

室温大気下で作動可能な亜酸化窒素無害化電極触媒の開発

研究代表者 北海道大学 大学院地球環境科学研究所 教授 八木 一三

共同研究者 北海道大学 大学院地球環境科学研究所 准教授 加藤 優

共同研究者 北海道大学 大学院環境科学院 大学院生 馬 正威

1. 緒言

近年、農薬や家畜排泄物などの影響で地下水中の硝酸性窒素汚染が問題となっている。硝酸性窒素を一定量以上含む水摂取による様々な健康被害が知られており、環境省の地下水の継続監視調査では、環境基準超過井戸本数と超過率とで硝酸性窒素が全項目中最多となっている(図1)[1]。さらに、微生物等による脱窒過程(硝酸イオン(NO_3^-)を窒素分子(N_2)まで還元する過程)で生じる安定中間体、亜酸化窒素(N_2O)は、二酸化炭素(CO_2)の310倍もの地球温暖化係数を有し、大気寿命が 116 ± 9 年と長いにも関わらず、大気濃度が300 ppb程度であることから、あまり重視されていなかった。しかし、最近の研究では大気中の N_2O 濃度が19世紀半ばから急激に上昇し、産業革命前(18世紀半ば)に比べて22%上昇していること(図2)、成層圏における N_2O の光化学反応がオゾン層破壊にも寄与しており、今や今世紀最大のオゾン層破壊物質として知られていること、大気中 N_2O 濃度増加の原因が農業における窒素肥料や畜産による堆肥製造にくわえて、化学工業や排水、化石燃料の燃焼など、人間の様々な活動に帰されること等が報告されている[2]。したがって、地下水や工業排水、下水中の硝酸を窒素まで還元できる触媒はもとより、その分解過程の中間体や化石燃料の燃焼時、下水道における汚染物の分解時に発生し、放出される N_2O を選択的に還元できる触媒の開発が急務である。ただし、従来の気相固体触媒における N_2O 分解には 350°C 以上の温度が必要であり、水蒸気が存在する環境下ではさらに温度の上昇が必要となる他、

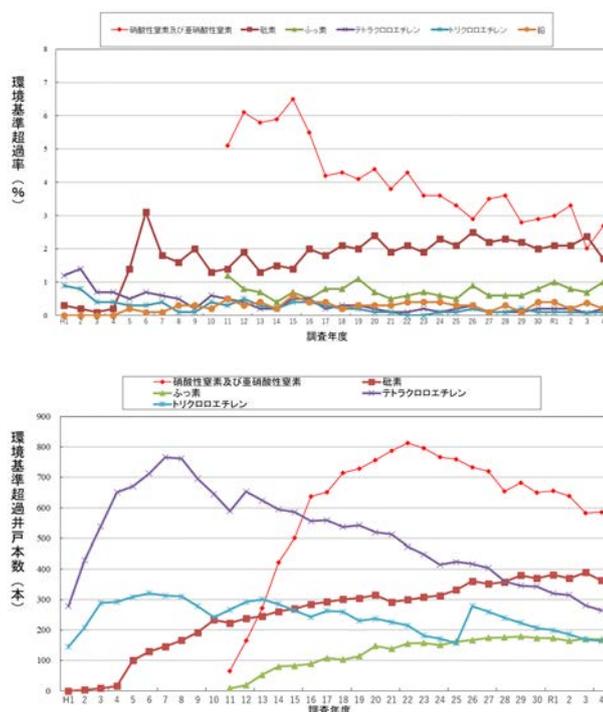


図1 環境基準超過率の推移(上)と環境基準超過井戸本数の推移(下)
(いずれも—◆—が硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素。
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素とフッ素は、平成11年に環境基準項目に追加された[1]。)

酸素が存在すると、水にまで還元される酸素還元反応が起こり、選択性も低下する。100°C程度の低温で進行する触媒の探索もなされているが、その過程には水素の供給が必要であるため、現実的とは言えない。一方、最近では太陽光発電等により、分散型の再生可能電源が手軽に利用できるようになったため、室温で水素を必要とせずに駆動できる電気分解がより身近になっており、むしろ電解装置に

