して高い活性や選択性を示すことを見出してきた。例えば、銅イオン担持した CTF(Cu-CTF)は酸素還元反応に高い活性を示すと同時に従来の有機金属錯体と比較して高い耐久性を有していることを明らかにした(研究テーマ A)。また、CTF 細孔内に白

金を単一原子状態で担持した触媒(Pt₁-CTF)は酸素耐性を有する高効率な水素酸化触媒として機能した(研究テーマ B)。

さらに、これらの Me-CTF の半反応触媒としての特異な反応性を活かし、Pt₁-CTF をアノードに、Cu-CTF をカソードに用いた局部電池触媒を構築し、水素を還元剤として硝酸を還元したところ、局部電池反応が進行し選択的に N₂O が生成することを見出した(研究テーマ C)。

(2) 詳細

研究テーマ A「銅ベース高活性酸素還元触媒の構築」(論文 1,5)

電気化学酸素還元反応は燃料電池のカソード反応としてエネルギー問題の根幹を担う反応である。燃料電池のさらなる普及拡大のためには、現在カソードに使用されている白金の代替材料開発が喫緊の課題であるといえる。高活性な非貴金属ベース酸素還元触媒として Cu(II)をCTF細孔内に担持したCTF(Cu-CTF, Figure 1a)を合成した。このCu-CTFは0.81 V (vs. RHE)から酸素還元由来する電流増加が確認された。これは銅を活性中心に持つ触媒の酸素還元開始電位としては最も高い値であった。Cu-CTF中の銅イオンはX線吸収分光より空の配位サイトを有する不飽和な配位構造で安定化されていることが確認され、さらに第一原理計算からは、その空の配位サイトと酸素分子が強く相互作用することで、白金と同程度の強さで酸素-酸素結合が活性化されることが示された。つまり、剛直なフレームワークを有するCOF中に銅イオンを担持することで、この銅イオンが空の配位サイトを有する不飽和な配位状態で安定化されたことが、高い酸素還元活性の一つの要因だといえる。さらに本材料は期待したように従来の有機金属錯体と比較して高い耐久性を有していることも確認している。

さらに、このときCu(II)が電極から電子を受けとることでCu(I)が生成し、そのCu(I)が酸素還元を媒介していたことから、より正電位側でCu(I)を生成させることができれば酸素還元過電圧を低下させることができるのではないかと考えた。そこでHSAB理論から銅と配位することで高い酸化還元電位を示すことを知られている硫黄を架橋部に有する新規CTF(S-CTF)を合成し、同様に銅を担持した(Figure 1(b-2))ところ、酸素還元オンセット電位はCu-CTFからさらに70 mV正にシフトし、0.88 V vs RHEから電流が確認された。このときCu(II)/Cu(I)の酸化還元電位は0.82 V vs RHEとなり、これは従来のCu-N錯体と比較して200-500 mVほど高い電位である。このとき、Cuは高い酸化還元電位に起因するauto reductionによって、Cu(I)の状態に安定化されていた。Cu(I)は酸素結合サイトを有しない閉殻四面体構造を好むため、一般的に酸素還元能を有しないと考えられてきた。しかし、XAFS測定の結果から本研究で合成したS-CTFは強固なフレームワーク構造を有しており、それによって閉殻四面体構造をとることができなかつたため、酸素結合サイトが保持されていたことが明らかになっている。

