

Accounts of Materials & Surface Research

Catalytic function of nitrogen-doped carbon

Kenji Hayashida¹, Junji Nakamura², and Kotaro Takeyasu^{3,*}

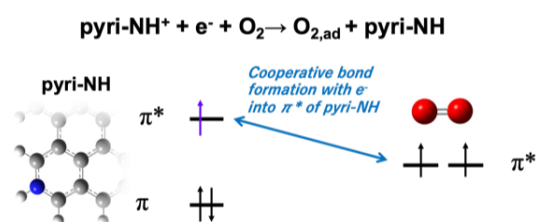
¹Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, Japan

²Mitsui Chemicals, Inc. - Carbon Neutral Research Center (MCI-CNRC), International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, Japan.

³Faculty of Pure and Applied Sciences • Tsukuba Research Centre for Energy and Materials Science • R&D Center for Zero CO₂ Emission with Functional Materials, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, Japan

takeyasu.kotaro.gt@u.tsukuba.ac.jp

Nitrogen-doped carbon catalysts, which have high activity and durability for the oxygen reduction reaction (ORR) in fuel cells, are currently attracting a great deal of attention as electrode catalysts that can replace platinum from the viewpoint of resource availability and catalyst costs. We have reported that the pyridinic nitrogen creates the active site for ORR, and that the deactivation in the acidic electrolyte is responsible for the protonation and hydration of the pyridinic nitrogen. We have also found a unique reaction-mechanism that the reduction of pyridinium ions and the adsorption of oxygen molecules are coupled. In this review paper, we summarize the understanding of the functions of nitrogen-doped carbon catalysts, and then provide principles for catalyst design.



Keyword:

nitrogen-doped carbon, fuel cell, pyridinic nitrogen, oxygen reduction reaction, reaction mechanism

Brief Personal History of Authors:

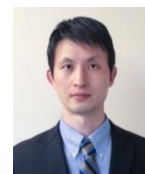
Kenji Hayashida is currently a Ph. D degree student under guidance by Assistant Prof. Kotaro Takeyasu. His major is electrochemistry and surface science. His current research interest focuses on the catalytic function and the electronic states of nitrogen-doped carbon catalysts in fuel cells.



Junji Nakamura received his doctoral degree from Hokkaido University under the guidance by Prof. I. Toyoshima and Prof. K. Tanaka in 1988. After postdoctoral work with Prof. C. T. Campbell at Indiana University and the University of Washington, he joined University of Tsukuba as a Lecturer in 1990 and was promoted to Associate Professor and Professor in 2006. In 2022, he retired from University of Tsukuba and moved to Kyushu University. He has performed surface science studies combined with heterogeneous catalysis for over 30 years.



Kotaro Takeyasu received his Ph.D. degree under the supervision of Prof. Katsuyuki Fukutani at the University of Tokyo. After postdoctoral work with Prof. Michio Okada at Osaka University, and Prof. Yoshiyasu Matsumoto at Kyoto University, he started working as an Assistant Professor at University of Tsukuba with Professor Nakamura in 2018. After leaving of Professor Nakamura to Kyushu University, he leads the group at Univ. Tsukuba focusing on surface science and non-equilibrium thermodynamics of carbon catalysts and biological reaction network.



窒素ドーブカーボンの触媒機能

林田健志¹、中村潤児²、武安光太郎³

¹筑波大学 数理物質科学研究群

²九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所附属

三井化学カーボンニュートラル研究センター

³筑波大学 数理物質系・エネルギー物質科学研究センター・ゼロ

CO₂エミッション機能性材料開発研究センター

1. 序論

地球温暖化の危機にあるが、定量的な理解が必要である。現在の全世界の CO₂ 排出量は毎年 400 億トンであり、¹ 全大気の総量が 5.5 兆トンなので、モル比で毎年 4.8 ppm 分の増加に相当する。Manabe らのシミュレーションでは、大気中 CO₂ 濃度が 300 ppm から 600 ppm まで増加すると、気温が 2.36 K 増加するとされている。^{2,3} IPCC は産業革命以前 (CO₂ 濃度 280 ppm) を基準として気温が 1.5 K 上昇すると人類生存のリスクが急上昇すると予測されている 2021 年の CO₂ 濃度は 415.7 ppm なので、⁴ 単純計算では、毎年 4.8 ppm 増加し続けるとわずか 38 年後の 2061 年に 600 ppm に到達する。切迫した状況にあるが、社会の現状認識は乏しい。