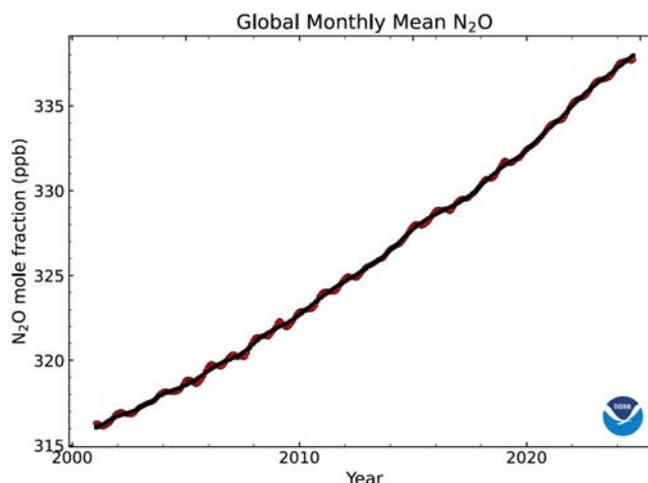


図2 N₂O 濃度変化(Global Monitoring Laboratory, https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_n2o/)

N₂O 選択的還元で電極触媒を組み込むことができれば、様々な場所で利用可能な低コスト N₂O 浄化装置へと転換できる。

これまで、本研究室ではスズ(Sn)を修飾した白金(Pt)やパラジウム(Pd)などの遷移金属電極において NO₃⁻ から N₂ までの多段階直接還元を見出しているが、その最終段階の中間生成物である N₂O の放出も依然として観測しており [3-5], N₂O から N₂ への変換効率を 100%まで高めるため、原子・分子レベルでの電極触媒構造最適化が必要である。さらに、N₂O の気相濃度を低下させるためには、プロトン伝導性高分子電解質を用いて、カソード(陰極)側では N₂O 還元反応(N₂ORR)を、アノード(陽極)側では酸素発生反応(OER)を駆動する必要があり、固体高分子形水電解セルに似た構造のセルが最適ではあるものの、大気中での運用にはカソード側で競争的に起こってしまう酸素還元反応(ORR)を抑制する必要があり、N₂ORR の選択性を如何に向上させるかが鍵となる。したがって、電気化学的 N₂O 分解装置の実用化のためには N₂ORR 能の向上と ORR 能の抑制を同時に実現する電極触媒が求められると考え、本研究を提案することにした。

本研究では、大気中・室温で作動する電気化学的 N₂O 分解装置のカソードに用いることができ、競争反応である ORR 活性を抑制した、N₂O 還元能と選択性の高い電極触媒を開発する。しかし、従来通り、Pt や Pd を用いた電極触媒では高コストで、かつ ORR 抑制が難しい。そこで、微生物中で脱窒過程の最終段階 (N₂O→N₂) を担う、亜酸化窒素還元酵素(N₂OR)の活性中心構造を模倣した電極触媒を開発することとした。N₂OR の活性中心は、多核銅錯体であり、第一配位圏に硫黄(S)が存在していることが報告されている(図3)。これまで我々は、ORR 活性の高い金属酵素ラッカーゼ(Lac)活性中心を模倣した燃料電池カソード触媒も開発してきた[6,7]。Lac も多核銅錯体を活性中心としているが、その配位子は S を含んでおらず、N₂OR の N₂O 選択性の高さは配位子の S に依存すると考えられる。そこで、これまで ORR 触媒として開発してきた多核銅錯体の配位子を S 含有分子に

置き換え、カーボン担体上に担持した触媒をそれぞれ調製することで N_2 ORR 活性と選択性に富む電極触媒へと応用することを試みた。

2. 実験方法

これまで本研究室で非白金 ORR 触媒を開発する際に用いてきた 1,2,4-トリアゾール環をベースとする複数の多核銅錯体を合成した。配位子として 1,2,4-トリアゾール(trz), 3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール(Hdatrz)および 3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール(trzS)を用いた (図 4)。触媒調製としては、文献[6]を参考に、カーボンブラック担体(Ketjen black (KB), EC300)を水に分散させ、そこに各配位子を添加させることで予め配位子をカーボン担体上に固定し、さらに硫酸銅もしくは塩化銅水溶液を添加することで、錯体を形成した。調製した触媒をそれぞれ Cu(trz)/KB, Cu(Hdatrz)/KB, そして Cu(trzS)/KB と呼称する。触媒インクは、調製した各触媒をそれぞれ適量、水 : 2-プロパノール = 4 : 1 混合溶媒中に分散させ、バインダ兼アイオノマーとして 5% Nafion 分散溶液を添加することで調製した。

