

平成21年6月22日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750131
 研究課題名（和文） 環境関連電気化学デバイスのための錯体系電極酸化触媒の開発
 研究課題名（英文） Development of anode catalyst using Rh complexes for electrochemical devices used in the environmental technology.

研究代表者
 山崎 真一（YAMAZAKI SHIN-ICHI）
 独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・研究員
 研究者番号：80371087

研究成果の概要：シュウ酸を電気化学的に酸化できる新たな錯体系電極触媒を見いだした。この触媒は従来の触媒よりも活性が高く、この高い活性を利用して、シュウ酸酸化触媒からなるシュウ酸センサを作成した。このセンサは簡便な構造をしており低濃度（ $<10 \mu\text{M}$ ）のシュウ酸も測定することが出来る。このセンサは医療・食品・環境分野への応用が考えられる。また、糖類を高活性に酸化できる錯体系電極触媒を見いだした。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 2,100,000 | 0 | 2,100,000 |
| 2008年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 総計 | 3,400,000 | 390,000 | 3,790,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：電極触媒・錯体化学・C-C結合・シュウ酸・糖類

1. 研究開始当初の背景

電気化学的酸化プロセスはクリーンな酸化プロセスであり、環境・エネルギー分野において大きな関心を集めている。このプロセスは有害物質のセンシング及び除去・電解合成・燃料電池などへの利用が精力的に研究されている。このプロセスの実現のためには有機物の完全電極酸化に対する高効率な電極触媒の開発が重要である。このような有機物の電極酸化に対しては、白金系触媒が高い活性を有することが知られている。しかしながら、白金系触媒はC-C結合やカルボニル($>C=O$)結合の酸化に大きな過電圧を要することが欠点である。これらの反応がボトルネックとなり、有機物の完全電極酸化は白金触

媒では大きな過電圧を要することが多い。このことはセンサにおける選択性・感度の低下、燃料電池においては過電圧の上昇、電気化学的有害物質除去器では投入電力の上昇といった結果を招く。

そこで、本研究では、白金系触媒とは異なった設計概念で、低い過電圧でC-C結合やカルボニル結合を酸化できる電極触媒を開発することを目指した。本研究では、ロジウムの大環状錯体の電極触媒に着目した。既に、ロジウムポルフィリンによる低分子の活性化機構については多くの研究がなされ知見が集積されている。しかし、上記のような電極触媒反応に関する研究はあまり検討がなされていない。特に反応過電圧という観点では相対的に注目されて来なかった感がある。本

研究ではこれまでわかっているポルフィリンによる低分子の活性化機構を参考にしつつ、電気分析化学的視点から反応過電圧の低い錯体系電極触媒の開発を目指した。

本研究では、C-C 結合切断のモデル反応としてシュウ酸の電気化学的酸化を、カルボニル結合酸化の一例として糖類の電気化学的酸化反応を対象とした。シュウ酸の電気化学的酸化反応は、環境・医療・食品分野で重要なシュウ酸センシングに応用可能であり、また、C2 化合物を利用した燃料電池のエネルギー密度を上昇させるのに重要な反応でもある。さらに、電気化学的廃水処理においてはシュウ酸が分解されずに残ることも報告されており、有機物の完全電気分解にとっても重要な反応と考えられる。一方で、糖類の電気化学的酸化反応も糖類の定量や糖類を利用した燃料電池の開発にとって重要な反応である。白金触媒や金電極はシュウ酸や糖類の電気化学的酸化に活性を示すが、過電圧等の点で未だ活性が十分ではない。本研究では、ポルフィリンによる低分子活性化機構に基づいた探索を行い、錯体系の低過電圧シュウ酸酸化電極触媒と糖類酸化電極触媒の開発を目指した。

2. 研究の目的

- (1) シュウ酸を可逆水素電極(RHE)基準 0.6 V 以下で酸化可能で、かつ最大電流密度が 10 mAcm^{-2} 以上である錯体系電極触媒を見出すこと。
- (2) 錯体系シュウ酸酸化電極触媒 ((1)で開発)を用いて検出下限が $10 \text{ }\mu\text{M}$ 以下のシュウ酸センサを作成すること。
- (3) 糖類をRHE基準 0.5 V以下で酸化可能で、かつ最大電流密度が 10 mAcm^{-2} 以上である錯体系電極触媒を見出すこと。

