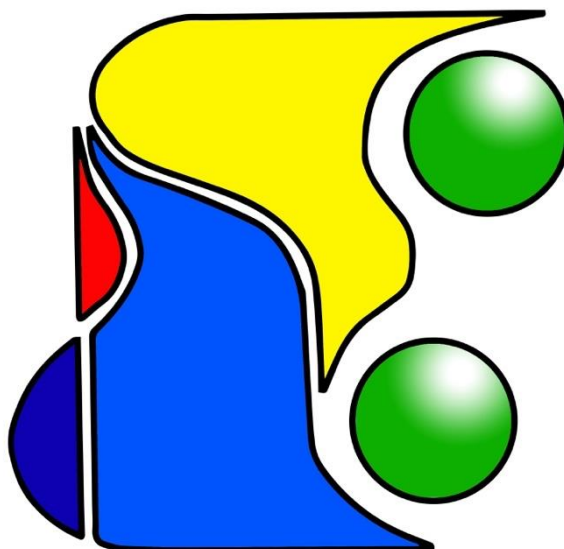


SPACC  
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry

# News Letter (June, 2020)



SPACC ニュースレター  
(2020年6月号)

目次

1. 研究紹介

「窒素ドーピンググラフェンを配位子とした多核金属錯体による電極触媒反応」

北海道大学大学院 加藤 優

2. Pacificchem 2020 Symposium のご案内

3. SPACC 年会費納入と学生会員ご入会のお願い

4. 今後の行事予定および事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

## 窒素ドーピンググラフェンを配位子とした多核金属錯体による電極触媒反応

北海道大学 大学院地球環境科学研究院

加藤 優

e-mail: masaru.kato@ees.hokudai.ac.jp

高温加熱処理で合成される「窒素ドーピンググラフェン配位子を持つ金属錯体」ともみなせる金属-窒素ドーピングカーボン電極触媒を紹介する。

### 電極触媒開発に求められるもの

固体高分子形燃料電池や水電解セル, 人工光合成を目指した二酸化炭素還元システム等のエネルギー関連デバイスでは, これら内部で起こるエネルギー負荷の大きい反応を効率よく推進するために, 電極触媒が必要不可欠である. 電極触媒反応は内圏型電子移動反応であるため, 少なくとも (1) 電子貯蔵/放出サイト, (2) 基質吸着サイト, そして, (3) 電子伝導パス, の3つが絶妙にリンクした電極触媒を設計・開発する必要がある. このような要件を満たす代表例が貴金属の Pt であり, 酸素還元反応 (ORR) 等で高い触媒活性を示すことが知られている. Pt の表面構造制御や合金化により, Pt の触媒活性の向上と希少かつ高価な Pt の使用量の低減が進められており, 実触媒としては, カーボンなどの導電性材料に担持 (固定化) させた Pt 合金ナノ構造体<sup>[1,2]</sup>が近年盛んに研究されている. しかしながら, 究極的には貴金属を用いず, 安価な 3d 金属等からなる高活性な非白金系電極触媒の利用が最も理想的である.

