

論文の内容の要旨

論文題目 **Functionalization of metal-oxide and sulfide minerals toward efficient multi-electron transfer catalysis with abundant elements**
(普遍元素からなる多電子移動触媒に向けた金属酸化・硫化鉱物の機能化)

氏 名 山口 晃

1. 緒言

一電子逐次移動反応と比較して熱力学的に有利に進行する多電子移動反応を誘起可能な触媒の開発はエネルギー変換系構築において中核を担っている。それらの多くは貴金属に頼っており、元素戦略の観点から自然界に豊富な第一周期遷移金属を用い、かつ穏和な条件下で駆動可能な多電子移動触媒の開発が求められている。そのアプローチの一つとして、自然界において上記の条件を満たす多電子移動触媒である酵素から着想を得て、その活性中心の構造を模倣した金属錯体の合成等の研究が進められている。しかしながら、真に有用な触媒開発に向けては、構造模倣だけでなく、酵素が有している機能を理解し、人工材料へと付与することが求められている。

このような背景を基に、本研究では自然界に普遍的に存在し、かつ現在の酵素の活性中心の原型であると考えられている金属酸化・硫化鉱物から多電子移動触媒としての機能を引き出すことを目的とした。特に、自然界での二大エネルギー変換系である光合成と深海熱水環境における化学独立栄養過程においてそれぞれの中核を担うマンガン酸化物と鉄硫化物に着目した。その上で、これらの鉱物が機能を発現する上で重要なプロトン移動や中間体制御機構の理解ならびにそれを基にした触媒や反応場の設計を軸に研究を進めてきた。その結果、CO₂還元触媒開発に向けた初期海底類似環境における鉄硫化物のCO₂還元触媒特性の検討および機能化、中性pHで駆動するマンガン酸化物系酸素発生触媒の開発、さらにはこれら鉱物触媒の反応場として機能し得る電子-プロトン伝導性膜の開発に成功した。

2. 初期海底類似環境における金属硫化物のCO₂還元能の向上¹⁾

鉄硫化物であるgreigite (Fe₃S₄)は、その結晶構造の類似性から、CO₂/CO変換を可逆的に触媒する酵素(COデヒドロゲナーゼ)と同様にCO₂還元を行うことで、深海底の熱水噴出孔において初期生命発生に寄与したと考えられている¹⁾。本研究では、金属硫化物を用いたCO₂還元触媒開発に向け、水溶液系における鉄硫化物の電気化学的なCO₂還元能の検討ならびに深海底の環境に着目した鉱物の機能化を試みた。

[実験] FeSO₄とL-システインを200度において24時間水熱反応させることで、greigite (Fe₃S₄)の合成を行った。この試料をカーボンペーパー上に塗布したものを作用極とし、ガス拡散電極系を用いて760 TorrのCO₂存在下において電気化学的CO₂還元を行った。電解質としては0.1 Mのリン酸緩衝溶液(pH 5.5)を用いた。

[結果と考察]CO₂ の存在下において電位保持を行った結果、greigiteは水溶液中でのCO₂還元能が低く、投入した電気エネルギーの大部分が水素発生に消費されることが判明した(Fig.1)。ここで、本研究では海水中に存在するNi²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺に着目した。合成時にこれらのイオンを添加したサンプルにおいて電位保持を行った際に、Fe/Ni = 1の条件で合成を行ったサンプルにおいて最も高いCO₂還元に対する効率が得られた(Fig.2 (a))。また、窒素含有分子(TEA; Triethylamine)およびポリマー(PAH; polyallylamine hydrochloride)により触媒表面を修飾することで、CO₂還元活性の向上を達成した(Fig.3)。上記のNi²⁺イオンおよび窒素含有分子は、CO₂還元の間体の構造やエネルギー状態を変化させることで、活性の向上に寄与していると考えられる。以上は、鉱物が触媒活性を発現するにあたり、その構造だけでなく、配位状態や共存イオンといった周辺環境が重要な役割を担っていることを支持する結果である。