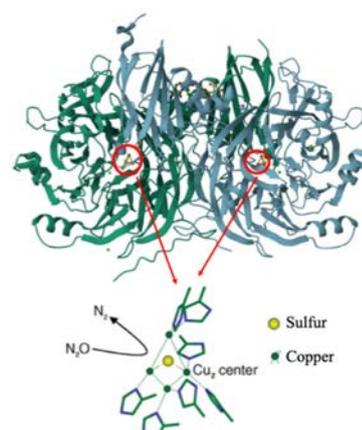


図 3 亜酸化窒素還元酵素 (N_2 OR)の構造(上, PDB-CPX-148648)と活性中心の模式図(下)

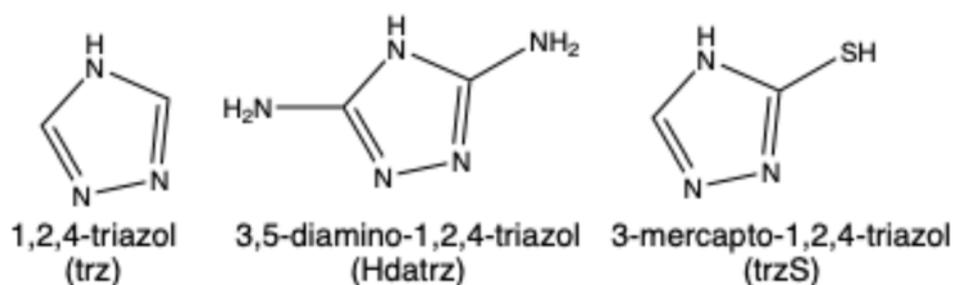


図 4 今回用いた 3 種類の配位子の分子構造

この触媒インクを、予めアルミナで研磨し、 40°C に加熱したグラッシーカーボン(GC)板の中心部 ($\phi 8\text{ mm}$ の表面が露出するようにマスキング) にできるだけ均一になるようキャストし、その後 160°C に加熱することで固着度を向上させた。この触媒塗布 GC を作用極とし、カーボンロッドを対極、 $\text{Ag}|\text{AgCl}$ 電極(飽和 KCl 水溶液)を参照極として、三極式電気化学セルを構成した。電解質として 0.1 M NaClO_4 を含む pH 2~13 の Britton-Robinson 緩衝溶液を電解質水溶液として使用し、電気化学測定は電流ブースター付ポテンショスタットを用いてサイクリックボルタメトリーで実施した。pH が異なるデータを比較するため、電位は全て可逆水素電極(RHE)に対する値に変換して示す。触媒自体の酸化還元電流応答やバックグラウンド電流は、Ar 飽和雰囲気下で計測し、 N_2O 還元反応(N_2 ORR)活性は、 N_2O 飽和雰囲気下、電位掃引速度 10 mV s^{-1} で測定し、バックグラウンド電流を差

し引いた電流により評価した。

生成物分析は、作用極と対極が配置された電解質溶液をアニオン交換膜で隔てた H 型二室三極式電気化学セルで定電位電解することで実施した。対極と参照極はいずれも N₂ORR 活性評価と同じものを用いたが、作用極については、25×25 mm²のカーボンシート両面に、N₂ORR 活性評価時の 60 倍量の触媒インクをキャストし、65℃で一晩乾燥させてから使用した。カソード室のガス分析は、マイクロガスクロマトグラフィ(μ-GC)で行い(図 5)、窒素生成物アンモニア生成物の定量は、比色分析によっておこなった。