3. 研究の方法

実験で使用したロジウムフタロシアニン錯体は塩化ロジウムとオルトシアノベンゾ

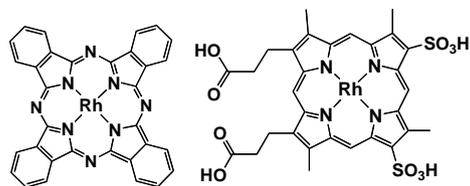


図1. ロジウムフタロシアニンとロジウムジューテロポルフィリンジスルホン酸の化学構造

イミドから合成した。ロジウムポルフィリン錯体は、ロジウム塩と対応する配位子を加熱還流することにより得た。錯体の合成及び純度はESIもしくはFABマスペクトロスコピーおよび元素分析により確認した。

これらのロジウム錯体をカーボンブラック担体に担持することにより電極触媒を作成した。カーボンブラック担体は高い比表面積を有し、優れた導電性を示す。カーボンブラック担体に分散担持することで導電性が高まり、また、ロジウム原子を有効に活用することが出来る。この電極触媒をグラッセカーボン電極上に修飾し、電極触媒活性の評価を行った。シュウ酸酸化活性は酸性溶液 ($0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) 中で測定した。糖類酸化活性はアルカリ溶液 (1 M NaOH) 中で測定した。参照電極は銀-塩化銀-飽和KCl電極を用いたが、電位軸はすべて可逆水素電極に換算して記述する。

4. 研究成果

(1) ロジウムフタロシアニン系シュウ酸酸化電極触媒

図2にロジウムフタロシアニン担持カーボンのシュウ酸酸化活性を評価したサイクリックボルタモグラムを示す。シュウ酸を加えた後、0.55 V付近から酸化電流が流れ始めることがわかる。0.75 Vでの電流密度は 10 mAcm^{-2} を超えることがわかった。この反応過電圧は白金系触媒よりも非常に低いことが特徴的である。白金系触媒やコバルトフタロシアニンの場合は0.9 V以上の電圧を要することが多く、このような高い過電圧領域ではシュウ酸以外の化合物も酸化されてしまうのでセンサとしての選択性は低下する。ま

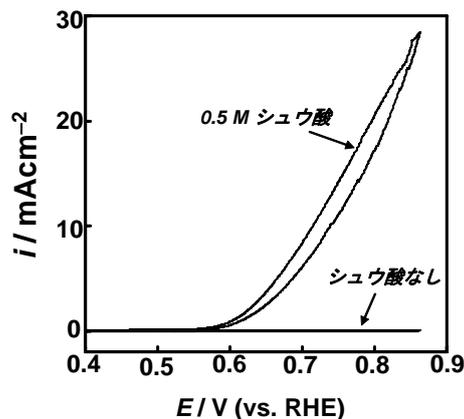


図2. ロジウムフタロシアニンによるシュウ酸の電気化学的酸化
掃引速度: 10 mV s^{-1} 、電解液: $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
アルゴン雰囲気下

た、このような高い過電圧はC2化合物を利用した燃料電池にとって非常に不利である。これに対し、この錯体触媒は低い反応過電圧でシュウ酸を酸化できるのでこれらの用途にとって望ましい。また、 10 mAcm^{-2} を超える高い電流密度はセンサや燃料電池への応用を考えていく上で期待を持たせるものである。

この触媒はシュウ酸以外のC2化合物に対してほとんど活性を示さず、酸性領域中では、この触媒はシュウ酸に対して高い選択性を有することがわかった。カルボン酸を持たない化合物(エチレングリコールなど)、あるいは、カルボン酸がエステル化されている化合物(シュウ酸ジメチル)などに対して活性がないことから、シュウ酸のカルボン酸のロジウム中心への配位が触媒サイクルに含まれていることが強く示唆される。また、ロジウム中心へと配位するアニオンによって活性が競合的に阻害されることもわかった。このアニオンによる阻害もシュウ酸のカルボン酸がロジウム中心に配位して反応が始まることを示唆している。まず、シュウ酸のカルボキシル基がロジウムに配位し、それから電子移動を伴うC-C結合の切断が起こるものと考えられる。

