

## 研究成果報告書

|           |     |                                |                   |
|-----------|-----|--------------------------------|-------------------|
| 研 究 題 目   |     | 固液界面での分子間相互作用の理解に基づく革新的触媒反応場設計 | 実 施 年 度<br>2019年度 |
| 代 表 研 究 者 | 所 属 | 山口大学大学院<br>創成科学研究科             |                   |
|           | 氏 名 | 片山 祐                           | 印                 |

1. 研究の目的・背景

**研究背景**

環境問題の深刻化や化石資源の枯渇に伴い、エネルギーの効率利用を実現する高効率な電極触媒開発が盛んに行われている。触媒反応が進行する「舞台」である触媒-溶液界面のうち、触媒材料、特にそのバルクの性質に着目した研究開発例は多い。最も一般的な方策としては、材料の合金化などを応用したバルク電子状態の制御による反応中間体の吸着エネルギー最適化がある<sup>[1]</sup>。これらは一定の成果を挙げているが、**常に問題となるのが、バルクの特性と実際に反応に関与する触媒最表面の特性との乖離**である。そこで比較的簡単に触媒最表面を設計できる手法として触媒表面修飾が注目されている。特に、緻密な自己組織化膜の立体障害を応用した例は多数報告されており、防食剤としての応用<sup>[2]</sup>のほか、近年では中空円錐構造など特殊な構造を持つ分子の修飾により反応選択性を制御した例もある<sup>[3]</sup>。また、適切に表面修飾分子を選択することで触媒近傍の活性種濃度を上昇させ、活性を向上させた研究もある<sup>[4]</sup>。

そこで本研究では、触媒表面修飾法をベースとした、**バルクの性質に頼らず、反応機構・反応中間体の吸着エネルギーを分子間相互作用を利用して直接的に制御する新たな手法の構築**を目指す。具体的には、分子設計の幅が広い**①有機小分子による触媒表面設計**（有機小分子-反応中間体の相互作用の利用）と電解質中のカチオン種の最適化による**②電極近傍の溶液構造の制御**（電解質-反応中間体の相互作用の利用）を組み合わせ、これまで触媒設計時に考慮されてこなかった**反応中間体の周辺環境、即ち「局所反応場」の設計**を試みる。

[1] Markovic, N. M. *et al. Surf. Sci. Rep.* **45**, 117 (2002). [2] Love, J. C. *et al. Chem. Rev.* 105, 1103 (2005). [3] Genorio, B. *et al. Nat. Mater.* 9, 998 (2010). [4] Snyder, J. *et al. Nat. Mater.* 9, 904 (2010).

**研究目的**

- ・ 表面修飾分子の①官能基設計・②電解質中のカチオン種設計による、反応中間体の表面安定性、さらには反応機構への影響解明
- ・ 局所反応場設計に応用可能な因子（表面修飾分子、イオン種の特性など）の明確化
- ・ 局所反応場設計による触媒特性の向上

**マイルストーン**

I：表面修飾に用いる有機小分子の設計、合成。実際に電極上に修飾した表面修飾電極について、様々なカチオン種を電解質に含む条件下で基礎電気化学測定を行う。

II：SEIRAS 測定により、I で得られた電極上における鍵中間体を直接観察する。

III：I、II で得られた実験的事実を幅広く局所反応場設計へと応用する。

## 2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

**マイルストーン I（達成）**：表面修飾に用いる有機小分子の設計、合成に成功しており、マイルストーンを計画通り達成した。安価な硫黄とアルケン部位を持つ有機化合物（スチレン）を混合することで、**表面修飾分子（Poly(s-st)と呼称）の合成に成功した**。Pt モデル電極上への修飾、さらに電気化学環境下での安定性も確認した（Figure 1）。異なるスルフィド結合長をもつ表面修飾分子を合成することで、既存手法では困難であった修飾分子の表面被覆率の制御に成功した。

実際にこれらの電極を用いて、塩基性条件下メタノール酸化反応を進行させたところ、その活性が表面修飾分子の被覆率に依存しており、**被覆率 20%の場合に活性が最大となる**ことが明らかとなった（Figure 2）。

**マイルストーン II（概ね達成）**：I で得られた表面修飾 Pt 電極の塩基性条件下メタノール酸化反応進行中の SEIRAS 測定に成功した（Figure 3）。SEIRA スペクトルの解析結果より、**表面修飾分子に固有の吸収に加えて、メタノール酸化反応の鍵中間体（CO 吸着種）の直接観察に成功した**。その吸収波数を比較したところ、Pt-CO 間の結合が弱まっていることが示唆された。以上より、**表面修飾分子によって中間体の吸着エネルギーが影響を受ける**ことが明確となった。一方、当初想定していたカチオン種とその周囲の溶媒構造が中間体の吸着エネルギーに与える影響はほとんど確認されなかった。

**マイルストーン III（一部達成したがさらなる検討が必要）**：SEIRAS を軸とする反応解析の結果により、II で確認された優れた活性は、表面修飾分子に含まれる表面修飾分子に含まれる疎水性のベンゼン部位と、反応種であるアルコールのアルキル部位との高い親和性によるものであることが示唆された。そこで、**疎水性相互作用による活性向上効果が期待できるアルキル部位が長いアルコール類（プロパノール・ブタノールなど）の酸化反応を行ったところ、想定通り活性が大きく向上することが明らかとなった**。一方で、親水性の燃料を用いた反応（アンモニア酸化反応や水分解反応）については、今回開発した表面修飾分子による反応活性向上効果は確認できなかった。これらの反応に最適な反応場設計のためには、表面修飾分子に OH 基や COOH 基などの親水性の官能基を導入する必要があると考えられる。

