2版

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２７ 年　 ６ 月 ２５ 日現在

機関番号：１３５０１
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2013～2014
課題番号：２５８１０１１３
研究課題名（和文）強相関相互作用制御に基づく高活性酸素発生触媒の創製

研究課題名（英文）Design of First-row Transition-Metal-Based Oxygen Evolution Catalysts

研究代表者
高嶋　敏宏（TAKASHIMA, Toshihiro）

山梨大学・総合研究部・助教

研究者番号：６０６４４９３７

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,400,000円

研究成果の概要（和文）：光エネルギーを利用して水素や燃料を合成する人工光合成では酸素発生触媒の開発が重要となっている。そこで本研究では自然界に豊富な元素を使って活性の高い酸素発生触媒の開発を目指して触媒を構成する金属イオンが特異的に示す電荷不均化と呼ばれる特性を制御するという新しい観点から触媒設計を行ってきた。その結果、リチウム電池電極材料や熱電変換材料のような今まで触媒としてはあまり検討される機会がなかった材料を酸素発生触媒として用いることにより、高活性な触媒が得られることを見出した。

研究成果の概要（英文）：To construct solar-to-chemical energy conversion systems, development of active water oxidation catalysts has been highly demanded. In this study, we developed active oxygen evolution catalysts consisting of first-row transition metal compounds based on the control of their electrical properties. Finally, we found that the suppression of the charge disproportionation reaction is important to obtain active catalysts.

研究分野：電気化学

キーワード：人工光合成　酸素発生触媒　電極触媒

１．研究開始当初の背景

光エネルギーを化学エネルギーに直接変換する人工光合成が持続可能なエネルギー獲得手法の一つとして期待されている。その上で還元反応の駆動に必要な電子を水から獲得することのできる酸素発生反応は人工光合成システムの構築において重要な役割を果たすと考えられている。しかし一方で、同反応は4つの電子を一度に反応基質へと移動することが必要な多電子移動反応であるために活性を制御することが極めて困難であり、酸素発生反応をエネルギーをロスせずに駆動できる触媒を開発することが人工光合成分野における長年の課題となっている。

以上のような背景から、同研究分野では酸素発生触媒として従来高い活性を有することが知られるイリジウムやルテニウムなどの貴金属酸化物のナノ粒子や有機金属錯体の合成や活性評価が中心に行われてきた。しかし、これらの元素は元素戦略上代替材料の開発が求められており、ユビキタスな元素を用いて高活性な多電子移動触媒を開発することがエネルギー問題の解決に向けて本質的に重要な課題となっている。

２．研究の目的

本研究では高活性な酸素発生触媒をユビキタスな元素から開発することを目指して研究を行ってきた。その上で以前に見出した酸化マンガン上での酸素発生反応においてマンガンイオンの不均化特性が活性を支配しているという知見に基づき、不均化反応を抑制することを足掛かりに触媒の高活性化を行うことを提案した。

しかし一方で、現在までに電荷不均化反応を制御した触媒開発の手法は確立されていないことから、そのための新たな手段として固体物理学の強相関電子系分野における理論を触媒設計に利用使することで不均化特性を制御した高活性触媒を創製することを目的とした。

３．研究の方法

酸素発生触媒を開発するにあたり電荷不均化を制御するという観点から強相関電子系における知見を材料設計の指針とし、指針に見合う材料を固相法や液相合成を用いて合成した。合成した触媒の活性評価には主に電気化学測定を用い、触媒を塗布した電極による酸素発生反応の反応開始電位の測定から触媒活性を検討した。また、人工光合成システムへの展開を念頭に光化学的な検討を合わせて行い、半導体光触媒粉末上に上記で開発した触媒を担持した状態で光反応実験を実施することにより、光反応条件下での活性発現についても検討を行った。

４．研究成果

本研究ではユビキタス元素を用いた酸素発生触媒の創製に向けて、第一周期遷移金属化合物による触媒開発を行ってきた。その上で特に第一周期遷移金属が特異的に示す電荷不均化特性の制御を触媒設計の上で着目し、リチウム電池電極材料や熱電変換材料のような今まで触媒としてはほとんど検討される機会がなかった材料を酸素発生触媒として用い、高活性な触媒が得られることを見出した。