3. 協奏的プロトン-電子移動の誘起によるマンガン系酸素発生触媒の活性向上^{2),3)}

2.での成果は、鉄硫化鉱物の機能化においては周辺環境の変化による中間体の制御が重要であることを支持するものである。これを踏まえ、本研究では金属硫化物と同様に自然界のエネルギー変換を担う光合成、その酸素発生中心であるMn₄クラスターの原型である²酸化マンガン鉱物においても同様の戦略で酸素発生触媒能の向上が可能であると予測した。そこで *in-situ* で紫外可視分光吸収のpH依存性を測定することで反応活性種の同定を行い、また中性pHにおいてプロトン移動誘起が可能な塩基の導入により律速段階中のマンガン酸化物の周辺環境を変化させることで、活性の向上を図った。

[実験] KMnO₄ と MnCl₂ を酢酸水溶液中 60 度で反応させることでα-MnO₂の粉末を得た。この粉末の分散溶液を 200 度に熱した FTO 上に散布することで得た電極を作用極とし、三極式一室型電気化学セルを用いて電気化学的酸素発生能の検討を行った。分光測定は拡散透過型吸収分光を用いて *in-situ* で行った。また、電解質にピリジンおよびその誘導体を加えることで、これら塩基の酸素発生能への効果を検討した。

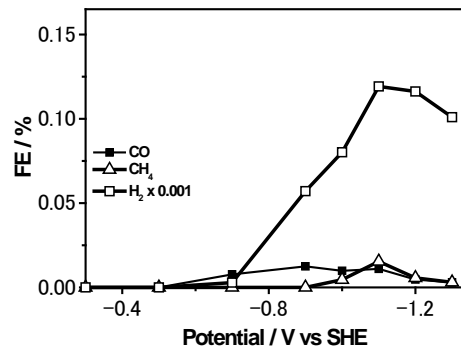


Fig.1 760 Torr CO₂ 存在下において greigite を用いて30分間定電位保持を行った際の還元生成物の電流効率

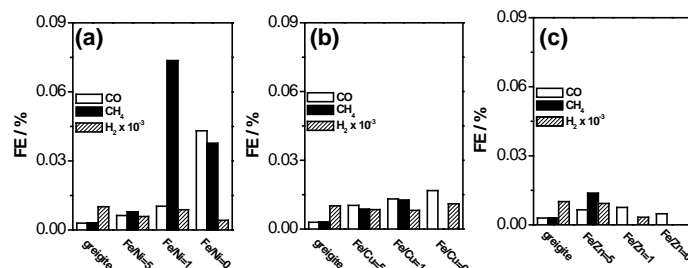


Fig. 2 (a)Ni²⁺, (b)Cu²⁺, (c)Zn²⁺を添加したサンプルにおけるCO、CH₄、H₂生成の電流効率 (-1.3 V vs SHE で30分間保持)

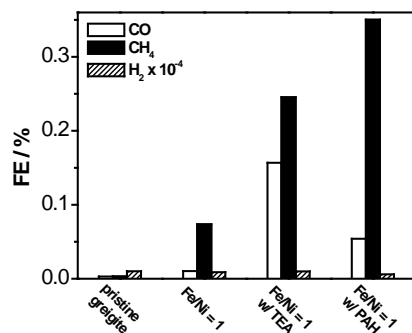
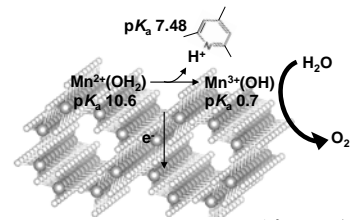


Fig.3 greigite ならびに Ni²⁺および窒素含有化合物で修飾を行った鉄硫化物のCO、CH₄、H₂生成の電流効率 (-1.3 V vs SHE で30分保持後)