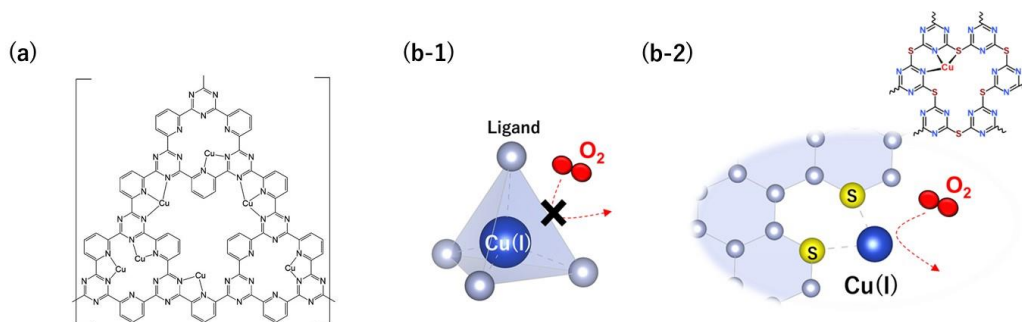


Figure 1 (a) Cu-CTF、(b-1)従来の Cu(I)錯体;閉殻四面体構造をとることから酸素配位サイトが存在しない (b-2) 強固なフレームワーク中に担持された Cu(I)サイトによる酸素還元反応と Cu-S-CTF の予想される構造

研究テーマ B「単一白金原子触媒による酸素耐性水素酸化反応」(論文 2,3)

近年、単一白金原子(Pt_1)を活性中心に有する触媒材料が特異な反応性や選択性を示すことから大きな注目を集めている。しかし、 Pt_1 は表面エネルギーが大きく容易に凝集してしまう。そこで、CTF の細孔内に高密度に存在する窒素に配位結合によって Pt_1 を安定的に担持することで、電気化学条件下でも安定に機能する Pt_1 触媒を構築しようと考えた。

この Pt_1 -CTF(Figure 2a,b)を燃料電池の燃料極の反応として重要な水素酸化反応に用いたところ、0V vs RHE から Pt_1 に由来する明らかな水素酸化電流が確認された。これは単原子白金で水素酸化反応が進行することを示した世界で初めての報告である。また、Figure 2c に示すように、 Pt_1 -CTF からなる燃料極を搭載した固体高分子型燃料電池は、燃料極での使用白金量が約 80%低減されたにもかかわらず、白金ナノ粒子が担持された従来の燃料極を搭載した固体高分子型燃料電池とほぼ同等の最高出力を示した。これは、白金を単原子化することで有効白金原子数が大幅に増加したことを示している。

さらにバルク白金では高効率に進行することが知られている酸素還元反応が Pt_1 -CTF 上では抑制され、酸素存在下でも水素酸化反応のみが選択的に進行することも見出した。 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が、 Pt_1 は単核構造を有しているため、この解離吸着を進行させることができないことに起因すると考えられる。この反応選択性は、固体高分子形燃料電池の起動時に酸素が燃料極に混入することで誘起される電極腐蝕を低減できるといった観点から重要である。

この Pt_1 -CTF 触媒は酸素還元以外にも硝酸還元やメタノール酸化反応などバルク白金が効率的に進行させる複数の反応に対して不活性であることを見出している。つまり、 Pt_1 触媒はあまりにも多くの反応に対して活性を持つ、つまり副反応を起こしやすいバルク白金触媒に選択性を与えることができ、系中に含まれる不純物に対する許容性を高めることにつながると期待される。