### 非白金系電極触媒

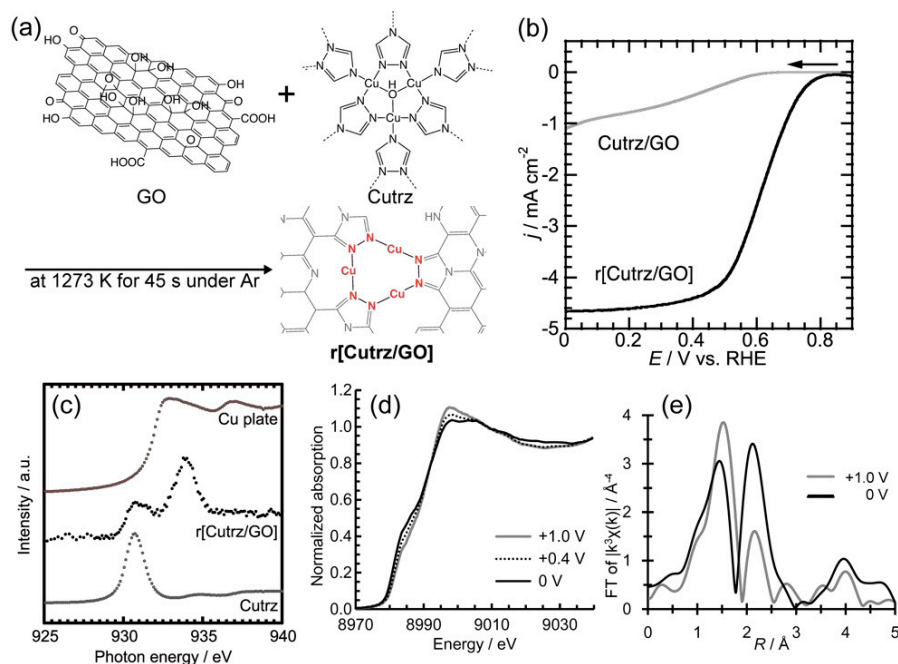
特に高活性な非白金系電極触媒が, 生体分子の金属酵素である. 金属酵素を電極表面に固定化するタンパク質フィルム電気化学<sup>[3,4]</sup>により, ORR であれば laccase<sup>[5]</sup>がほぼエネルギーロス (過電圧) なく触媒活性を示すことが知られている. 金属酵素は熱や pH 変化に対する安定性の低さや単離精製の難しさなどの問題点があるため実用に不向きではあるが, 高活性な人工非白金系電極触媒を開発するための設計指針を与えてくれる. 金属酵素の活性サイトには, 多核金属錯体がしばしば用いられていることから, 金属酵素の活性サイトを模倣した多核金属錯体が多数報告されている. しかしながら, これらほとんどの活性は金属酵素や貴金属触媒に比べて低く, また, 均一触媒としては機能するが, 電極基板表面に固定化すると電極基板-触媒界面電子移動が滞り, 大幅に活性が低下するといった問題点がある.

このような背景を踏まえ, 近年では, 金属-窒素ドーピングカーボン (M-N-C) 電極触媒が注目を集めている.<sup>[6]</sup> M-N-C 電極触媒は, M, N, C を含む金属錯体や有機高分子などの混合物を出発原料とし, 一般的には 1073 K 以上の高温加熱処理にて合成される.

得られる触媒は不均一構造を持つが、X線光電子分光法、X線吸収分光 (XAS) 法、広角環状暗視野走査型透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 観察、STEMにおける電子エネルギー損失分光 (STEM-EELS) 法等を駆使することで、導電性グラフェンシート内部もしくはエッジ面にM-N<sub>x</sub>型の配位構造を有することが明らかになってきている。<sup>[7]</sup>このような構造は、従来型の金属錯体等をカーボンに担持した触媒とは異なり、グラフェンシートを介した同一面内の活性サイトへの円滑な電子移動を可能にする。

### 金属酵素にヒントを得た Cu-N-C 電極触媒開発

筆者らは、M-N-C 電極触媒に金属酵素が持つような多核金属錯体構造を導入できないかと考え、多核銅錯体 (Cutrz) と酸化グラフェン (GO) の混合物を短時間高温加熱処理 (1273 K, 45 s) し、Cu-N-C タイプの ORR 電極触媒 (r[Cutrz/GO])<sup>[8]</sup>を調製した (**Figure 1a**)。1,2,4-triazole 誘導体を配位子とした銅錯体は分子系 ORR 触媒の中では比較的高活性<sup>[9,10]</sup>であり、laccase が同様の多核銅錯体を活性サイトとしていることから Cutrz を出発物質として選択した。また、GO は比較的短時間でグラファイト化する<sup>[11]</sup>ことから、Cutrz 骨格の断片化を最小限に抑えながらその部分構造をグラフェンシート内部に埋め込むことを期待し、Cutrz と共に GO を出発物質として用いた。



**Figure 1.** (a) Synthetic scheme of r[Cutrz/GO] from GO and Cutrz. (b) hydrodynamic voltammograms of Cutrz/GO (precursor) and r[Cutrz/GO] recorded at 1600 rpm at 5 mV s<sup>-1</sup> in a 0.04 M Britton-Robinson (BR) buffered aqueous solution containing 0.1 M NaClO<sub>4</sub> at pH 7 under O<sub>2</sub>. (c) Cu L<sub>3</sub>-edge XAS data of Cutrz, r[Cutrz/GO] and Cu plate (BL17SU, SPring-8). (d) *In situ* XANES spectra of r[Cutrz/GO] at 1.0, 0.4 and 0 V vs. RHE and (e) Fourier transforms of EXAFS data of r[Cutrz/GO] at 1.0 and 0 V vs. RHE (BL14B1, SPring-8). Adapted with permission from Ref. [8]. Copyright 2018, American Chemical Society.