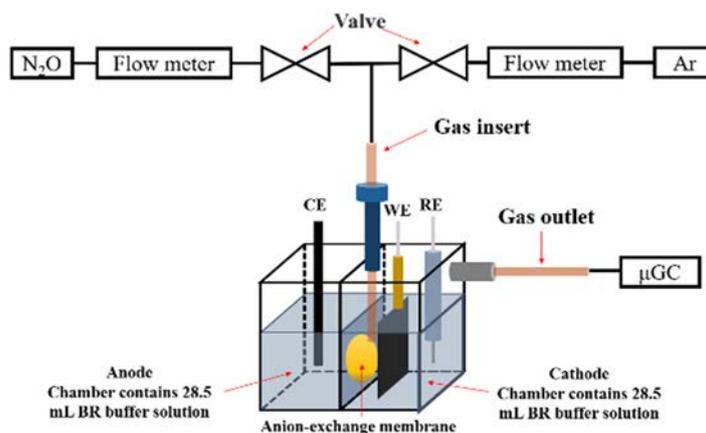


図 5 生成物分析のための H 型セルと実験系の概略

3. 実験結果と考察

まず、各触媒を固定化した GC 電極について、pH の異なる電解質含有 BR 緩衝溶液(pH3~9 の範囲)で N₂ORR 活性を評価した。図 6 に各触媒塗布電極で最も N₂ORR 活性が高かった pH の溶液で得られた N₂O 飽和雰囲気下でのサイクリックボルタモグラム(CV)を比較した。N₂ORR 電流の立ち上がり電位(N₂ORR-onset 電位)と-0.85 V vs. RHE における N₂ORR 電流値から、各触媒の N₂ORR 活性の序列は、Cu(trz)/KB@pH3 ≧ Cu(Hdatrz)/KB@pH9 ≫ Cu(trzS)/KB@pH4 となり、予想に反して亜酸化窒素還元酵素の反応中心を模した硫黄含有多核銅錯体の活性は低かった。

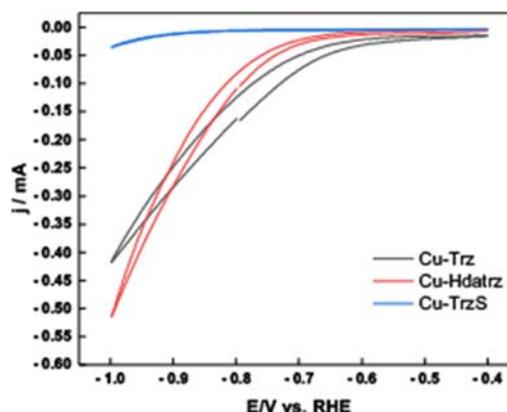


図 6 Cu(trz)/KB (pH3), Cu(Hdatrz)/KB (pH9), および Cu(trzS)/KB (pH4)各触媒の最適 pH における N₂ORR 活性を示す CV (N₂O 飽和 0.1 M NaClO₄ + BR 水溶液中, 掃引速度 10 mV s⁻¹)

そこで、活性の高かった Cu(trz)/KB と Cu(Hdatrz)/KB の 2 触媒について N₂ORR 活性の詳細な pH 依存性を評価することとした。図 7 にそれぞれの触媒の N₂O 雰囲気下・異なる pH での CV (a,b)と pH 依存性のない Ag|AgCl 電極に対する N₂ORR-onset 電位の pH 依存性(c,d)を示す。CV 曲線(a,b)の色の違いは pH の違いに対応している。いずれの場合

