

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288092

研究課題名(和文)多電子輸送制御に基づく生体機能模倣型酸素発生触媒の開発

研究課題名(英文) Design of bio-inspired oxygen evolution catalysts based on multielectron transfer regulation

研究代表者

中村 龍平 (Ryuhei, Nakamura)

国立研究開発法人理化学研究所・環境資源科学研究センター・チームリーダー

研究者番号：10447419

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,600,000円

研究成果の概要(和文)：生体マンガン触媒と人工マンガン触媒の酸素発生反応の活性の違いが、 Mn^{3+} 反応中間体の安定性の違いに由来するとの仮説を立て、人工触媒の高機能化に取り組んだ。 Mn^{3+} の安定化するための手法として協奏的な電子プロトン移動に着目することで、中性のpH環境で触媒活性が大幅に向上することを実証した。また、触媒の結晶面の制御、ならびに微粒化により Mn^{3+} が特異的に安定化され、活性が向上することを見出した。さらに、貴金属触媒の酸素発生メカニズムとマンガン触媒のメカニズムを比較することで、反応中間体のスピン状態制御が普遍元素を用いた触媒開発のカギとなることを示した。

研究成果の概要(英文)：Based on the new hypothesis that the difference in the stability of Mn^{3+} between biological and artificial Mn catalysts is the origin for the activity difference, we have attempted to design the efficient catalysts for water oxidation under neutral pH. It was demonstrated that the induction of coupled electron-proton transfer is effective strategy to stabilize Mn^{3+} , leading to the large enhancement of the activity. It was also demonstrated that the exposure of metastable faces of and lowering the size of Mn catalysts stabilize Mn^{3+} , thus enhancing the activity. Furthermore, by comparing the mechanisms of novel-metal catalysts, we have successfully generalize our concept of Mn^{3+} , highlighting that the spin state regulation of intermediates is critical to generate next-generation O_2 evolution catalysts with abundant 3d-block elements.

研究分野：電気化学

キーワード：人工光合成 水素 水分解 生体模倣 電子移動 電極触媒

1. 研究開始当初の背景

水は自然界に最も豊富に存在する電子源であり、プロトン還元による水素製造ならびに二酸化炭素の資源化を担う、極めて重要な化学資源である。しかし、水から電子を獲得する過程、すなわち酸素発生反応には、希少金属が使用されているのが現状であり、第一周期遷移元素からなる触媒開発が強く望まれている。

2. 研究の目的

このような背景のもと本課題では、植物や光合成微生物が持つ Mn_4 -cluster を介した高活性な水の酸化に着目し、生体の高度な多電子貯蔵機能を模倣した革新的な Mn 触媒の開発を目的とした。特に、我々が 2012 年に報告した「反応中間体である Mn^{3+} が示す電荷不均化反応 ($2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$)」(Journal of American chemical society 2012) に基づき、 Mn^{3+} の電子構造ならびに反応遷移状態におけるプロトン輸送の最適化を図り、 Mn^{3+} が有する自己触媒機能を利用した高機能 Mn 系水資源化触媒の開発に取り組んできた。

3. 研究の方法

酸素発生反応の中間体の検出には、拡散反射 UV-vis、光導波路分光法、EPR、RAMAN 分光法を用いた。全ての分光測定は、マンガン触媒を電極として用い、電位印加条件下、すなわち *in situ* 条件にて行った。

4. 研究成果

(1) 電子プロトン輸送の最適化

「生体 Mn 酵素と人工 Mn 触媒の活性の違いは、人工 Mn 触媒の電子/プロトン輸送の機構が違うことにあるのではないか？」との仮説を立て、プロトン輸送経路を最適化することで人工 Mn 触媒の高機能化を試みた。具体的には、酸塩基則 (libido rule of general acid-base catalysis) に則り、 $Mn^{2+}(OH_2)$ と $Mn^{3+}(OH_2)$ の間

に pK_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。その結果、添加した塩基のプロトン受容能力が高くなるにつれ電流値が大きくなり、電流がより負の電位から流れた。最も高いプロトン受容能力をもつ塩基が存在する環境では、塩基が存在しない場合と比べて水分解活性が最大 15 倍増大し、強アルカリで得られる値の 60% にまで達した (図 1)。以上より、電子とプロトンの移動のタイミングを調整することにより、人工 Mn 触媒の酸素発生触媒活性が大幅に向上することが明らかとなった (Nature communication 2014, Chemical communication 2016)。

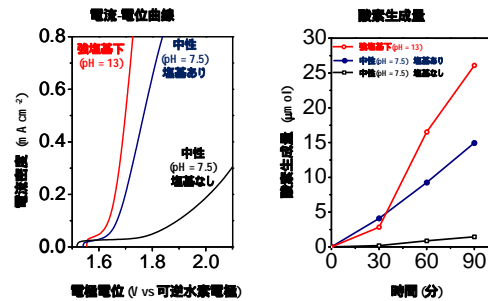


図 1. 協奏的プロトン-電子移動の誘発による活性向上

(2) 反応中間体の電子構造制御

結晶面に由来する反応中間体 Mn^{3+} の電子物性に基づき中性領域で高効率な水分解触媒の設計指針を得ることを目的とし、異なる結晶面を有するルチル型 MnO_2 を用いてその触媒活性と反応中間体 Mn^{3+} の安定性を検討した。すなわち、同一の結晶構造を持ちながら異なる結晶面を有する数種類の試料を合成し、その電気化学的水分解触媒特性を検討すると共に *in-situ* 紫外可視吸収分光法とピロリン酸によるキレート滴定を用いて反応中間体 Mn^{3+} の安定性を評価した。その結果、 Mn^{3+} を安定的に保持でき、かつ、高活性を示す結晶面の特定に成功した (*in preparation*)。本成果は、ルチル型 MnO_2 の結晶面に応じた Mn^{3+} の電荷不均化特性を量子計算により論じ