【結果と考察】 MnO_2 上での電気化学的酸素発生反応は、塩基性 pH では高活性を示すが、中性 pH では活性が大きく低下する。当研究室での過去の検討において、中性 pH では不均化により生じた Mn^{2+} を、中間体として振る舞う Mn^{3+} へと再酸化する過程が律速段階であることを支持する結果が得られている³。in-situ 分光吸収測定において、塩基性 pH では Mn^{3+} の d-d 遷移の極大吸収が 470 nm に現れるのに対して、中性 pH では 510 nm に観測された。これは Mn^{3+} に配位している水のプロトン化状態の差異を反映しており、これらの領域で反応機構が異なることを示している。特に、中性 pH での律速段階はプロトンと電子が個別に移動する過程であり、触媒サイクル中でプロトンと電子が共役して移動する光合成酸素発生酵素とは異なっている。ここに、libido 則⁴に則り、 $\text{Mn}^{2+}(\text{OH}_2)$ と $\text{Mn}^{3+}(\text{OH})$ の間に $\text{p}K_a$ を有する塩基を導入することで、協奏的プロトン-電子移動の誘起を図った(Scheme 1)。ピリジン($\text{p}K_a = 5.25$)およびその誘導体を添加することで、中性 pH における MnO_2 電極上での酸素発生能の向上を達成した(Fig.4)。中性 pH での立ち上がり電位が塩基非存在下では pH 非依存であったのに対し、塩基添加に伴い pH 依存性を示したこと、また電解質を重水に置換した際に、塩基存在下においてより大きな速度論的同位体効果がみられたことは、塩基存在下でのプロトン移動の律速段階への関与を示している。以上は、酵素が有する機能を理解し、それを金属材料へと付与することが、触媒開発において重要な設計指針であることを示す結果である。



Scheme 1 $\alpha\text{-MnO}_2$ 電極上酸素発生時における塩基添加による協奏的プロトン-電子移動の誘起

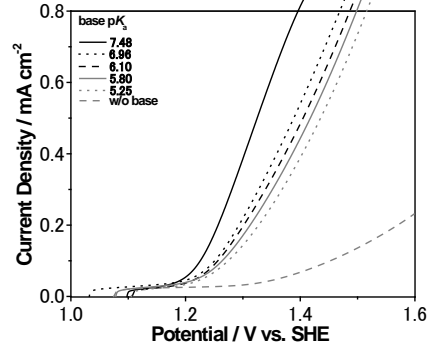


Fig.4 ピリジン誘導体添加時における MnO_2 電極の電流-電位曲線 (pH = 7.5)。数値は塩基の $\text{p}K_a$

の誘導体を添加することで、中性 pH における MnO_2 電極上での酸素発生能の向上を達成した(Fig.4)。中性 pH での立ち上がり電位が塩基非存在下では pH 非依存であったのに対し、塩基添加に伴い pH 依存性を示したこと、また電解質を重水に置換した際に、塩基存在下においてより大きな速度論的同位体効果がみられたことは、塩基存在下でのプロトン移動の律速段階への関与を示している。以上は、酵素が有する機能を理解し、それを金属材料へと付与することが、触媒開発において重要な設計指針であることを示す結果である。

4. ポリオキシメタレートを用いた電子-プロトン伝導性膜の開発⁴⁾

2., 3.より、金属材料の触媒サイトとしての機能化に向けては、酵素が有する機能を理解し、また金属材料の周辺環境も考慮した材料設計が重要であることが示された。本研究では酵素の有する機能という観点からさらに拡張し、周辺のたんぱく質が有する機能、すなわち基質や電子、プロトン輸送、機能サイトの適切な配置を達成する反応場としての機能に着目した。本研究ではそのような反応場構築に向け、ポリオキシメタレート(POM)を用いた電子-プロトン伝導性膜の開発を試みた。POMはプロトン・電子伝導性を示し、またポリマーとの複合材料は反応場構築において高い可能性を有している。反応場としての利用可能性に向けた知見を得るため、作成した膜上に光電荷移動錯体を構築し、さらに活性サイトである MnO_2 触媒を担持し、光電気化学測定を行った。

【実験】 POM($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)とポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリルアミド(PAM)の混合水溶液をガラス上に塗布し、グルタルアルデヒドで架橋することで膜を作成した。この膜と 0.16 M の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ および CoCl_2 を 80 度で反応させることで光機能化を行い、分光特性を拡散反射型吸収分光法により測定した。 MnO_2 の担持は KMnO_4 と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ から合成した MnO_2 コロイド溶液を ITO 上に作成した膜表面に散布することで行った。光電気化学