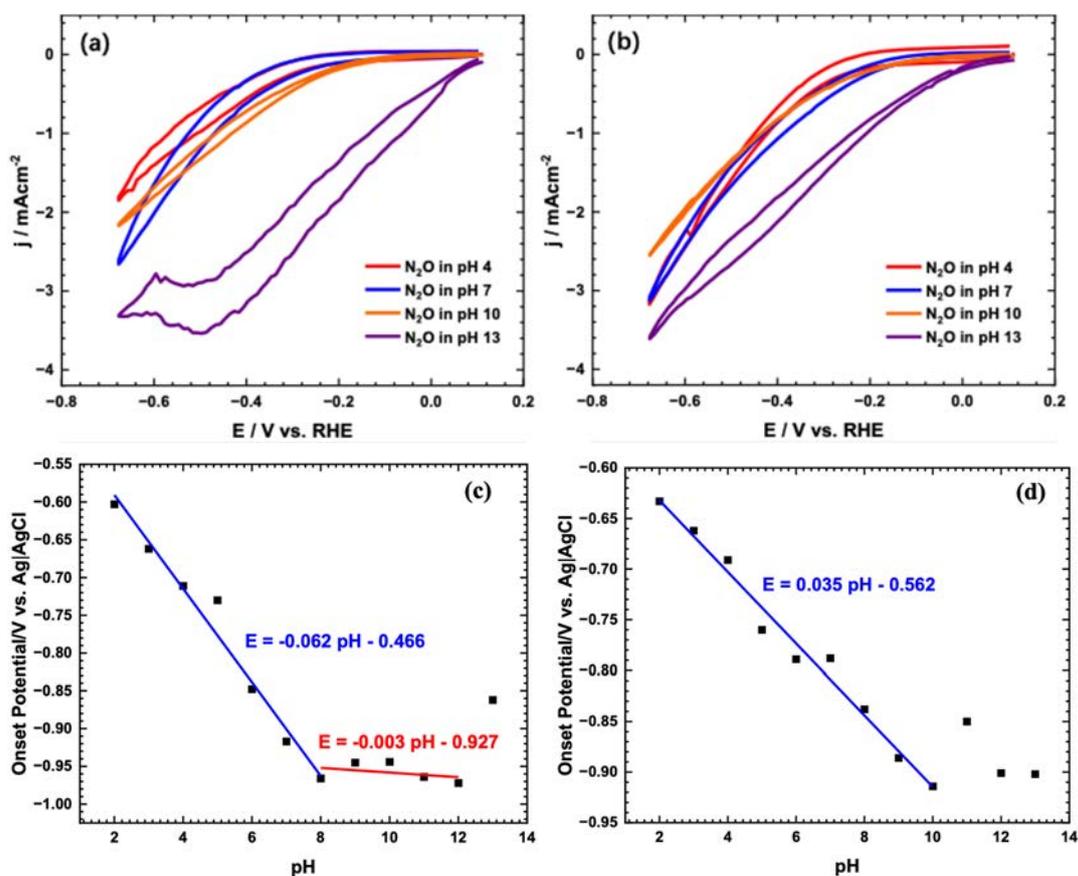


図7 (a,c) Cu(trz)/KB および(b,d)Cu(Hdatrz)/KB における複数の pH での N_2O RR を CV および N_2O RR-onset 電位の pH 依存性 ((a,b) N_2O 飽和 0.1 M $NaClO_4$ + BR 水溶液中, 掃引速度 10 $mV s^{-1}$)

も、明らかに pH13 のアルカリ水溶液中で N_2O RR-onset 電位がかなり正側にシフトし、大きな N_2O RR 電流が流れていることから、Cu イオンと trz 系配位子からなる多核銅錯体ではアルカリ性環境下で高い N_2O RR 活性を示すということが明らかである。ただし、図 7(c)と(d)を比較すると、Cu(trz)/KB では N_2O RR-onset 電位の pH 依存性が酸性側から中性領域にかけて負電位方向に $-62 mV/pH$ でシフトするが、中性～アルカリ領域ではほとんど変化がなくなり、最後に pH13 で正電位側に大きくシフトしている(図 7c)。一方、Cu(Hdatrz)/KB では、 N_2O RR-onset 電位は強酸～弱アルカリ領域で負電位方向に $-35 mV/pH$ でシフトするが pH11 で一旦正電位シフトするものの、強アルカリ側ではほぼ一定に落ち着いている(図 7d)。pH に依存した onset 電位の変化は、プロトンが関与する反応でしばしば観測される挙動であり、 $-59 mV/pH$ のシフトが水素発生/酸化反応 (2 電子 2 プロトン移動反応) や ORR (4 電子 4 プロトン移動反応) などで観測される。傾きが $-59 mV/pH$ の $1/2(-28.5 mV/pH)$ や $1/3(-19.7 mV/pH)$ でシフトする場合は、2 電子 1 プロトン移動反応や 3 電子 1 プロトン移動反応が律速となっている可能性が高い。一方、pH に依存しない onset 電位については、プロトンが関与しない反応と考えて良い。そのため、ここで観測された pH に依存する、あるいは依存しない onset 電位のシフトは、錯体触媒か

