

論文の内容の要旨

論文題目 **Development of highly reaction-selective electrocatalysts based on covalent organic frameworks modified with single platinum atoms**
(単一白金原子を担持した共有結合性有機構造体から成る
高反応選択的電極触媒の開発)

氏 名 釜 井 亮

1. 緒言

単一金属原子を活性中心とする不均一系触媒は、1) 低配位数、2) 離散的なエネルギー準位、3) 強い金属-担体間相互作用などの特徴に基づき、バルク金属とは異なる特異的な触媒作用を示す。こうした特異性は電気/化学エネルギー変換を支える電子移動触媒の観点からも魅力的であり、実際、単一金属原子電極触媒に関する研究が近年活発化している[1]。しかし、一般に、電極基材上に担持された単一金属原子は凝集しやすく、単一金属原子が高密度かつ安定に担持された電極触媒材料の開発が強く望まれている。規則的高分子多孔質材料の一種である共有結合性トリアジン構造体 (CTF) は、その細孔内に金属原子の配位部となりうる孤立電子対を有する窒素原子を高密度で含有することから、単一金属原子の高密度安定担持を実現する有力な候補材料である[2]。一方で、CTF の導電性は極めて低く、これまでその電極触媒としての報告例は皆無であった。

上記背景の下、本研究では、CTF の原料モノマーを導電性カーボンナノ粒子 (CP) 存在下で重合し、さらにその上へ白金を原子状に担持した CTF ベースの導電性材料 (Pt-CTF/CP, Fig. 1) を新規合成し、その単一原子電極触媒としての性能を明らかにすることを目的とした。より具体的には、単一原子性に期待される高い反応選択性の発現に焦点を当て、①メタノール存在下における選択的酸素還元反応、②酸素存在下における選択的水素酸化反応、および③選択的な窒素酸化物還元反応の実現を目指した。

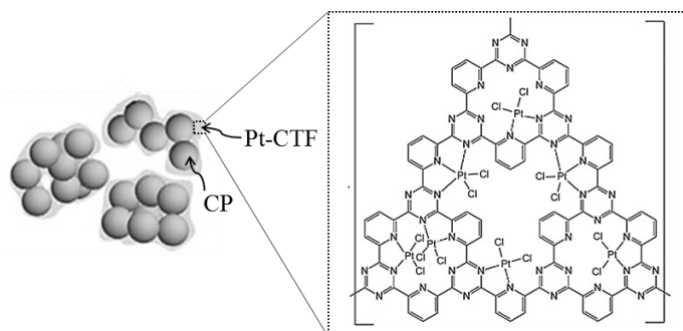


Fig. 1 | Schematic illustration of Pt-CTF/CP.

2. メタノール存在下における選択的酸素還元反応¹⁾

[背景] 直接メタノール型燃料電池 (DMFC) では、アノードのメタノールが電解質膜を少なからず透過して Pt カソード空気極に混入する、いわゆるクロスオーバー現象が生じる。これによるカソードでの酸素還元反応 (ORR) とメタノール酸化反応 (MOR) の混成電位の形成は電池特性低下の一つの主要因となることから、メタノール存在下でも選択的に ORR のみを進行させる高活性なカソード触媒の開発が望まれている[3]。本研究では、Pt 上の MOR が複数原子にまたがるブリッジ型共吸着によって進むことに着目し、メタノールおよび溶存酸素の共存条件下における Pt-CTF/CP の反応選択性を評価した。

[結果と考察] メタノール存在下での ORR 活性評価の結果を Fig. 2 に示す。Pt クラスタから成る市販の Pt/C 触媒では MOR と ORR の足し合わせの電流が観測されたのに対し (Fig. 2b, curve-2)、単一 Pt 原子から成る Pt-CTF/CP では ORR のみが選択的に進行した (Fig. 2a, curve-2)。また、Pt-CTF/CP は MOR に不活性であることも確認され、Pt-CTF/CP はメタノール耐性選択的酸素還元触媒として機能することが明らかになった。

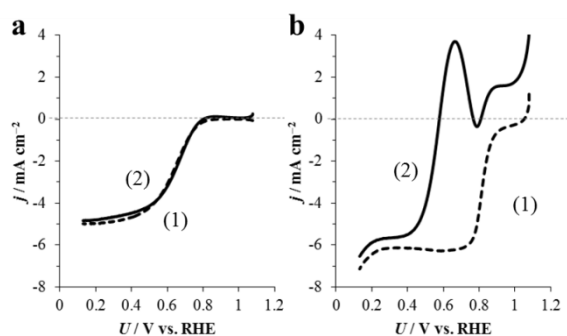


Fig. 2 | j vs. U curves for ORR without (curve 1) and with 1 M MeOH (curve 2) in 0.5 M H_2SO_4 : (a) Pt-CTF/CP, (b) Pt/C.