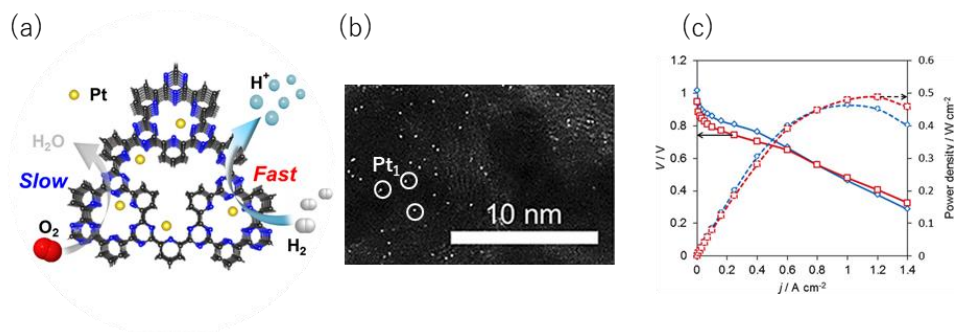


Figure 2 (a) Pt_1 -CTF における酸素耐性水素酸化反応、(b) Pt_1 -CTF の暗視野の透過電子顕微鏡像 (c) 燃料電池の電流-電位曲線。燃料極の触媒として市販の 20wt%の白金を担持したカーボン触媒(青)と 2.8wt%の白金を担持した共有結合性トリアジン構造体(赤)をそれぞれ用いた。

研究テーマ C「局部電池触媒による硝酸選択還元反応」(論文 4)

導電性基板内の電子移動を介して空間的に互いに離れた場所で進む酸化反応と還元反応が結合する系を局部電池といい、金属腐食を引き起こす原因として古くから知られている。この局部電池を任意の酸化・還元反応の組合せで形成できれば、これは物質変換のための触媒(局部電池触媒)として機能し得る。この局部電池メカニズムで進行する触媒は、酸化/還元サイトをそれぞれ個別に設計・合成できるため、従来の酸化還元触媒と比較して格段に構造の自由度があがると期待される。この局部電池触媒の実現のためには、適切な反応選択性を有する酸化および還元触媒を組み合わせることが重要である。そこで本研究では Pt₁-CTF をアノードに、Cu-CTF をカソードに用いた局部電池触媒(Figure 3a)を構築し、水素を還元剤に用いた硝酸選択還元反応を駆動させることを企図した。

局部電池触媒の合成に先立ち、Pt₁-CTF による水素酸化反応、および Cu-CTF による硝酸還元反応をそれぞれアノード、およびカソードとした二電極系において起電力が得られる、つまり局部電池触媒を構築した場合に反応が自発的に進行することを確認している。次に導電性炭素基板上に①Cu-CTF、②Pt-CTF、あるいは③Cu-CTF/Pt-CTF 複合体をそれぞれ担持し、これらを水素と硝酸イオンが共に溶存する過塩素酸水溶液中に静置した。Figure 3b には、このとき得られた硝酸還元反応の生成物を示す。Cu-CTF は触媒活性をほとんど示さなかったのに対し、Pt-CTF はわずかなアンモニアが生成した。一方、これらを組み合わせた Cu-CTF/Pt-CTF 複合体では、80 %以上の選択率での N₂O の触媒的生成が確認された。

以上の結果は、Figure3a に示す、局部電池が形成され、CTF 上の Cu および Pt がそれぞれ酸化および還元反応サイトとして機能したことを明確に示している。本研究は半反応(電極反応)での活性および選択性が既知である複数の半反応触媒を組み合わせることで、意図した局部電池反応を駆動させた初めての報告であり、今後、多くの有用反応への展開が期待される。

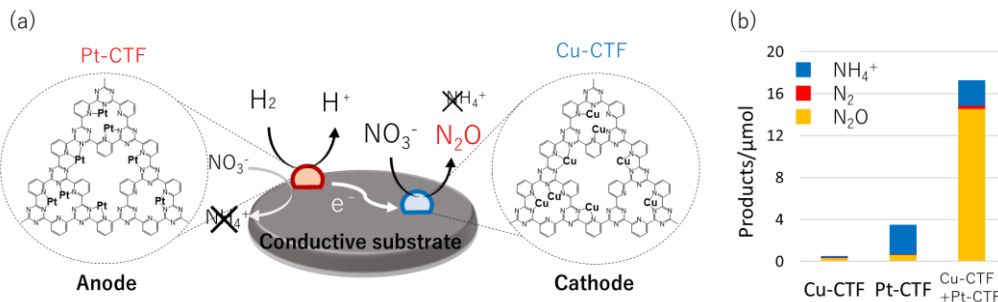


Figure3 (a) 局部電池触媒の概念図 (b) Cu-CTF, Pt-CTF および Cu-CTF+Pt-CTF 触媒における硝酸還元生成物(反応時間 : 48 h)