CO₂ 排出量を減らすためには、大規模な再生可能エネルギーの利用と、それに見合うエネルギー貯蔵が必要であり、水素をエネルギー媒体とする水素社会の構築が期待されている。燃料電池は水素社会で発電機として使われるが、現行の自動車用製品 (出力 100 kW) の触媒には、希少で高価 (4000 円/g) な白金が 20 g 程度使われている。⁵ 白金は 2050 年には枯渇に近づくともされており、⁶ 燃料電池の本格普及のためには、非白金系触媒の導入が不可欠である。なかでも、窒素ドーブカーボン触媒は、耐久性が高く、触媒活性もアルカリ電解質中において白金に近い

値を示す。しかし、市販の燃料電池が作動する酸性電解質中では性能が大きく低下するため、その原因解明および克服が最大の課題である。

また、カーボン触媒は耐久性が高いことから、過酸化水素合成やアルコール酸化反応、光触媒反応への利用も検討が進んでいる。web of scienceTM にて、検索欄に "carbon catalyst" と入力し、"結果の分析" から "出版年" を選んで棒グラフ表示を行うと、年毎の出版論文数を表示、ダウンロードすることができる。"catalyst" および "carbon catalyst" というキーワードで検索した年別出版論文数をプロットしたものを Figure 1 に示す。2000 年代になり、"catalyst" に占める "carbon catalyst" の割合は増加傾向にあり、

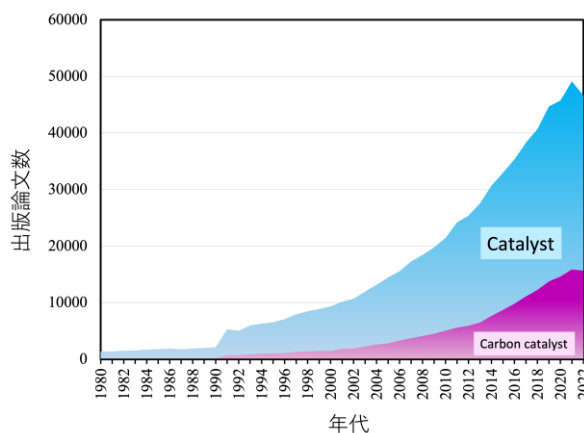


Figure 1. The publication numbers with keywords of "catalyst" and "carbon catalyst" in a year.

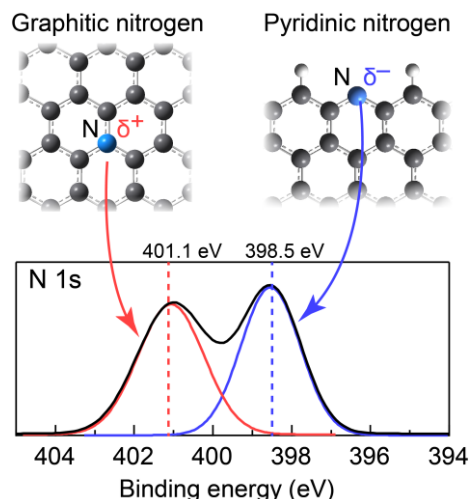


Figure 2. Graphitic and pyridinic nitrogen species and their binding energies.⁷

2022年には34%を占めるに至っている。

カーボン触媒における反応メカニズムの研究はいまだに多くはないが、最近 π^* 軌道の効果や熱化学的分子吸着と電子移動の連動反応など重要なポイントが明らかになってきた。これらの進捗に加えて、窒素ドーパカーボン触媒における触媒設計の指針についてわかってきたことをまとめる。