調製した r[Cutrz/GO]の ORR 活性を調べるために、酸素雰囲気下で回転ディスク電極 (RDE) を用いた対流ボルタンメトリー測定を実施した結果、ORR に伴う還元電流を観測した (**Figure 1b**)。加熱処理前の Cutrz/GO がほとんど還元電流を示さなかったことから、加熱処理によって触媒活性サイトが形成されたと考えられる。r[Cutrz/GO]

の ORR 活性の pH 依存性を調べたところ、活性は pH が高いほど高く、pH13 では市販のカーボン担持 Pt 触媒 (Pt/C) に匹敵する ORR 活性を示した。<sup>[8]</sup>

触媒中の Cu の酸化数を調べるために、r[Cutzr/GO] の Cu L<sub>3</sub> 吸収端 XAS を測定した。Cu<sup>II</sup> イオンのみを含む Cutrz, Cu<sub>2</sub>O, 金属銅とのスペクトル比較から、r[Cutzr/GO] は Cu<sup>0</sup> を含まず、Cu<sup>I</sup> と Cu<sup>II</sup> を含むことが明らかとなった (**Figure 1c**)。また、触媒活性状態における r[Cutzr/GO] の Cu の酸化数および配位構造情報を得るために、Cu K 吸収端 *in situ* XAS 測定を自作の電気化学フローセル<sup>[12]</sup>を用いて行なった。電位依存 X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルが等吸収点を持ち、更には、負電位側で 8983 eV 付近に Cu<sup>I</sup> に特徴的な 1s→4p<sub>π</sub> 遷移由来のピークを示した (**Figure 1d**)。この結果は、触媒活性条件では触媒中の Cu<sup>II</sup> が Cu<sup>I</sup> へ還元されることを示唆している。広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 領域のデータ解析の結果 (**Figure 1e**)、還元状態 (0 V vs. RHE) の Cu<sup>I</sup>⋯Cu<sup>I</sup> 距離を 2.55±0.01 Å と算出できた。この距離は既報の多核銅(I)錯体の分子内 Cu<sup>I</sup>⋯Cu<sup>I</sup> 距離分布<sup>[13]</sup>内であることから、r[Cutzr/GO] は多核銅錯体のような活性部位を保持した状態で活性を示していると考えられる。

## 今後の展開

今回紹介した r[Cutzr/GO] は塩基性条件では高い ORR 活性を示すが、残念ながら固体高分子形燃料電池の駆動条件である酸性条件では活性が著しく低下する。このような傾向はほとんどの 3d 金属に共通して見られるが、Fe-N-C 電極触媒は酸性条件でも比較的高い ORR 活性を示すことが知られている。筆者らはこれまでに得た知見を活かし、現在 Cu-Fe-N-C 電極触媒の開発を進めており、cytochrome *c* oxidase の活性サイトのように Cu と Fe を共存させることで高活性化に成功している。<sup>[14]</sup> M-N-C 電極触媒は、ORR だけでなく CO<sub>2</sub> 還元等の他の触媒反応にも適用され始めており、「窒素ドープグラフェン配位子を持つ金属錯体」の今後の研究展開に期待して頂きたい。