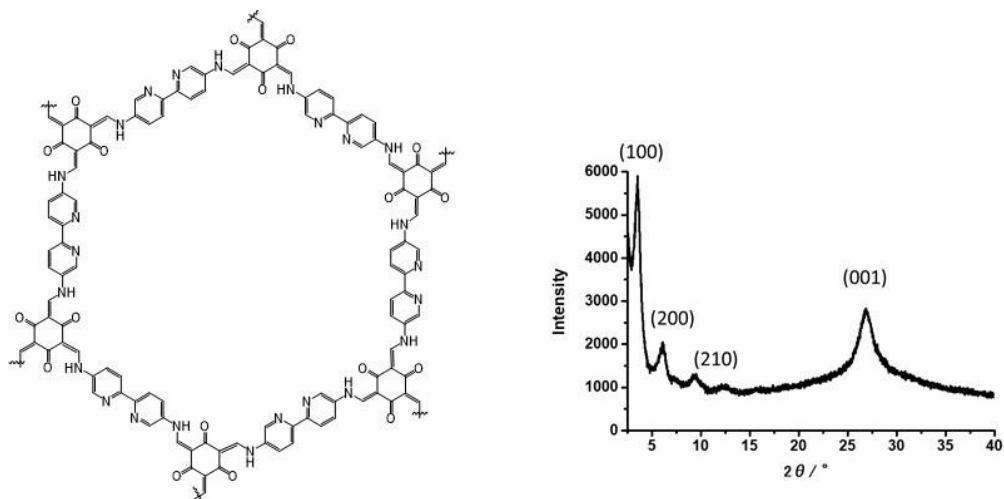


Figure 4 (左)bpy-COFの構造図 (右)bpy-COFのXRDパターン

3. 今後の展開

金属担持 COF 触媒の詳細な構造解析を進めるとともに、より積極的に空間空隙の環境制御を行うことで、さらなる高活性化および選択性を有する触媒材料へと展開していく。さらに、アルカンの部分酸化などの、エネルギー・環境問題の解決により資する反応への展開を考えている。

また、本さがけ研究で実証した局部電池メカニズムを用いた酸化還元触媒の構成要素は金属担持 COFに限ったものではない。これまでに蓄積されてきた様々な材料の半反応(電極)触媒としての活性や選択性を指標に、好適な材料を選定することで、経験や勘に頼りがちであった触媒合成を、より効率的に進めることが可能になる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本さがけ研究は、共有結合性有機構造体(COF)の有する細孔内空間空隙を反応場に用い、高活性や高い選択性そして耐久性を併せ持った触媒材料を創製することを目的に行った。単一白金原子による酸素耐性水素酸化反応や、配位不飽和な銅イオン中心による酸素還元反応の高活性化や選択硝酸還元反応など、学術および実用の両面から高い新規性と重要性を有する触媒の開発に成功したといえる。また、当初の研究計画での提案内容に沿う形で局部電池触媒という新たな反応メカニズムに基づく触媒材料を創製できたことは、意義深い成果であったと評価している。

一方で、採択当初からの課題であった、CTF 触媒の詳細な構造解析は未だ達成できているとは言い難い。今後、本さがけ研究中に構築したネットワークを活用して、本触媒材料のより詳細な解析を進めていきたいと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

トリアジン構造体(CTF)の合成と触媒反応への応用について、「局部電池触媒」という開発指針の有効性が実証されました。一方、多孔性共有結合性有機構造体(COF)に担持された金属の配位環境など、構造情報の集積については課題として残っています。今後、異なる領域の研究者との連携を通してCTFの構造を明確にし、その構造特長を最大限活かした機能開拓に繋げて欲しいと思います。