2. 窒素ドーパカーボンの活性点

窒素ドーパカーボンには様々な窒素種が混在しているが、その中でも炭素と2配位したピリジン型窒素と炭素と3配位したグラファイト型窒素が支配的に存在する。まず、2つの窒素種の化学的状態は全く異なることに注意する。ピリジン型窒素とグラファイト型窒素のN 1sの結合エネルギーはそれぞれ約398.5と401.1 eVであり、同じ窒素であるにもかかわらず結合エネルギーに2.6 eVもの差がある。これはそれぞれの窒素種の電荷の違いによるものとして理解することができる。通常、窒素は炭素に比べて電気陰性度が高いため、ピリジン型窒素は負に帯電する。一方、グラファイト型窒素は、価電子5つの内、周辺炭素3原子との sp^2 混成軌道の形成に3つ

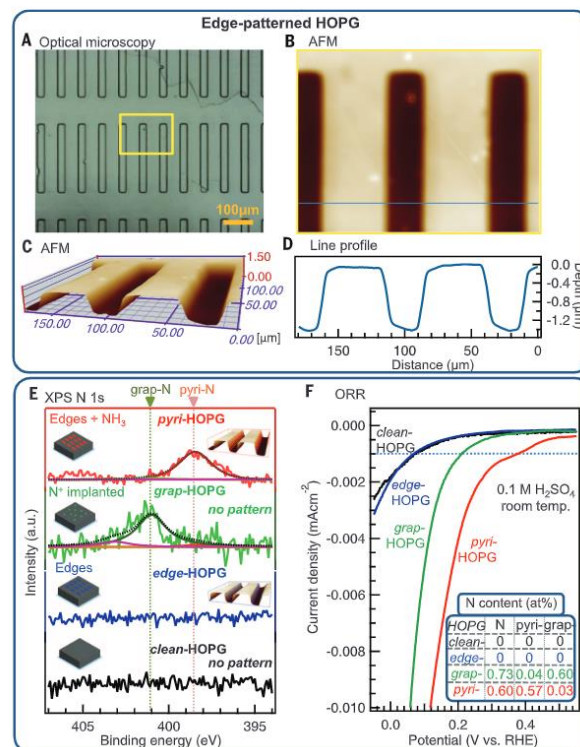


Figure 3. Structural and elemental characterization of four types of N-HOPG model catalysts and their ORR performance.⁸ (A) Optical image of patterned edge-N-HOPG. (B) The AFM image obtained for the region indicated by the yellow rectangle in (A). (C) Three-dimensional representation of (B). (D) Line profile of the AFM image obtained along the blue line in (B). (E) N1s XPS spectra of model catalysts. (F) ORR results for model catalysts corresponding to (E). Nitrogen contents of the model catalysts are shown as the inset in (F).

使い、残りの2つが p_z 電子であるが、この p_z 電子が部分的に安定な π 共役系に移動する。その結果、窒素原子の価電子数が元来の5から正味では減ったかたちとなり、正に帯電する (Figure 2)。⁷

Guo, Nakamuraらは、窒素ドーパカーボン触媒のモデル表面として、ピリジン型窒素およびグラファイト型窒素をそれぞれドーパしたHOPG (highly oriented pyrolytic graphite) を作り分けて、いずれの窒素種が活性点を形成するかを

調べた。⁸ピリジン型窒素は一般にグラフェンのエッジ部位に導入されるため、HOPGのように π 共役系が整った平坦な2次元平面内にはドーピングが難しい。そこで、まずHOPGにメタルマスクを用いたアルゴンイオン衝撃法によってあらかじめ1 μm 程度の深さの溝を作成し(Figure 3A-D)、次にこの試料にアンモニア雰囲気下で熱処理をすることで、溝のエッジ部位にピリジン型窒素をドーピングし、ピリジン型窒素のみがドーピングされたHOPGを調製した(Figure 3E)。最後に、これらのモデル触媒試料についてORR活性試験を行った(Figure 3F)。ORRは、電気化学的な還元反応であるため、電流の負方向への立ち上がり電位が、高電位側へあるほど活性が高いということになる。ピリジン型窒素を選択的に含んだHOPGが特に高い立ち上がり電位を示したため、ピリジン型窒素がグラファイト系炭素に触媒活性点を形成することが示された。この研究成果によって、ピリジン型窒素を選択的に導入することで窒素ドーピングカーボン触媒を高活性化できるという設計指針が立った。