## 参考文献

- [1]. C. Chen *et al.*, *Science*, 2014, **343**, 1339-1343.
- [2]. M. Kato *et al.*, *ACS Omega*, 2018, **3**, 9052-9059.
- [3]. M. Kato *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 5196-5200.
- [4]. M. Kato, H. Sato, I. Yagi and M. Sugiura, *Electrochim. Acta*, 2018, **264**, 386-392.
- [5]. N. Mano, V. Soukharev and A. Heller, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 11180-11187.
- [6]. M. Kato and I. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, 2020, **18**, 81-93.
- [7]. H. T. Chung *et al.*, *Science*, 2017, **357**, 479-484.
- [8]. M. Kato *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, **1**, 2358-2364.
- [9]. M. Kato, N. Oyaizu, K. Shimazu and I. Yagi, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 15814-15822.
- [10]. M. S. Thorum, J. Yadav and A. A. Gewirth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 165-167.
- [11]. K. Kamiya, K. Hashimoto and S. Nakanishi, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 10213-10215.
- [12]. M. Kato *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 8638-8641.
- [13]. M. A. Carvajal, S. Alvarez and J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 2117-2132.
- [14]. M. Kato, T. Murotani and I. Yagi, *Chem. Lett.*, 2016, **45**, 1213-1215.

## Pacifichem2020 シンポジウム (#127)

### " New Directions in Homo/Heterogenous Catalysis of Hydrogen Production and CO<sub>2</sub> Utilization "のお知らせ

2020 環太平洋国際化学会議 (Pacifichem2020) におきまして、" New Directions in Homo/Heterogenous Catalysis of Hydrogen Production and CO<sub>2</sub> Utilization " と題したシンポジウムが開催されます。

趣旨： As the impetus grows for finding practical routes to sustainable fuels and value-added chemicals, the global research community has developed creative systems for catalyzing both hydrogen production and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) functionalization that are increasingly uniting principles from heterogeneous catalysis and homogeneous biocatalysts, molecular catalysts and inorganic/organic hybrid catalysts. This session will showcase new directions in the catalysis of hydrogen production and carbon dioxide utilization, and seek to address the relationships between homogeneous, heterogeneous and biocatalysis of these reactions in the context of sustainable chemistry and renewable energy catalysis. The topics in this session will therefore be chosen to highlight novel approaches to thermal catalytic, photo/electrocatalytic, and hybrid catalytic reactions for hydrogen production and carbon dioxide utilization that sit at the interface of molecular synthesis, bioinorganic chemistry, materials and surface science. In providing a forum to address the role of these disciplines in the application of sustainable chemistry and catalysis to meet the pressing global challenge of finding sustainable routes to energy and commodity chemicals, we aim to provide a space for creative and stimulating discussion at Pacifichem that contributes strongly to the theme of "Chemistry for Sustainability."

日時：12月15日(火), 12月16日(水)  
口頭発表 12月15日(火) (Morning, Afternoon)  
ポスター発表 12月16日(水) (Morning)

会場：Hilton Waikiki Beach

アブストラクト提出締切：  
日本時間 2020年6月2日(火)13:59 (米国東部標準時(EST)2020年6月1日(月)23:59)

発表申し込み/アブストラクト提出：  
<https://pacifichem.org/technical-program/abstract-submission/>

シンポジウム世話人：  
Yutaka Amao, Yusuke Yamada, David E Herbert, Shi Zhang Qiao

### 3. SPACC 年会費納入と学生会員ご入会のお願い

先端錯体工学研究会(SPACC)会員の皆様におかれましては、常日頃より本学会の活動にご支援・ご協力を賜り、誠にありがとうございます。会員の皆様方には、会員係より年会費納入書類が郵送にてお手元に届きますので、そちらに従いまして年会費納入手続きのほど、何卒宜しく願い申し上げます。学生様のご入会もお待ちしております。ご希望の場合、**1研究室あたり年会費1,000円で、20名様まで**入会・登録していただけます。ご入会いただけますと、SPACCの主催する国際会議、年会にご参加いただけるとともに、学生会員様はポスター賞へご応募いただけます！

#### [年会費]

##### ・個人正会員

賛助会員: 50,000 円, 正会員 : 3,000 円

##### ・学生会員 (1口) 1,000 円

(1研究室で1口につき20名まで)

##### ・法人会員 (1口)

維持会員: 10万円

一般会員: 2万円

期限: **6月末日**

(COVID-19による経済的混乱を考慮し、**期限を延長しました!**)