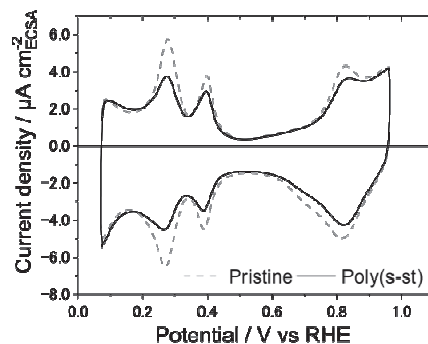


Fig. 1 Cyclic voltammograms for pristine and poly(s-st)-modified Pt catalysts in 0.1 M KOH at a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>.

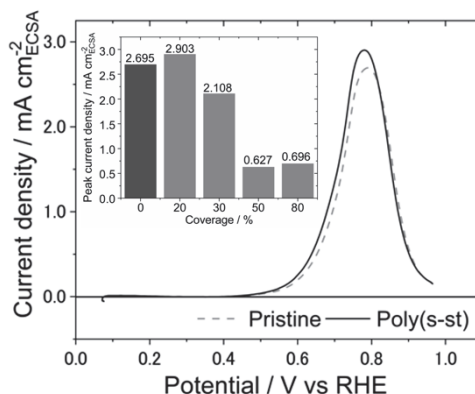


Fig. 2 Linear sweep voltammograms for pristine and poly(s-st)-modified Pt catalysts in 0.1 M KOH-0.1 M CH<sub>3</sub>OH at a scan rate of 50 mV s<sup>-1</sup>. Inset shows MOR peak current density for poly(s-st)-modified Pt catalysts.

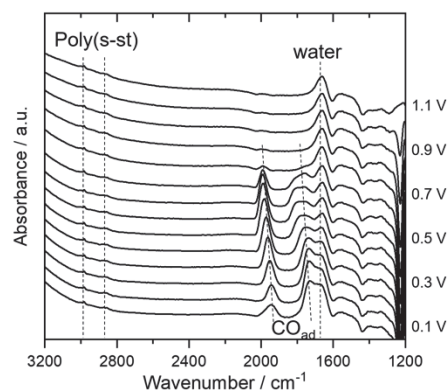


Fig. 3 *In situ* SEIRA spectra of poly(s-st)-modified Pt surface during MOR.

### 3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請時の計画通り、回転ディスク電極装置一式とポテンショガルバナスタットを導入した（1,404,000 円）。申請金額と助成金額との差分は、当初計画していた国内旅費を基盤経費で支出することにより相殺した。残額（46,000 円）は電気化学測定関連の消耗品（ガラス器具、作用極、対極）や、分子合成に必要な試薬の購入に充てた。

### 4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究により、表面修飾により Pt モデル電極での電気化学反応（主にアルコール酸化反応）の活性を向上させることに成功した。アルコール酸化反応は、次世代のエネルギー変換デバイスとして期待される燃料電池においても有用な反応である。本研究の成果を発展させることで、高効率な直接アルコール型燃料電池（アルコールを燃料として用いる燃料電池のこと）が開発できれば、既存の燃料電池の普及を阻む要因の一つである水素燃料の貯蔵・運搬の困難さを解決した新しいタイプの燃料電池を提案できる。そのために、今後は表面修飾による触媒設計を、より比表面積が大きなナノ粒子触媒へと応用し、実際に膜-電極接合体（MEA）を作製することで、より実用に近いフェーズでの検討を行う。

結果項でも述べたように、本研究では疎水性の燃料（アルコール燃料）でのみ活性向上を確認した。種々の電気化学反応に応用範囲を拡大するためには、親水性の官能基や極性を持つ官能基など様々な特徴をもつ官能基における検討が引き続き必要である。本研究により、安価な硫黄と任意の官能基とアルケン部位を持つ有機化合物を混合することによる、簡便な表面修飾分子の合成法を確立した。これにより、既存の手法で用いられていた、高価かつ分子のバリエーションが限られていたチオール類縁体を用いることなく、安価に表面修飾分子を設計することが可能である。これを基盤とすることで、これまでに表面修飾による触媒設計が検討されてこなかった様々な電気化学反応への本手法の適用と、それに伴う反応活性の向上が期待される。

### 5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

- [1] Asuka Morinaga, Hiromori Tsutsumi, Yu Katayama\* Electrospun Cu-Deposited Flexible Fibers as an Efficient Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst *ChemPhysChem* 20, 2973-2980 (2019). 表紙掲載
- [2] 松村 徳之、松本 友、崔 亮秀、片山 祐、堤 宏守 ベンゼン環を有する有機-硫黄共重合体を表面修飾した白金触媒上でのメタノール酸化反応挙動 第34回中国四国地区高分子若手研究会
- [3] 松本 友、片山 祐、堤 宏守 硫黄-有機化合物共重合体を表面修飾した Pt 電極上でのアルコール酸化反応挙動 2019 年日本化学会中国四国支部大会
- [4] 片山 祐 電極-電解質界面での電気化学反応のリアルタイム解析 日本分析化学会中国四国支部 宇部・山陽小野田地区講演会(招待講演)