コバルトフタロシアニンによるシュウ酸酸化において、コバルト(III)が活性種と考えられている。コバルトフタロシアニン中のコバルトは通常二価なので、コバルト(III)を生成させるために電圧をかけなくてはならない。これに対し、ロジウムフタロシアニンの場合、合成された錯体は3価のロジウムを含んでいることが元素分析やマスマススペクトロスコーピーからわかる。従って、ロジウム(III)の生成に過電圧を要することがなく、このため、コバルトフタロシアニンよりも低い過電

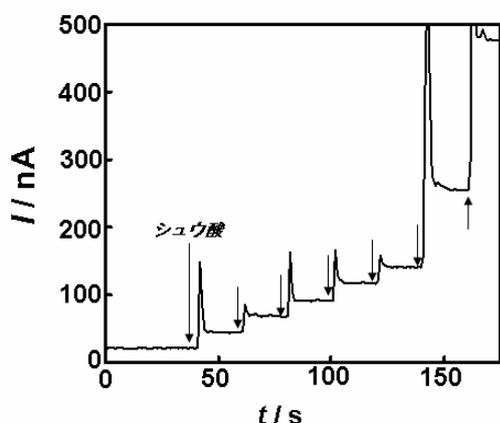


図3. ロジウムフタロシアニンを利用したシュウ酸センサによるシュウ酸の定量
設定電位: 0.75 V、電極回転数: 3600 rpm、
電解液: 0.1 M H_2SO_4 、窒素雰囲気下

圧でシュウ酸を電極酸化できるものと考えられる。

(2)シュウ酸センサ

ロジウムフタロシアニン触媒修飾電極にRHE基準0.75 Vの電圧を付加し、定電位アンペロメトリーを行った。結果を図3に示す。シュウ酸を逐次 $10 \mu\text{M}$ ずつ加えていくと(図中矢印)、明瞭な酸化電流の上昇が観測された(140秒後には $50 \mu\text{M}$ 、160秒後には $100 \mu\text{M}$)。酸化電流の上昇はシュウ酸濃度に比例しており、この電極がシュウ酸センサとして使用できることがわかった。このセンサは高感度で、非常に低い濃度($<10 \mu\text{M}$)のシュウ酸も良好なS/N比で検出できた。また、応答時間も10秒以内であった。この電極触媒を用いたセンサはシュウ酸に対する選択性が高いことが特長である。白金触媒はシュウ酸以外の多くの低分子有機化合物を酸化するのに対し、この錯体触媒は酸性溶液中ではシュウ酸以外の低分子有機物をほとんど酸化しない。また、この錯体触媒を用いたセンサは他のシュウ酸センサに比べて低過電圧で作動するので、妨害物質の酸化電流を抑制することが可能である。

さらにこのセンサは酸素を含む溶液中でもシュウ酸を検出できることがわかった。酸素の定量妨害のために検出感度は約半分に低下するが、 $10 \mu\text{M}$ 程度のシュウ酸であれば良好なS/N比で検出することが出来た。この感度の低下はロジウムフタロシアニンの酸素還元活性によるものであり、酸素還元反応が起こりにくい0.85 Vに設定電圧を変更すると感度は上昇した。不活性ガスによる溶液のバージをしなくてもこのセンサが使える可能性が示された。

このようにシュウ酸の酸化反応は、C-C結合の電気化学的切断という基礎的な意味のみならず、シュウ酸のモニタリングという環境・医療方面への応用も考えられる。このことを鑑み、まず、これらの結果を特許出願した。この結果は錯体を用いた新しい触媒反応がセンサという電気化学デバイスにつながったという点からも興味深いと考えている。