研究の進め方については、難しい課題を設定し、研究当初は難航しましたが、アイデアを整理し、領域内研究者や企業との研究ネットワークを活用して研究成果につなげることができました。既にCOFの有する空間を有効に利用する触媒としての道筋を明確にしており、学術的に一定のインパクトを与える成果も得られています。今後、社会・経済への波及のためには、よりインパクトの大きい触媒反応を提示し、コストや耐久性などの実用材料としての優位性を示すことで、応用に向けた開発の加速が期待されます。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Iwase, T. Yoshioka, S. Nakanishi, K. Hashimoto*, **K. Kamiya***, “Copper–modified covalent triazine frameworks as non–noble metal electrocatalysts for oxygen reduction” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 11068–11072.
2. R. Kamal^[†], **K. Kamiya^[†]**, K. Hashimoto*, S. Nakanishi*, “Oxygen–tolerant electrodes with Pt–loaded covalent triazine frameworks for the hydrogen oxidation reaction” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 13184–13188. ([†] Both authors equally contributed to this work.) (ACIE HOT paper, 大阪大学プレスリリース、日刊工業新聞掲載)
3. S. Yamaguchi, **K. Kamiya***, K. Hashimoto, S. Nakanishi*, “Ru atom–modified covalent triazine framework as a robust electrocatalyst for selective alcohol oxidation in aqueous electrolytes” *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 10437–10440.
4. **K. Kamiya**, T. Tatebe, S. Yamamura, K. Iwase, T. Harada, S. Nakanishi*
“Selective reduction of nitrate by a local cell catalyst composed of metal–doped covalent triazine frameworks” *ACS catal.*, **2018**, *8*, 2693–2698.
5. P. Su^[†], K. Iwase^[†], T. Harada, **K. Kamiya***, S. Nakanishi*
“Covalent triazine framework modified with coordinatively–unsaturated Co or Ni atoms for CO₂ electrochemical reduction” *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 3941–3947. ([†] Both authors equally contributed to this work.)

(2) 特許出願

研究期間累積件数:1 件

1.

発 明 者: 神谷和秀、中西周次、橋本和仁、岩瀬和至、釜井亮

発明の名称: 共有結合性有機構造体を含む導電性ハイブリッド材料

出 願 人: 国立大学法人東京大学、パナソニック株式会社

出 願 日: 2015/8/31

出 願 番 号: 2016–546317

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

受賞

1. 第 13 回 Honda–Fujishima Prize、2017 年 3 月

著作物、総説

2. 神谷和秀、中西周次 「金属担持共有結合性有機構造体が見せる多様な電極触媒能」Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem. “新材料への錯体化学の展開” Vol. 68, pp44 (2016)

プレスリリース

3. 「白金使用量を約 80%削減した燃料電池の電極を開発」2016 年 9 月、日刊工業新聞掲載

主要な学会発表: 招待講演(国際学会)

4. **K. Kamiya** 「Highly active and selective electrocatalysts based on covalent organic

frameworks modified with single metal atoms]2 nd SNU Solar Fuel Material Forum, Seoul, Korea, 2017 February.

5. **K. Kamiya**, S. Nakanishi, K. Hashimoto「Single Atom Modified Covalent Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts for Applications in Energy Conversion and Environmental Preservation」The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, Jeju, Korea, 2015 September.

さきがけ領域内共同研究: 東北大・西原准教授との共同研究

H. Nishihara*, T. Hirota, K. Matsuura, M. Ohwada, N. Hoshino, T. Akutagawa, T. Higuchi, H. Jinnai, Y. Koseki, H. Kasai, Y. Matsuo, J. Maruyama, Y. Hayasaka, H. Konaka, Y. Yamada, S. Yamaguchi, **K. Kamiya**, T. Kamimura, H. Nobukuni, F. Tani*, “Synthesis of ordered carbonaceous frameworks from organic crystals” *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 109.