具体的にはピロリン酸マンガン化合物を利用して酸素発生触媒を作製し、電極触媒として用いた場合に中性条件下において過電圧約100mV程度から酸素発生反応が進行することを明らかにし、各種マンガン酸化物よりも高い活性を示すことを見出した(図 1)。さらにピロリン酸マンガンはほとんど光吸収を持たないことから、この特性を利用してピロリン酸マンガンと可視光応答可能な半導体光触媒を組み合わせることで可視光照射下において酸素発生反応を駆動できることを見出した(図2)。

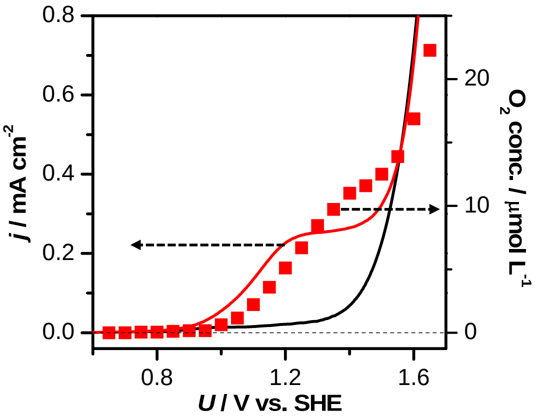

図 1　$CaMnP_2O_7$(赤線)と Mn_2O_3(黒線)の pH6.5 での分極曲線および $CaMnP_2O_7$ へ電位印加時の溶存酸素濃度プロット(赤四角)

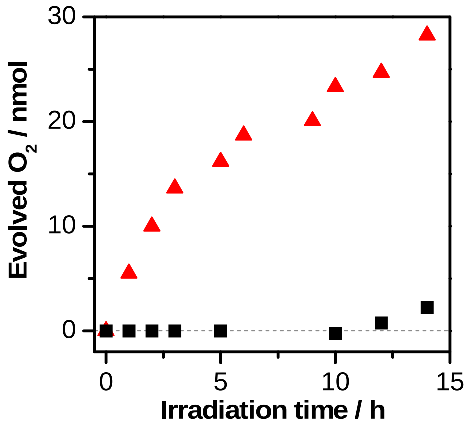

図 2　$Mn_2P_2O_7$ 担持(赤三角)および無担持(黒四角)$MgFe_2O_4$ の光酸素発生(照射光:波長>420 nm、硝酸銀水溶液中)

また、鉄酸化物を用いた酸素発生触媒の開発では分光電気化学的検討を行うことにより反応中間体を検出し、種々の検討からこの中間体の帰属を行った。そして、さらにこの

反応中間体が通常では電荷不均化反応により不安定であることから、その安定化あるいは生成の促進をするための手法として、$Sr_3Fe_2O_7$ を用いて測定時に温度変化を加えたり、異種元素としてランタンをストロンチウムに代えてドーピングしたりして結晶構造及び構成する元素間での電子的相互作用を変化させることで酸素発生開始電位もシフトできることを明らかにした(図 3)。さらに有機塩基化合物や異種金属酸化物の鉄酸化物表面への修飾を行った場合には中間体の生成電位のシフトが酸素発生電位のシフトに対応していることを見出した。

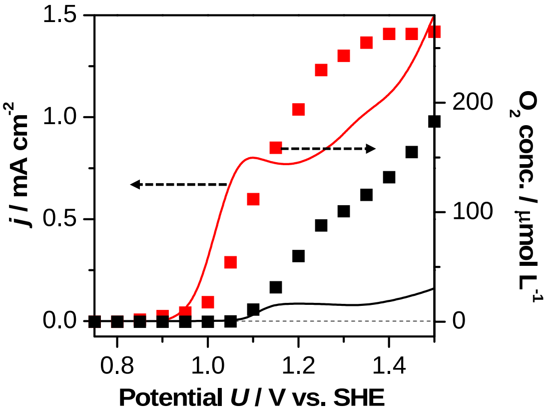

図 3　$Sr_3Fe_2O_7$ 電極の pH7 における分極曲線(実線)および溶存酸素濃度プロット(四角)(赤：70℃ 測定、黒 30℃ 測定)