(3)ロジウムポルフィリン系糖類酸化電極触媒

ロジウムポルフィリン・フタロシアニンは酸性溶液中ではシュウ酸以外の低分子有機化合物にはほとんど反応しないが、アルカリ溶液中では他の低分子有機化合物を電極酸化できる可能性がある。本研究では、アルカリ溶液中におけるロジウムポルフィリンによる糖類の電気化学的酸化反応について検討した。糖類の電極酸化においてはカルボニ

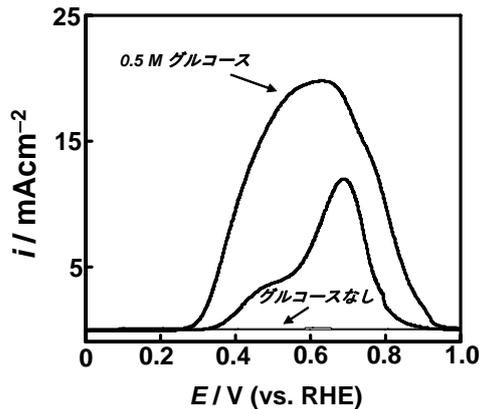


図4. ロジウムジューテロポルフィリンスルホン酸によるグルコース酸化反応
掃引速度：10 mV s⁻¹、電解液：1 M NaOH、窒素雰囲気下

ル結合が酸化されると考えられる。白金系触媒ではカルボニル結合の酸化が困難であることが多く、本研究では、錯体によるカルボニル結合の高効率酸化反応を探索した。

図4にロジウムジューテロポルフィリンジスルホン酸 (Rh(DPDS)) 担持カーボンのグルコース酸化活性を評価したサイクリックボルタモグラムを示す。グルコースを加えると0.3 V付近から酸化電流が流れ始めることがわかる。0.5 Vでの電流値は10 mA cm⁻²を超えた。アルカリ条件下での糖類の酸化反応に関しては様々な触媒が検討されてきているが、錯体を利用した電極触媒でこのように低過電圧で高速に糖類を酸化できる触媒は知られていない。この活性はロジウムポルフィリン錯体の配位子の構造に依存し、ロジウムジューテロポルフィリン系の錯体が高い活性を示した。この錯体は白金触媒や金電極よりも糖類の酸化活性が高いことがわかった。反応終了後の生成物を分析すると、消費されたグルコースの76%に相当するグルコン酸が検出された。グルコースのアルデヒド結合が酸化されグルコン酸を生じる経路が主要な反応経路であることがわかった。ロジウムポルフィリン錯体は糖類のアルデヒド結合の酸化に高い活性を持っていることがわかった。この錯体触媒は他のアルドースに対しても高い活性を示したが、ケトースに対してはほとんど活性を示さなかった。このことからこの錯体触媒は糖類のカルボニル結合の中でもアルデヒド結合に対して高い活性を有することがわかった。

糖類を燃料とする燃料電池に関しては多くの研究がなされているが、この錯体系電極触媒は過電圧・電流密度を総合的に考えると従来の触媒より高性能である。糖類の酸化反応も糖類の検出や糖類を利用した燃料電池

において重要な反応なので、この触媒に関してもまず特許出願を行った。

(4)まとめ

- ①C-C結合(シュウ酸)やカルボニル結合(アルドース)の電気化学的酸化に対して活性の高い錯体系電極触媒を見いだした。
- ②これらの錯体触媒は白金触媒よりも活性が高いことがわかった。
- ③これらの電極触媒反応は様々な環境関連電気化学デバイスにとって重要な反応である。本研究では、その一例としてこの触媒反応を利用したシュウ酸センサを開発した。

5. 主な発表論文等

[産業財産権]
○出願状況(計2件)

「シュウ酸類の電気化学的酸化反応用触媒」
発明者：山崎眞一、安田和明、藤原直子
権利者：産業技術総合研究所
産業財産権の種類・番号：特願 2007-299954
出願年月日：2007/11/20
国内・国外の別：国内

「糖類の電気化学的酸化用触媒」
発明者：山崎眞一、藤原直子、安田和明
権利者：産業技術総合研究所
産業財産権の種類・番号：特願 2008-164227
出願年月日：2008/6/24
国内・国外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

山崎 眞一 (YAMAZAKI SHIN-ICHI)
独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・研究員
研究者番号：80371087

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし