



加藤 優

北海道大学大学院地球環境科学研究院

「触媒-電極接合界面の設計と高活性電極触媒開発」

触媒活性を示す電極である電極触媒は太陽光や風力などの自然エネルギーを用いた電気分解による物質変換や固体高分子形燃料電池(PEFC)による発電等を高効率化するために必要不可欠である。電極触媒開発の鍵は、電気伝導性と触媒反応性の両立にあるため、金属錯体などの均一系触媒や貴金属担持酸化物などの不均一触媒開発とは多少こととなる触媒設計・開発が求められる。申請者は、金属酵素、ナノ構造体、金属錯体などのいかなる触媒を用いたとしても共通して存在する、導電性材料との「異種材料接合界面」の設計・構築に着目し、触媒反応機構の解明や高活性電極触媒の開発を進めてきた。

膜貫通型金属酵素のタンパク質フィルム電気化学と表面敏感分光計測

遷移金属イオン等を内部に有する金属酵素は、電子移動を伴う生体内でのエネルギー変換や物質代謝等において重要な役割を担っている。金属酵素の中でも特に膜貫通型金属酵素は、水溶性タンパク質に比べて大型かつ不安定であるため取り扱いが難しい。金属酵素を電極表面に直接固定化することで酸化還元挙動を調べる「タンパク質フィルム電気化学」という分析手法は、極少量のタンパク質からでも電気化学応答を抽出できるという強みがあるが、貴金属電極表面への酵素固定化に伴う変性や活性低下等が課題である。

このような課題を解決するために、親水的表面を持つ金属酸化物や層状複水酸化物を電極として用いることで、電極表面のタンパク質との親和性を向上させ、金属酵素-電極界面固有の電子移動の促進や酵素修飾電極の安定性の劇的向上^[1]を実現した。また、表面増強赤外吸収(SEIRA)活性を示す金電極表面を自己組織化単分子層(SAM)により修飾し、タンパク質の配向を制御することで、膜貫通型金属酵素の酵素反応^[2]や擬似生体膜の構築過程をSEIRA分光計測による追跡(図1)にも成功している。金属酵素修飾電

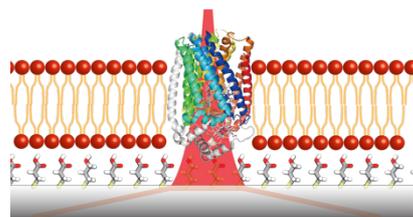


図1. 電極上での擬似生体膜の構築

極の電気化学は、バイオデバイスの設計開発や膜貫通型金属酵素の反応機構の理解を促すだけでなく、金属酵素に限らず同様な大きさを持つナノ構造体触媒^[3,4]においても、触媒-電極界面を設計・構築するうえでの重要な知見を提供してくれるであろう。

金属酵素インスパイアド電極触媒の接合界面設計・開発

実用的な電極触媒の多くが白金などの貴金属をベースとしている一方で、金属酵素は触媒部位に貴金属を一切用いていない。例えば、次世代発電デバイスである固体高分子形燃料電池 (PEFC) では、カーボンに固定化された白金合金ナノ粒子が酸素還元反応 (ORR) 電極触媒として用いられているが、高い ORR 活性を示す laccase や cytochrome c oxidase (CcO) 等の金属酵素は、銅や鉄などの安価な金属を活性部位として用いている。このような金属酵素の活性部位を模倣した金属錯体の合成例は非常に多いが、それらを導電性電極材料に固定化しても、触媒-電極基板間での界面電子移動が制限となり、高活性電極触媒の作製には至らない。

触媒活性部位-電極間電子移動の円滑化による電極触媒活性の向上を目指し、laccase の活性部位と同様の多核銅錯体をグラフェンシート内に埋め込んだ銅-窒素ドーパカーボン電極触媒(図 2)の合成に成功した。^[5] また、CcO の活性サイトと同様の銅と鉄を活性サイトに有する鉄-銅-窒素ドーパカーボン電極触媒の合成にも成功している。^[6] 得られたこれらの電極触媒は塩基性条件においては、白金触媒に匹敵する高い ORR 活性を達成している。金属酵素インスパイアド電極触媒を更に発展させることで、PEFC や金属-空気電池等の実触媒として使用できる貴金属フリーで安価な電極触媒の開発につながると期待している。

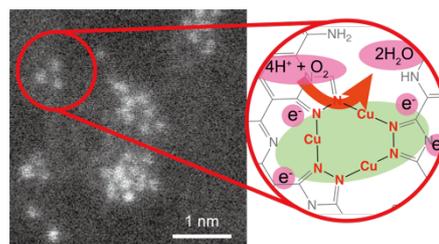


図 2. Cu-N-C 触媒の HAADF-STEM 像と活性部位モデル構造

謝辞: 本研究は、北海道大学大学院地球環境科学研究院で実施され、八木一三教授のご指導と多数の学生諸氏の努力によって得られた成果です。共同研究者をはじめ、本研究に関わった全ての方々へ、心より感謝申し上げます。本奨励賞を励みに、触媒-電極接合界面着目した新たな電極触媒の開発をより一層進めていく所存です。

参考文献

- [1] M. Kato, H. Sato, I. Yagi, M. Sugiura, *Electrochim. Acta*, **264**, 386–392 (2018).
- [2] M. Kato, S. Nakagawa, T. Tosha, Y. Shiro, Y. Masuda, K. Nakata, I. Yagi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 5196–5200 (2018).
- [3] M. Kato, K. Ogura, S. Nakagawa, S. Tokuda, K. Takahashi, T. Nakamura, I. Yagi, *ACS Omega*, **3**, 9052–9059 (2018).
- [4] M. Kato, R. Nakahoshihara, K. Ogura, S. Tokuda, S. Yasuda, K. Higashi, T. Uruga, Y. Uemura, I. Yagi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 6768–6774 (2020).
- [5] M. Kato, M. Muto, N. Matsubara, Y. Uemura, Y. Wakisaka, T. Yoneuchi, D. Matsumura, T. Ishihara, T. Tokushima, S. Noro, S. Takakusagi, K. Asakura, I. Yagi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 2358–2364 (2018).
- [6] M. Kato, T. Murotani, I. Yagi, *Chem. Lett.*, **45**, 1213–1215 (2016).