た報告ともよく一致することより、計算科学との融合により新たな触媒設計指針になると期待される。また、ソウル大学校工科大学の Nam 教授らとの共同研究により、酸化マンガ触媒を直径 10 nm 程度までナノ粒子化すると表面の Mn^{3+} が特異的に安定化され、中性環境での水分解活性が大きく向上することを見出した (Journal of American chemical society 2017)。

(3) 多元素への展開

本研究で新たに提唱している「 Mn^{3+} の安定化による水分解触媒の高機能化モデル」を他元素への適用を図るべく、現在最も活性の高い人工酸素発生触媒であるアモルファス型の酸化イリジウム (IrO_x) の水酸化機構についても検討を進めてきた。その結果、 IrO_x では金属イオンの価数変化が容易に進行し、律速過程は水由来の二つの酸素原子をカップリングする O-O 結合生成段階であることを突き止めた。この価数変化の容易さは IrO_x の持つ low-spin 電子配置に由来する電荷不均化反応に対する抑制機構によるものであり、high-spin 電子配置を取ることで不均化する Mn^{3+} と対照的であった。これらの一連の研究成果は、 d^4 の電子配置を持つ反応中間体のスピ状態制御の重要性を示すものであり、豊富に存在する 3d 元素を利用した中性 pH で駆動する水分解触媒の開発に向けて、具体的な設計指針を提供するものである (Chemical Communication 2017, review paper)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

H. Ooka, T. Takashima, A. Yamaguchi, T. Hayashi, R. Nakamura, Element strategy of oxygen evolution electrocatalysis based on in situ spectroelectrochemistry, Chem. Commun., 2017. (in press), 査読あり。

DOI: 10.1039/c7cc02204b

K. Jin, H. Seo, T. Hayashi, M. Balamurugan, D. Jeong, Y. K. Go, J. S. Hong, K. H. Cho, H. Kakizaki, N. Bonnet-Mercier, M. G. Kim, S. H. Kim, R. Nakamura, K. T. Nam, Mechanistic investigation of water oxidation catalyzed by uniform, assembled MnO nanoparticles, J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 2277-2285, 査読あり。

DOI: 10.1021/jacs.6b10657

T. Hayashi, A. Yamaguchi, K. Hashimoto, R. Nakamura, Stability of organic compounds on the oxygen-evolving center of photosystem II and manganese oxide water oxidation catalysts, Chem. Commun., 2016, 52, 13760-13763, 査読あり。

DOI: 10.1039/c6cc07092b

H. Ooka, Y. Wang, A. Yamaguchi, M. Hatakeyama, S. Nakamura, K. Hashimoto, R. Nakamura, Legitimate intermediates of oxygen evolution on iridium oxide revealed by in-situ electrochemical evanescent wave spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 15199-15204, 査読あり。

DOI: 10.1039/c6cp02385a

Yamaguchi, R. Inuzuka, T. Takashima, T. Hayashi, K. Hashimoto, R. Nakamura, Regulating proton-coupled electron transfer for efficient water splitting by manganese oxides at neutral pH, Nat. Commun., 2014; 5:4256, 査読あり。

DOI: 10.1038/ncomms5256

[学会発表](計5件)

H. Ooka, R. Nakamura, Bioenergetic Restrictions on the Gene Structures of Photosynthetic and Respiratory Enzymes, 2016 SNU Solar Fuel Material Forum, May 11, 2016, Seoul (Korea)

中村 龍平、生体機能模倣による水酸化電極触媒の開発、応用物理学会エネルギーシステム研究会セミナー、2015年9月10日、宮古島マリンターミナル会議室(沖縄県宮古島市)

R. Nakamura, Multi-Electron/Proton Transfer Chemistry Involved in Water Oxidation by MnO_2 , The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, September 2, 2015, Jeju (Korea)

中村 龍平、4電子水酸化反応：生体酵素と人工触媒の相違、学振181委員会研究会、2015年7月7日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)

R. Nakamura, Insight into water oxidation by manganese oxides, 2014 International Conference on

Artificial Photosynthesis, November
28, 2014, Hyogo (Japan)

〔図書〕(計1件)

A. Yamaguchi, T. Takashima, K. Hashimoto,
R. Nakamura, Springer, Water Splitting
using Electrochemical Approach, Chapter
4.3.1., Solar to Chemical Energy
Conversion; Theory and Application, 2016,
pp175-189.

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：水分解用触媒、並びにそれを用いた酸
素及び水素の製造方法

発明者：中村 龍平、橋本 和仁、山口 晃、
柿崎 宏昂、林 徹

権利者：理化学研究所、東京大学

種類：特許

番号：特願 2014-0665654

出願年月日：平成 26 年 3 月 27 日

国内外の別：国内、国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://rnakamura-lab.riken.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中村 龍平 (NAKAMURA, Ryuhei)

国立研究開発法人理化学研究所・環境資源科
学研究センター・チームリーダー

研究者番号：10447419

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()