3. 窒素ドーピングカーボン触媒の pyri-NH 生成と酸素吸着過程

ピリジン型窒素(pyri-N)の反応中の役割が、Takeyasu, Nakamuraらにより、モデル触媒を用いたアプローチから明らかになってきた。⁹ピリジン型窒素含有分子である1,10-phenanthroline(1,10-phen)をカーボンブラック(CB)に吸着させることで、均一な活性点を持つモデル触媒が構成される。このモデル触媒を酸性電解液中で酸素、または窒素雰囲気下で電位印加したのちのサンプルを大気に取り出し、XPS測定したものをFigure 4に示す。はじめに、酸性電解液への浸漬直後はN 1sのピークは401.7 eV付近に表れており、これはpyri-Nがプロトン化したpyri-NH⁺に対応する。ここで、酸素還元反応が進行する条件になるように、サンプルに対して

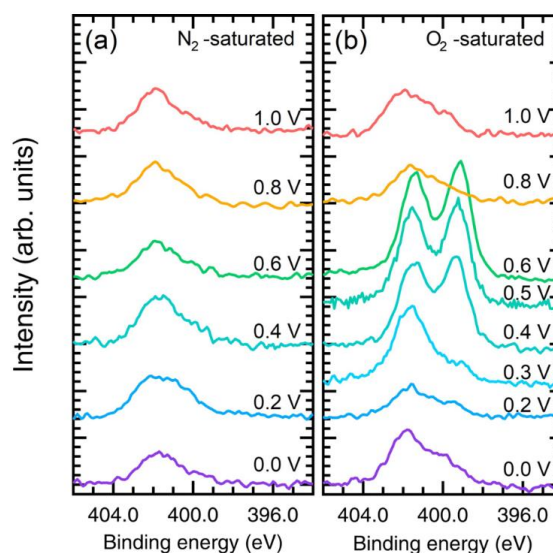
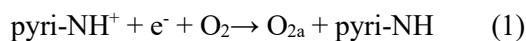


Figure 4. N 1s spectra of 1,10-phen/CB recorded after the application of different voltages in a) 1 atm N₂- and b) 1 atm O₂-saturated 0.1 M H₂SO₄ at 300 K.⁹

電位を印加する。酸素還元反応の標準電極電位は可逆水素電極電位(RHE)に対して1.23 Vであるので、そこから電位を下げていくと反応が進行し始める。酸素を導入して電位を低下させていくと、0.4~0.6 V vs. RHEで399.2 eV付近に新たなピークが観測された。このピークはpyri-NH⁺が還元されたpyri-NHのピークであると帰属されている。このとき、pyri-NHのNのピーク強度に増加が見られるが、これはpyri-NHが形成されることで水和が解けたことに起因すると考えられる。すなわち、高電位側ではpyri-Nはイオン性のpyri-NH⁺として存在しているため、水和による水分子やカウンターアニオンに覆われ、光電子強度が減少している。一方、pyri-NHが形成されると、中性種であることから水和やカウンターアニオンの吸着が解け、光電子強度が増加したと考えられる。また、窒素導入時には、印加電位の値によらず、pyri-NH⁺からピークの変化はなかった。このことから酸性電解液中において、以下の反応が進行することが明らかになった。