ら N_2O への電子移動ではなく、電極から錯体触媒への多電子移動、つまり多核銅錯体の酸化還元挙動に依存していることを示している。実際、 $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$ 錯体触媒における ORR の研究で、 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Hdatrz}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{\text{I}}(\text{Hdatrz})$ 錯体の酸化還元反応が 2 電子 1 プロトン移動反応であり、ORR-onset 電位も -29 mV/pH でシフトすることが報告[8]されている。したがって、 $\text{Cu}(\text{Hdatrz})/\text{KB}$ の N_2ORR 活性サイトは、ORR の場合[7,8]と同様、 $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$ 錯体であると考えられる一方、 $\text{Cu}(\text{trz})/\text{KB}$ では、 $\text{Cu}(\text{trz})$ について既に複数の錯体構造が形成されることが報告されているが[9]、 $\text{Cu}_3(\text{trz})_3$ 三核錯体でも $\text{Cu}_x(\text{trz})_x$ 多核連結錯体であっても Cu^{I} 個あたり 1 電子 1 プロトン移動反応が起こっているものと考えられる。

以上のとおり各触媒における pH に依存した多核銅錯体の酸化還元挙動は興味深いが、ここでは N_2ORR 活性に特化しているため、我々が以前実施していたアルカリ領域での非白金電極触媒における ORR に関する研究[6]で、 $\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2$ 錯体の X 線吸収微細構造 (XAFS) 分光のデータが蓄積されているため、 $\text{Cu}(\text{Hdatrz})/\text{KB}$ 触媒における N_2ORR に特化して検討を進めることとした。

H 型セルでの定電位電解による生成物分析をおこなうため、 $\text{Cu}(\text{Hdatrz})/\text{KB}$ 触媒を固定化したカーボンシート上の電気化学的活性サイト数を得る必要がある。Ar 雰囲気下での CV(図 8)から図中のオレンジ色網掛け部分の電気量を計算すると、 0.84 C であり、この値から $\text{Cu}(\text{Hdatrz})$ の担持分子密度が $0.64 \mu\text{mol cm}^{-2}$ であることがわかった。 $-0.2 \sim -0.6 \text{ V vs. RHE}$ の範囲で電位を 3600 s ステップして得られたクロノアンペロメトリーの結果(図 9 左)で流れた電気量と、その間に得られた生成物の分析結果から、各電位におけるファラデー効率が図 9 右のとおり得られた。 -0.3 V および -0.2 V vs. RHE では、窒素生成へのファラデー効率(橙色)が 100%であったのに対し、 -0.4 V vs. RHE より負電位側では次第に副生成物として水素発生が観測され、負電位であればあるほど、水素生成のファラデー効率(緑色)が増大したことがわかる。

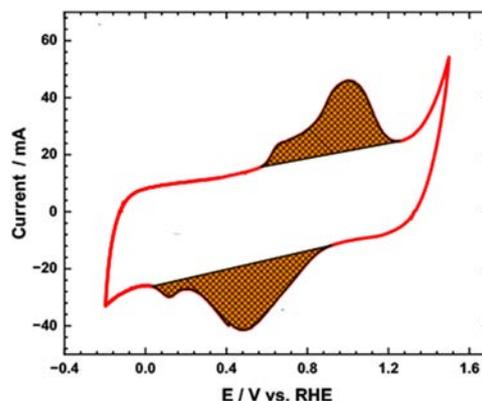


図 8 $\text{Cu}(\text{Hdatrz})/\text{KB}$ 触媒固定カーボンシート電極における Ar 飽和 0.1 M NaClO_4 を含む BR 溶液(pH13)中の CV (掃引速度 10 mV s^{-1})