3. 酸素存在下における選択的水素酸化反応²⁾

[背景] 固体高分子形燃料電池 (PEFC) の実用環境における停止時には、アノード燃料室に不可避免的に空気中から酸素が混入する。そのため、再起動時に Pt アノード上で水素酸化反応 (HOR) に加えて一時的に ORR が進行し、これに起因してカソード担体であるカーボンの酸化腐食が引き起こされる[4]。これは頻繁な起動/停止を繰り返す自動車用途において特に深刻な問題であり、酸素混入下でも選択的に HOR のみを進行させるアノード触媒の開発が望まれている。本研究では、Pt-CTF/CP の PEFC アノード触媒としての応用を見据え、その HOR および ORR に対する反応選択性を調べた。

[結果と考察] Pt-CTF/CP は、1/5 以下の Pt 担持総量で Pt/C と同等の高い HOR 活性 (Fig. 3a) および PEFC 出力特性を示した。一方、同等の Pt 担持量比で ORR 活性を評価したところ、実用上重要な 0.6 V より正の電位での反応電流は Pt/C 比で 1/4 以下であった (Fig. 3b)。この結果は、Pt-CTF/CP が酸素混入条件下において HOR 選択的な触媒として機能することを示している。

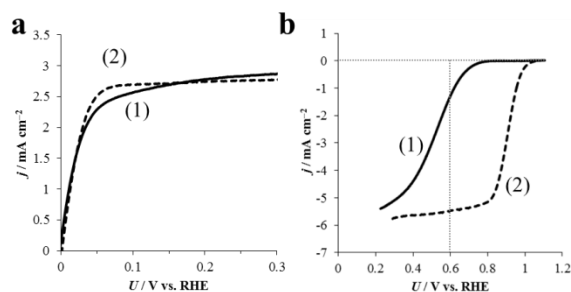


Fig. 3 | j vs. U curves of Pt-CTF/CP (curve 1) and Pt/C (curve 2) in 0.1 M $HClO_4$: (a) HOR, (b) ORR.

4. 選択的な窒素酸化物還元反応³⁾

[背景] 窒素酸化物還元反応は多様な中間体を経由する複雑な反応系である。その中でも硝酸 (NO_3^-)、および亜硝酸 (NO_2^-) 由来 NO の Pt 上での電気化学的還元反応に関しては、これまでに反応機構の解明が精力的に試みられており、それぞれ吸着水素 (upd-H) と水素イオン (H^+) が深く関与する反応機構が提唱されている[5,6]。本研究では、Pt-CTF/CP においては複数 Pt 原子で形成される吸着サイトを要する upd-H が生成し得ないことに着目し、Pt-CTF/CP の NO_3^- および NO 還元反応に対する選択性を評価した。

[結果と考察] Pt-CTF/CP が upd-H の生成を導かないことを実際に電気化学的に確認した後に、窒素化合物に対する触媒活性を評価した。その結果、Pt/C は NO_3^- および NO の両還元反応に対して活性を示したのに対し、Pt-CTF/CP においては、 NO_3^- 還元反応が進まず、NO 還元反応に対してのみ活性を示すことが確認された (Fig. 4)。

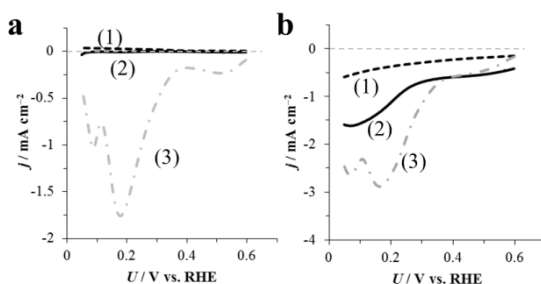


Fig. 4 | j vs. U curves of CTF/CP (curve 1), Pt-CTF/CP (curve 2) and Pt/C (curve 3): (a) 0.1 M HClO_4 + 0.1 M NaNO_3 , (b) 0.1 M HClO_4 + 0.5 mM NaNO_2 .

5. 総括および今後の展望

以上、共有結合性有機構造体を用いた単一白金原子を活性中心とする新奇な材料を合成し、その高反応選択的な電極触媒活性を明らかにした。本研究を通して開発した触媒材料は、担持する金属の種類とその担体の分子構造 (配位環境) への選択・合成の自由度が高く、今後、目的に合致した材料設計により多様な電気化学反応系への応用展開が期待される。

6. 発表状況

- (1) K. Kamiya, **R. Kamai**, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *Nat. Commun.* **2014**, 5: 5040.
 - (2) **R. Kamai**, K. Kamiya, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in revision.
 - (3) **R. Kamai**, S. Nakanishi, K. Hashimoto, K. Kamiya, *J. Electroanal. Chem.* submitted.
- [参考論文]
- (4) G. Tei, **R. Kamai**, H. Gyoten, T. Hayashi, M. Aizawa, *ECS Trans.* **2014**, 61, 31-37.
 - (5) G. Tei, **R. Kamai**, A. Sakai, S. Yotsuhashi, T. Hayashi, M. Aizawa, *ChemElectroChem*, submitted.

7. 参考文献

- [1] 例えば Yang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 1 (2015).
- [2] R. Palkovits et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6909.
- [3] K. Scott et al., *J. Power Sources* **1999**, 83, 204.
- [4] B. Genorio et al., *Nat. Mater.* **2010**, 9, 998.
- [5] M. Duca et al., *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 9726.
- [6] G.E. Dima et al., *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 554, 15.