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計　2 件）

① Toshihiro Takashima, Yuki Hotori, Hiroshi Irie, Development of optically transparent water oxidation catalysts using manganese pyrophosphate compounds, J. Photchem. Photobiol. B, 2015, in press., 査読あり
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S101113441400387X

② Toshihiro Takashima, Koki Ishikawa, Hiroshi Irie, Thermal Activiation of $Sr_3Fe_2O_7$ Electrocatalysts for Water Oxidation at Neutral pH, ECS Trans., 61, 2014, p.35-41, 査読なし
http://ecst.ecsdl.org/content/61/22/35.full.pdf+html

〔学会発表〕（計　13 件）

①高嶋敏宏、石川康基、入江寛、酸化鉄表面における酸素発生反応中間体の分光電気化学的検討、電気化学会第 82 回大会、2015、横浜国立大学 (横浜)

② Toshihiro Takashima, Development of First-row Transition-Metal-Based Oxygen Evolution Catalysts Based on the Control of Itinerant Character of 3d-electrons, BIT's 5th Annual Global Congress of Catalysis 2014, 2014, Qingdao International Convention Center (Qingdao)

③ Toshihiro Takashima, Yuki Hotori, Hiroshi Irie, Development of O_2 Evolution Catalysts Using Pyrophosphate-Bridged Manganese Compounds, 20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2014, Maritim Hotel Berlin (Berlin)

④ Koki Ishikawa, Toshihiro Takashima, Hiroshi Irie, In-situ UV-vis Absorption Spectra of Intermediate Species for O_2 Evolution on the Surface of a-Fe_2O_3, 20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 2014, Maritim Hotel Berlin (Berlin)

⑤高嶋敏宏、邉祐貴、入江寛、ピロリン酸マンガン化合物を用いた酸素発生触媒の開発、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、 2014、東京国際フォーラム（東京）

⑥石川康基、高嶋敏宏、入江寛、Ruddlesden-Popper 型鉄酸化物を用いた酸素発生触媒の創製、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、2014、東京国際フォーラム（東京）

⑦ Toshihiro Takashima, Koki Ishikawa, Hiroshi Irie, Thermal Activiation of $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ Electrocatalysts for Water Oxidation at Neutral pH, 225th ECS meeting, 2014, Hilton Orlando Bonnet Creak (Orlando)

⑧ Toshihiro Takashima, Yuki Hotori, Hiroshi Irie, Electrocatalytic Water Oxidation with a Manganese Pyrophosphate Compound, 247th American Chemical Society National Meeting & Exposition, 2014, Dallas Convention Center (Dallas)

⑨ Toshihiro Takashima, Yuki Hotori, Hiroshi Irie, Development of Optically Transparent Oxygen Evolution Catalyst Using Manganese Pyrophosphate, Gordon Research Conference on Renewable Energy: Solar Fuels, 2014, Four Points Sheraton (Ventura)

⑩高嶋敏宏、反応中間体制御に基づく酸化マンガン酸素発生触媒の高活性化、日本学術振興会研究開発委員会「物理・産業界から見た

人工光合成」、2014、ホテル阪急エキスポパーク（大阪）

⑪高嶋敏宏、石川康基、入江寛、$Sr_3Fe_2O_7$ 電極触媒の酸素発生触媒活性における温度依存性の発現、第 20 回光触媒シンポジウム、2013、東京大学（東京）

⑫ Toshihiro Takashima, Yuki Hotori, Hiroshi Irie, Design of Oxygen Evolution Catalysts Based on the Control of Itinerancy of 3d-electron, 第 23 回日本 MRS 年次大会、2013、横浜市開港記念会館（横浜）

⑬ Toshihiro Takashima, Yuki Hotori, Hiroshi Irie, Development of Mn-based oxygen evolution catalysts containing pyrophosphate groups, The 19th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, 2013, China People`s Palace (Beijing)

〔その他〕
ホームページ等
http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~scesgroup/index.html

６．研究組織
(1)研究代表者

高嶋　敏宏（TAKASHIMA, Toshihiro）
山梨大学・総合研究部・助教
研究者番号：60644937