図 8 で求めた担持分子表面密度と各電位におけるクロノアンペロメトリーで流れた電気量および N_2ORR のファラデー効率から、各電位における $\text{Cu}(\text{Hdatrz})/\text{KB}$ の触媒回転率 (TOF: turn-over frequency)を求めると、 -0.2 V vs. RHE では 108 h^{-1} 、 -0.3 V vs. RHE では 110 h^{-1} 、 -0.4 V vs. RHE では 294 h^{-1} 、 -0.5 V vs. RHE では 405 h^{-1} 、そして -0.6 V vs. RHE では 656 h^{-1} という結果が得られた。

これまで報告された分子触媒系での TOF を比較すると、図 10 のようにまとめることができ、今回我々が調製した $\text{Cu}(\text{Hdatrz})/\text{KB}$ 触媒は、分子系で最高の N_2ORR 活性を示した

と言える。

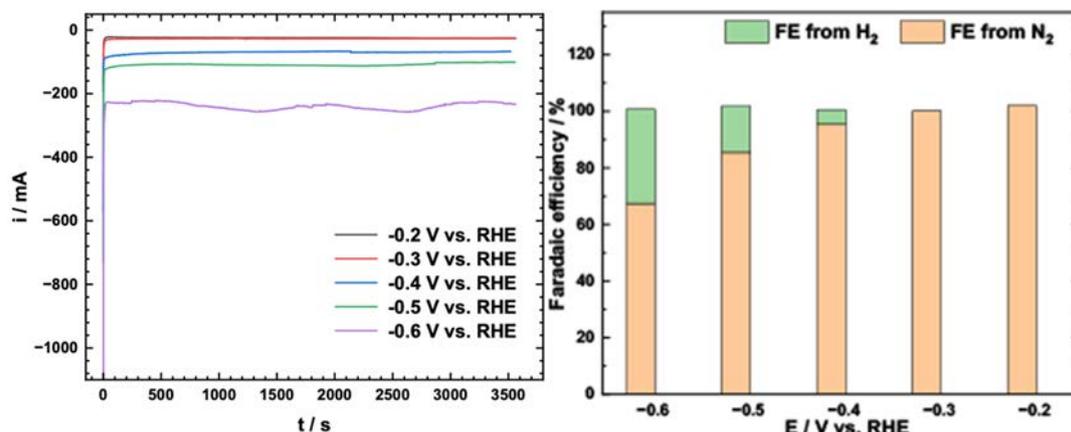


図9 Cu(Hdatrz)/KB 触媒固定カーボンシート電極における電位ステップクロノアンペロメトリーの結果(左)と生成物分析から得たファラデー効率の電位依存性(右)

4. 結言

本研究では、温室効果ガスであるとともに、今世紀最大のオゾン層破壊物質である亜酸化窒素(N₂O)の削減に資する分子系電極触媒の開発を目指した。特に、将来の N₂O 電解装置に組み込むために低コスト化を指向し、従来用いられてきた白金やパラジウムのような高価な金属を含む触媒ではなく、地殻中に多量にある銅をベースとした N₂O 還元電極触媒の開発に取り組んだ。その結果、分子系触媒としては最高活性の電極触媒を得ることができた。しかしながら、貴金属系触媒の性能と比較すると依然として数百 mV の過電圧差があり、更なる高活性化や亜酸化窒素に対する選択性の賦与などが必要である。今後、配位子の設計や異種金属の導入により、性能向上の余地は十分にあるものと考えられる。