測定は 300 W Xe 光源を用い、450 nm 以上の可視光照射下、pH = 10 で行った。

[結果と考察]当研究室の過去の検討において POM と Ce^{3+} との反応による光電荷移動錯体系の構築を見出しており、⁵ これは電子移動の一方向制御や機能サイトの適切な配置に関する知見を得る上で適した系である。作成した膜と Ce^{3+} を反応させることで、可視光域に新たな吸収が観測され(Fig.5 (1))、光電荷移動錯体の構築に成功した。また、 Ce^{3+} より正の酸化還元電位を有する Co^{2+} との反応においても光機能化を達成した。さらに、 MnO_2 担持サンプルにおける光電気化学測定では、W、Co、Mn の三元素が複合した材料において初めて光電流が観測された(Fig.6 (1))。これは、光吸収、電子移動、触媒それぞれのサイトが適切に配置されることではじめて触媒系が駆動することを示しており、また本研究で作成した電子・プロトン伝導性膜の反応場としての有用性を支持する結果である。

5. 総括

本研究では元素戦略という観点から金属酸化物や金属硫化物といった鉱物の多電子移動触媒としての機能化にあたり、これらの鉱物のエネルギー変換場における触媒特性ならびに現存の酵素が有する機能との差異を理解することで、新たな材料設計指針を得た。この指針に基づき、鉄硫化物ならびにマンガン酸化物を用いた CO_2 還元、酸素発生触媒の活性の向上を達成し、またこれら鉱物触媒の反応場として機能し得る系の構築に成功した。この成果は、酵素の有する特徴を機能レベルで理解し、それを材料設計へと活かすことが重要なアプローチの一つであることを示すものであり、様々な多電子移動反応系へと適用可能であると期待できる。さらには、触媒開発だけでなく、深海底における初期生命発生や熱力学的に不安定であるにも関わらず自然界に豊富に存在する Mn^{3+} に関する知見など、地球科学・生物学・地質学的な分野においても新たな知見を提供する可能性を示すものである。

6. 発表状況

- 1) **A. Yamaguchi**, M. Yamamoto, K. Takai, T. Ishii, K. Hashimoto, R. Nakamura *Electrochim. Acta* **2014**, *141*, 311.
- 2) T. Takashima, **A. Yamaguchi**, K. Hashimoto, H. Irie, R. Nakamura *Electrochemistry* **2014**, *82*, 325.
- 3) **A. Yamaguchi**, R. Inuzuka, T. Takashima, T. Hayashi, K. Hashimoto, R. Nakamura *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4256.
- 4) **A. Yamaguchi**, T. Takashima, K. Hashimoto, R. Nakamura in preparation.

7. 参考文献

1. M. J. Russell *Acta Biotheor.* **2007**, *55*, 133.
2. K. Sauer et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 8631.
3. T. Takashima et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1519.
4. W. P. Jencks *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4731.
5. T. Takashima et al. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17247.

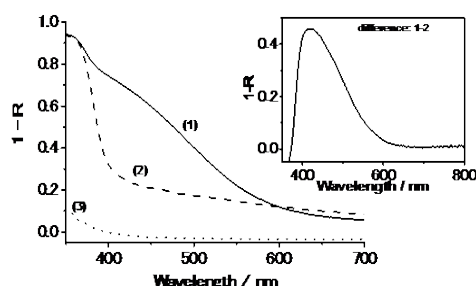


Fig.5 紫外可視拡散反射スペクトル (1)POM/PVA/PAM/Ce (2)POM/PVA/PAM, (3)PVA/PAM/Ce (挿入図) 差分スペクトル(1)-(2)

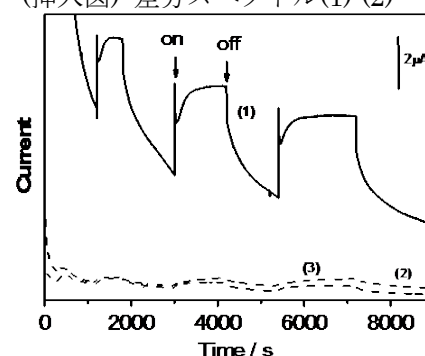


Fig.6 可視光($\lambda > 450 \text{ nm}$)照射下での電流-時間曲線(+1.1 V vs SHE) (1)POM/PVA/PAM/Co/MnO₂ (2)POM/PVA/PAM/Co, (3)POM/PVA/PAM/MnO₂