ここで、O₂はpyri-N近傍の炭素原子に吸着す

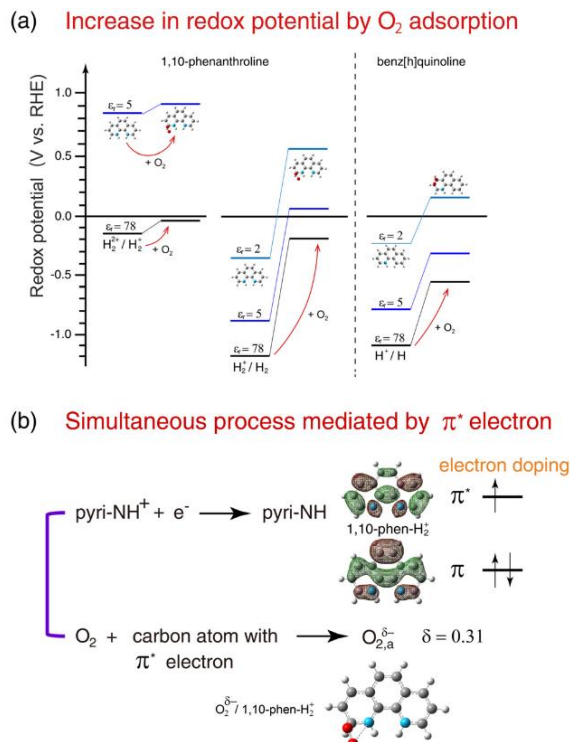
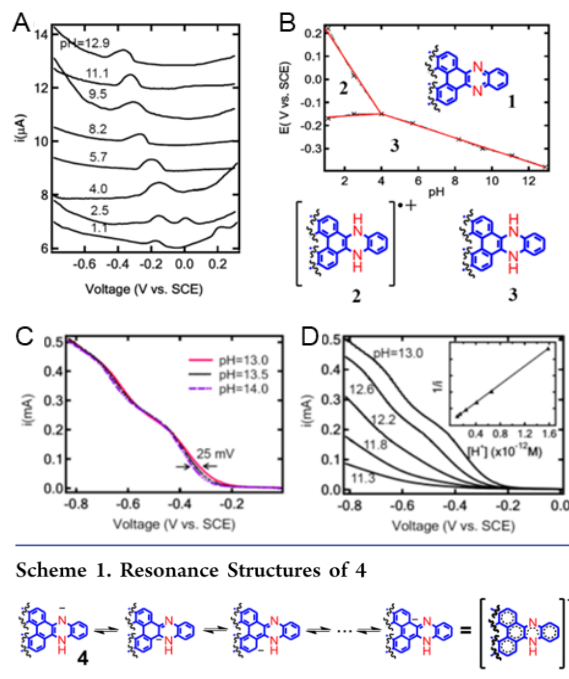


Figure 5. Proposed model for reduction of pyri-NH⁺ coupled with adsorption of O₂.⁹ a) Calculated redox potentials of pyri-NH⁺/pyri-NH with and without O₂ adsorption for 1,10-phenanthroline and benz[h]quinoline in water at different relative permittivities. b) π* electromediated simultaneous reduction, where electron is supplied into π* orbital of 1,10-phenanthroline which was used for O₂ adsorption. The energy gain due to the adsorption energy of O₂ drives the reduction of pyri-NH⁺. The adsorbed O₂ is negatively charged at δ=0.31.

る。この反応の特色は、pyri-NH⁺を還元する電子が、pyri-N 近傍の炭素原子の π*軌道に移動し、ラジカル的に振る舞う点である。さらに、その π*ラジカル電子が酸素分子と反応する。そのため、還元反応(電気化学反応)と O₂ 吸着(熱化学的反応)が「連動」する。三重項酸素分子はラジカル電子を有する炭素原子に容易に吸着するが、その吸着エネルギーゲインによって、(1)式における pyri-NH⁺の酸化還元反応の平衡が右に傾く(Figure 5a)。その結果、(1)式の還元電

Acc. Mater. Surf. Res. 2023, Vol.8 No.3, 135-146.