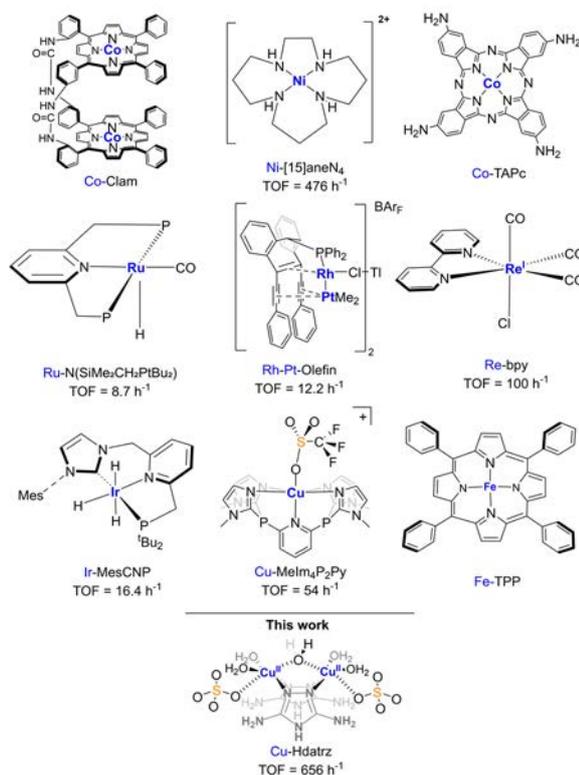


図10 N₂ORR 活性が報告された分子系触媒の構造とその TOF: Co-Clam [10], Ni-[15]aneN₄ [11], Co-TAPc [12], Ru-N(SiMe₂CH₂PtBu₂) [13], Rh-Pt-Olefin [14], Re-bpy [15], Ir-MesCNP [16], Cu-MeIm₄P₂Py [17], Fe-TPP [18], および今回の結果

謝辞

本研究は、2023年度 公益財団法人 JFE21 世紀財団 技術研究助成の支援を受けて実施いたしました。関係各位に感謝の意を表します。

参考文献

1. 環境省 水・大気環境局, 令和4年度地下水質測定結果 (2024).
2. H. Tian *et al.*, *Nature* **586**, 248-256 (2020).
3. M. Kato, M. Okui, S. Taguchi and I. Yagi, *J. Electroanal. Chem.*, **800**, 46-53 (2017).
4. M. Kato, Y. Unuma, M. Okui, Y. Qu, J. Zheng, S. Taguchi, F. Kiguchi, M. Torihata, Y. Gao, N. Hoshi, I. Yagi, *Electrochim. Acta* **398**, 139281 (2021).
5. A.C. Sarker, M. Kato and I. Yagi, *Electrochim. Acta* **425**, 140628 (2022).
6. M. Kato, K. Kimijima, M., H. Notsu, K. Ogino, K. Inokuma, N. Ohta, H. Uehara, Y. Uemura, N. Oyaizu, T. Ohba, S. Takakusagi, K. Asakura and I. Yagi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 8638-8641 (2015).
7. M. Kato, M. Muto, N. Matsubara, Y. Uemura, Y. Wakisaka, T. Yoneuchi, D. Matsumura, T. Ishihara, T. Tokushima, S. Noro, S. Takakusagi, K. Asakura and I. Yagi, *ACS Appl. Energy Mater.* **1** (5), 2358-2364 (2018).
8. M.S. Thorum, J. Yadav and A. A. Gewirth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 165-167 (2009).
9. T. Yamada, G. Maruta and S. Takeda, *Chem. Commun.*, **47**, 653-655 (2011).
10. J. P. Collman, M. Marrocco, C. M. Elliott, M. L'Her, *J. Electroanal. Chem.*, **124**, 113-131 (1981).
11. I. Taniguchi, T. Shimpuku, K. Yamashita, H. Ohtaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **13**, 936-938 (1990).
12. J. Zhang, Y.-H. Tse, A. B. P. Lever, W. J. Pietro, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1**, 323-331 (1997).
13. R. Zeng, M. Feller, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 5720-5723 (2017).
14. P. Jurt, A. S. Abels, J. J. Gamboa-Carballo, I. Fernández, G. Le Corre, M. Aebli, M. G. Baker, F. Eiler, F. Müller, M. Wörle, R. Verel, S. Gauthier, M. Trincado, T. L. Gianetti, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 25372-25380 (2021).
15. R. Deeba, F. Molton, S. Chardon-Noblat, C. Costentin, *ACS Catal.*, **11**, 6099-6103 (2021).
16. I. Ortega-Lepe, P. Sánchez, L. L. Santos, P. Lara, N. Rendón, J. López-Serrano, V. Salazar-Pereda, E. Álvarez, M. Paneque, A. Suárez, *Inorg. Chem.* **61**, 18590-18600 (2022).

17. J. L. Martinez, J. E. Schneider, S. W. Anferov, J. S. Anderson, *ACS Catal.*, **13**, 12673-12680 (2023).
18. J. S. Stanley, X. S. Wang, J. Y. Yang, *ACS Catal.*, **13**, 12617-12622 (2023).