

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15527

研究課題名(和文)電子伝導性配位構造体を基盤とした電極触媒による微視的エネルギー変換機構の解明

研究課題名(英文)Electrically Conductive Coordination Frameworks for Unveiling Microscopic Energy Conversion Mechanism

研究代表者

坂牛 健(SAKAUSHI, Ken)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：50756484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：蓄電デバイスや水素発生装置の開発において鍵となる、多電子移動型エネルギー変換反応の水素発生反応(HER)や酸素還元反応(ORR)、多電子-多カチオン移動反応などにおいて、非貴金属電極を用いた場合における微視的機構を理解し、それをより活性化するための原理を明らかにするための基盤となる知見をモデル電極反応場を活用することで得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

国際目標である持続可能な開発目標(SDGs)に代表される世界的な環境・エネルギー問題解決のため、資源的制約のない材料による電気化学的エネルギー変換反応の高効率化や特性向上が求められている。具体例を挙げれば、非白金電極触媒を用いて酸素と水素から水と電気を合成する装置である燃料電池や、逆に電気を用水から水素を生産する水電解装置の普及が必要である。そして、その実現には基礎科学に立脚した非貴金属電極による微視的電極過程に関わる基本原理のより深い理解が必要不可欠である。本研究による成果は、これら重要な課題解決に貢献する基礎的な科学的知見を社会に提供した。

研究成果の概要(英文)：The basic science toward understanding microscopic electrode process of multielectron transfer energy conversion reactions was carried out. We unveiled several key aspects on the complicated multi-step reactions, such as oxygen reduction reaction or multielectron multication transfer processes.

研究分野：物理化学

キーワード：電極過程 多電子・多プロトン移動反応 エネルギー変換反応 エネルギー貯蔵反応 固液界面 微視的
反応機構

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

国際目標である持続可能な開発目標 (SDGs) に代表される世界的な環境・エネルギー問題解決のため、資源的制約のない材料による電気化学的エネルギー変換反応の高効率化や特性向上が求められている。具体例を挙げれば、非白金電極触媒を用いて酸素と水素から水と電気を合成する装置である燃料電池や、逆に電気をを用いて水から水素を生産する水電解装置の普及が必要である。そして、その実現には基礎科学に立脚した非貴金属電極など、資源制約のない電極材料における微視的電極過程の基本原理のより深い理解が必要不可欠である。基本原理の理解が深まれば、より効率よく所望の特性を持つ材料を創製できる技術が確立できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、モデル非貴金属電極を用いた場合における特に重要な多電子移動型エネルギー変換反応である水素発生反応(HER)や酸素還元反応(ORR)、多電子・多カチオン移動反応などの微視的機構を理解し、既存の電極をより活性化したり、高容量化したりするための原理を明らかにすることである。

3. 研究の方法

本研究では、電気化学活性点が厳密に制御されている高品質な電子伝導性配位構造体をモデル電極とした上で、その電気化学特性を測定・解析した。そして、この材料と手法で得られた精密なデータを基盤に、モデル電極の特性を支配する指導原理を明らかにすることを目指した。具体的には、初年度の2019年度に様々なモデル電極触媒を用いて多種多様な電気化学反応における特性を収集した。これまでの申請者の実験で、高結晶性の電子伝導性配位構造体を合成する手法は確立した。また、電極過程を理解する上で重要となる律速過程や同過程におけるプロトン移動の関与は、申請者が確立した手法を用いた。2020年度には、前年度に収集したデータを用いて、電極触媒に関しては特性と基質との吸着エネルギーの相関を検討した。蓄電材料に関しては、構造 電子構造 電気化学特性相関を検討した。電子構造の検討には、第一原理計算を用いて得られた理論的な電子構造と、電気化学的測定法によって実験的に得られるものを比較することによって行った。各電極における基質の吸着エネルギーは第一原理計算、もしくは昇温脱離質量分析法で決定した。

4. 研究成果

ヘキサアミノベンゼンを有機配位子として用いて銅イオンと共に合成した配位構造体が比較的高い結晶性ととも金属的な電子伝導性を示すことを見出し、それを基準物質とすることにした。この基準物質に対し、有機配位子をベンゼン骨格に3つのアミノ基と3つのヒドロキシ基と6つすべてヒドロキシ基で修飾されたものを用いて、銅イオンを用いて配位構造体を合成した。結果として、Nから0と電気陰性度が大きくなるにつれてイオンの脱挿入に関わる酸化還元電位が貴になっていった。これは、酸化物で良く知られている Inductive 効果と呼ばれるもので、物質の電子構造のうち、金属に由来するものが、陰イオン(本研究の場合は有機配位子)との相互作用により変換したことを示している。この結果により、配位構造体は、それを構成する有機配位子を様々に修飾することで、物質の電子構造が制御できることが示された。このことにより、適切な有機配位子と金属の組み合わせにより、よりエネルギー変換効率の高い材料を創製できる可能性が示唆された。

また、配位構造体電極触媒の活性はpHに非常に大きく影響を受けることを確認した。配位構造体は、それを構成する有機配位子を様々に修飾することで、物質の電子構造が制御できることが示されていたが、ある特定の有機配位子と金属の組み合わせでは、例えば強酸性環境では、配位構造が不安定になっているためと実験により示された。また、構造体によっては、水素発生反応の平衡電位に到達する前に構造体自体が還元反応を起こしてしまい、それにより電子伝導性が低下したためである可能性が示唆された。このため、当初、金属的な非常に高い電子伝導性を示す構造体であっても、目的の電気化学反応が進行する電位では、電子伝導性が低下してしまい、高い活性が出せないという問題が新たに浮上した。そのため、当該研究によって金属的な電子伝導性配位構造体が電極触媒として機能することは、確認できたものの、目的の反応に高活性な同構造体を設計するには、その反応の平衡電位でも高い電子伝導を維持できるような特性を設計する必要があることが分かった。また、pHによって配位構造が不安定化する配位子と金属