Scheme 1. Resonance Structures of 4

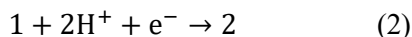


Figure 6. pH-dependent electrochemical reduction of 1.¹⁰ A. Reduction curves of 1 at various pH values measured with DPV. B. Pourbaix diagram of 1 at 25 °C constructed with the data in A. The data points are marked with crosses, and the red lines are the best linear fit for the data point. Also shown are the proposed structures for the most stable species in each region of the diagram. C. pH-dependent ORR activity of 1 in O₂-saturated solutions. ORR curves at pH values of 13.0, 13.5, and 14.0. D. ORR curves at pH values lower than 13.0, showing the decreasing ORR activity with pH. The inset shows the 1/i ~ [H⁺] plot obtained from the data at -0.43 V, including some data points at pH values not shown here, and the best fit (solid line).

位が高くなり、触媒活性が高くなる。還元反応が起きなければ O₂ は吸着できないと見ることもできる。これが「連動」の意味である。

Li らも、酸素還元反応条件で pyri-NH が形成することを実験的に確かめている。¹⁰ Liらの実験では、フェナジン骨格を有するグラフェンを合成し、モデル触媒として用いている。この触媒を

用いて、pyri-NH の生成電位を測定した結果を Figure 6 に示す。まず、pH 1-4 では2つあるピリジン型窒素は1つずつ異なる電位で還元される。高電位側の還元電位の pH 依存性をみると、傾きが 120 mV/pH であることから、下記の反応が進行すると考えることができる。



ここで、1, 2 は Figure 6 内の化学種 1, 2 に対応している。つまり、2 つの pyri-N のプロトン化と、電子移動還元が同時に進行する。この反応の酸化還元電位は、ネルンストの式を用いて

$$\begin{aligned} E_{a,\text{SHE}} &= E_a^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[1][\text{H}^+]^2}{[2]} \right) \\ &= E_a^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[1]}{[2]} \right) - 118 \text{ mV} \times \text{pH} \quad (3) \end{aligned}$$

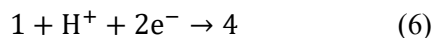
と表される。続いて低 pH 側で起こる還元では、傾きが 0 mV/pH であることから、下記のプロトンを含まない還元反応が起きると考えられる。



この式の酸化還元電位は

$$E_{a,\text{SHE}} = E_a^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[2]}{[3]} \right) \quad (5)$$

となる。一方で、pH 4 以上の領域では pyri-NH 生成に関する還元ピークが 1 つしか観測されておらず、その電位の pH 依存性が約 30 mV/pH であることから、彼らは 2 電子還元とピリジン型窒素 1 つのプロトン化が同時に進行すると考えた。



この反応の酸化還元電位は、

$$\begin{aligned} E_{a,\text{SHE}} &= E_a^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[1][\text{H}^+]}{[4]} \right) \\ &= E_a^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[1]}{[4]} \right) - 29 \text{ mV} \times \text{pH} \quad (7) \end{aligned}$$

である。反応式(6)は 1 個のプロトン移動と 2 個の電子移動を含むことから、式(7)にあるように 29 mV/pH の pH 依存性を示し、実験で得られた 30 mV/pH と合致する。ここで、生成物として pyri-NH とカルボアニオンが生成している点がポイントである。その後、カルボアニオンは速や