振込先: 先端錯体工学研究会

##### ・振込用紙を用いた郵便振込

00130-7-773549

##### ・銀行からのお振込

ゆうちょ銀行

(金融機関コード: 9900)

〇一九店 (店番: 019)

当座 0773549

\*学生会員の場合:

会費の振り込みの際は、担当教員名か研究室名を、通信欄あるいは振込者名に書き加えて下さい。

#### [入会手続]

##### ・電子メールによる手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードするかコピーして必要事項をご記入の上、  
jimukyoku@spacc.gr.jp 宛に送信してください。

個人正会員用: <http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員: <http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用: <http://spacc.gr.jp/page2g.html>

##### ・郵送による手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードして、必要事項をご記入の上、事務局宛に郵送して下さい。

個人正会員用: <http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員: <http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用: <http://spacc.gr.jp/page2g.html>

郵送先

〒141-8648 品川区東五反田 4-1-17

東京医療保健大学大学院

医療保健学研究科

松村 有里子



4. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

主催

**The 27<sup>th</sup> International SPACC  
Symposium (SPACC27)**

場所: 高知工科大学永国寺キャンパス  
会期: 2021年(時期未定)  
(COVID-19の影響により延期しました)  
担当: 小廣和哉 (高知工科大)  
伊藤亮孝 (高知工科大)  
松本健司 (高知大学)  
詳細は、追ってご連絡致します。

主催

**The 28<sup>th</sup> International SPACC  
Symposium (SPACC28)**

場所: 台湾  
会期: 2022年(時期未定)  
(COVID-19の影響により延期しました)  
担当: 天尾 豊 (大阪市立大学)  
Kevin C.-W. Wu  
(National Taiwan University)  
詳細は、追ってご連絡致します

共催

**Pacificchem2020 シンポジウム(#127)  
" New Directions in Homo/Heterogenous Catalysis of  
Hydrogen Production and CO<sub>2</sub> Utilization "**

会期: 2020年12月15日(火), 12月16日(水)  
口頭発表 12月15日(火)(Morning, Afternoon)  
ポスター発表 12月16日(水)(Morning)  
会場: ハワイ、Hilton Waikiki Beach  
アブストラクト提出締切: 日本時間 2020年6月2日(火) 13:59

シンポジウム世話人:

Yutaka Amao, Yusuke Yamada, David E Herbert, Shi Zhang Qiao

**編集後記**

全国的に緊急事態宣言の解除が進み、大学への休業要請も解除され、徐々に元の生活に戻れるようになっていくようです。まだまだ油断は禁物ですが、少しずつでも前に進んでいるのが嬉しいですね。SPACC27は残念ながら延期になりましたが、12月のPacificchemや来年の高知を目指して、実験、研究を頑張ろうと思います。

**ニュースレター担当への問い合わせ方法**

ご研究紹介等、SPACC ニュースレターへのご寄稿をしていただける場合や、本会が主催または協賛するシンポジウムの情報は、事務局までお気軽にお知らせください。

先端錯体工学研究会事務局

E-mail: jimukyoku@spacc.gr.jp

東京医療保健大学大学院 松村有里子



信頼・実績 No.1 !

# 超純水装置 Mill-Q® Integral MT

マルチアプリケーション対応装置・バリデーション可能



水質保証付き！ Water in a Bottled

## 分子生物学用水・細胞培養用水

「水割」プランでお得にまとめて購入可能！



メルク 水割

検索



 竹田理化工業株式会社

本社 〒150-0021 東京都渋谷区恵比寿西2-7-5 <http://www.takeda-rika.co.jp>

営業本部 TEL.03(5489)8511  
 東京支店 TEL.03(5489)8521  
 西東京支店 TEL.042(589)1192  
 千葉支店 TEL.043(441)4881  
 筑波支店 TEL.029(855)1031

いわき営業所 TEL.0246(85)0650  
 鹿島支店 TEL.0299(92)1041  
 湘南支店 TEL.0463(25)6891  
 横浜支店 TEL.045(642)4341  
 三島支店 TEL.055(991)2711

埼玉支店 TEL.048(729)6937  
 高崎支店 TEL.027(310)8860  
 宇都宮支店 TEL.028(611)3761  
 延岡事務所 TEL.0982(29)3602