の組み合わせがそれなりにあることから、水素発生反応の平衡電位よりも卑な電位でも安定であることが、高特性と合わせて重要な要件であることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sakaushi Ken	4. 巻 849
2. 論文標題 Observation of kinetic isotope effect in electrocatalysis with fully deuterated ultrapure electrolytes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 113372 ~ 113372
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2019.113372	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sakaushi Ken	4. 巻 221
2. 論文標題 Quantum proton tunneling in multi-electron/-proton transfer electrode processes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Faraday Discussions	6. 最初と最後の頁 428 ~ 448
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9FD00032A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 B Alvertis Antonios, arford William, Bourne Worster Susannah, Leonard Jeremie, Litman Yair, Mannouch Jonathan, Manolopoulos David, Sakaushi Ken et al	4. 巻 221
2. 論文標題 Quantum coherence in complex environments: general discussion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Faraday Discussions	6. 最初と最後の頁 168 ~ 201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9FD90076D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Althorpe Stuart C., Sakaushi Ken, et al	4. 巻 221
2. 論文標題 Zero-point energy and tunnelling: general discussion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Faraday Discussions	6. 最初と最後の頁 478 ~ 500
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9FD90075F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Althorpe Stuart C., Jones Garth, Kelly Aaron, Melander Marko, Rossi Mariana, Sakaushi Ken et al	4. 巻 221
2. 論文標題 Emerging opportunities and future directions: general discussion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Faraday Discussions	6. 最初と最後の頁 564 ~ 581
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9FD90077B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sakaushi Ken, Lyalin Andrey, Taketsugu Tetsuya	4. 巻 19
2. 論文標題 Observations and theories of quantum effects in proton transfer electrode processes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 96 ~ 105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coelec.2019.11.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Amores Marco, Wada Keisuke, Sakaushi Ken, Nishihara Hiroshi	4. 巻 124
2. 論文標題 Reversible Energy Storage in Layered Copper-Based Coordination Polymers: Unveiling the Influence of the Ligand's Functional Group on Their Electrochemical Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 9215 ~ 9224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c01486	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakaushi Ken	4. 巻 22
2. 論文標題 Quantum electrocatalysts: theoretical picture, electrochemical kinetic isotope effect analysis, and conjecture to understand microscopic mechanisms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 11219 ~ 11243
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP01052A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wada Keisuke, Maeda Hiroaki, Tsuji Takuya, Sakaushi Ken, Sasaki Sono, Nishihara Hiroshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Tailoring the Electrochemical Properties of Two-Dimensional Bis(diimino)metal Coordination Frameworks by Introducing Co/Ni Heterometallic Structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10604 ~ 10610
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c01055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakaushi Ken, Kumeda Tomoaki, Hammes-Schiffer Sharon, Melander Marko M., Sugino Osamu	4. 巻 22
2. 論文標題 Advances and challenges for experiment and theory for multi-electron multi-proton transfer at electrified solid-liquid interfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 19401 ~ 19442
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP02741C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Sakaushi Ken, Uosaki Kohei	4. 巻 26
2. 論文標題 Computationally empowered design of emerging earth-abundant electrocatalysts toward electron-/proton-transferring energy conversion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 100661 ~ 100661
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coelec.2020.100661	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hara Yosuke, Ono Manai, Matsuda Shoichi, Nakanishi Kazuki, Kanamori Kazuyoshi, Sakaushi Ken	4. 巻 125
2. 論文標題 Tunable and Well-Defined Bimodal Porous Model Electrodes for Revealing Multiscale Structural Effects in the Nonaqueous Li-O ₂ Electrode Process	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1403 ~ 1413
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c10446	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hara Yosuke, Sakaushi Ken	4. 巻 13
2. 論文標題 Emergent electrochemical functions and future opportunities of hierarchically constructed metal-organic frameworks and covalent organic frameworks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 6341 ~ 6356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NR09167G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Ken Sakaushi
2. 発表標題 Quantum Effects in Proton Transfer at Electrified Surfaces
3. 学会等名 The 81st Okazaki Conference: Forefront of Measurement Technologies for Surface Chemistry and Physics in Real-Space, k-Space, and Real-Time (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ken Sakaushi
2. 発表標題 Modern Fundamental Electrode Process Science: Birth and Resurrection in Cambridge
3. 学会等名 JSPS-EPSCRC Core-to-Core International Workshop On Two-Dimensional Coordination Nanosheets (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ken Sakaushi
2. 発表標題 量子電極過程：1931年から2020年までの総括と今後の展望
3. 学会等名 本化学会 第100春季年会 TIA連携プログラム探索事業「かけはし」量子反応シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂牛健
2. 発表標題 多孔性 共役高分子構造体が創発するエネルギー貯蔵・変換機能の開拓
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会(2021)(招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<https://researchmap.jp/sakaushi>
<https://sites.google.com/site/sakaushiken/home>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	Yale University		
フィンランド	University of Jyvaskyla		