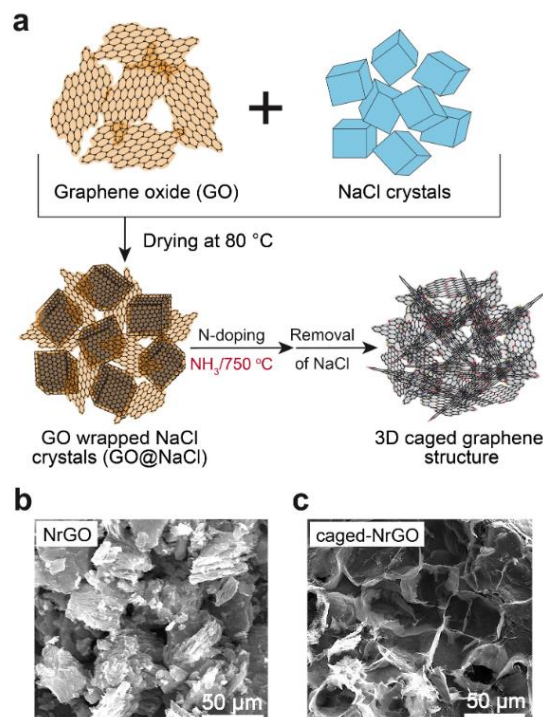


Figure 7. Preparation of the caged-NrGO catalyst, and its physical and chemical properties.¹³ a) Schematic of the synthesis of 3D N-doped porous graphene (caged-NrGO) catalysts using NaCl crystals as spacers; b), c) Scanning electron microscopy images illustrating stacked 2D graphene sheets of NrGO (Nitrogen reduces Graphene Oxide) and the 3D morphology of caged-NrGO.

かにプロトン化される。つまり、



の反応が起きて、最終的に二つの pyri-NH が生成する。さらに彼らは、Figure 6 の pyri-NH 生成に関する酸化還元電位と ORR のオンセット電位を比較した。すると、pH 13~14 の領域でのみ、pyri-NH の生成電位とオンセット電位が一致した。一方で、pH 13 以下では NH 生成より低電位で ORR が進行している (Figure 6C,D)。これらの結果から、pH 13 以上の領域では、4 が反応活性を決める中間体として機能していると考えた。反応式(6)のようにプロトン移動と電子移動がカップルする理由など興味深い疑問点は残るが、重要なのは pyri-NH 生成が酸素吸着を促進するのに使われる点である。pyri-NH の酸素

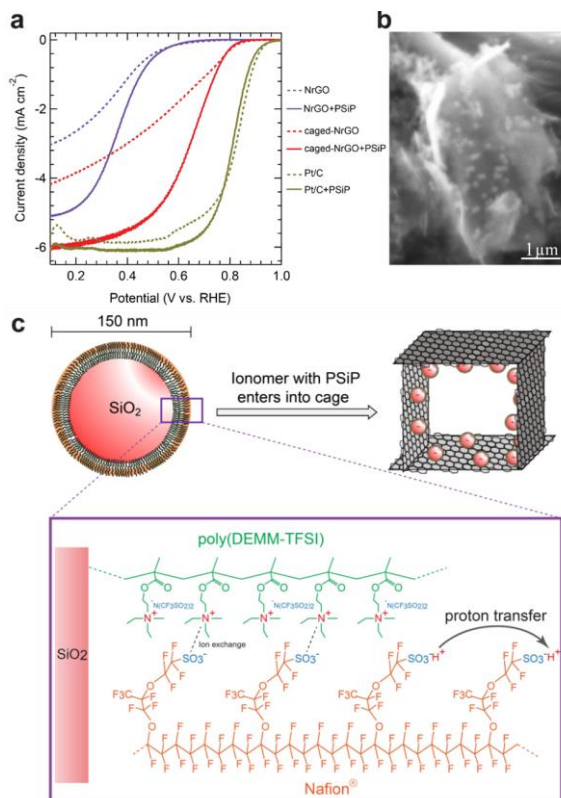


Figure 8. Promotion of the activity of caged-NrGO by the introduction of PSiP.¹³ a) Linear sweep voltammograms of the ORR for NrGO (purple), caged-NrGO (red) and Pt/C(20 wt %) (yellow) with (dotted lines) and without (solid lines) PSiP with a rotation speed of 1600 rpm for the disk electrode measured in an O₂-saturated 0.1 M H₂SO₄ electrolyte; b) Scanning electron microscopy images of caged-NrGO with PSiP; c) Schematic of PSiP depicting Nafion® entering the caged-structure.

吸着への寄与については、Herrero らも第一原理計算より指摘をしており、^{11,12} π*へ注入されたラジカル電子が酸素吸着を促すのである。

4. 窒素ドーブカーボン触媒における親水性・疎水性の効果

ここで、窒素ドーブカーボン触媒の活性向上指針を考えるために、反応式(1)に注目したい。反応式(1)では、イオン性の pyri-NH⁺から反応が

スタートしている。pyri-NH⁺は電解液中で水和して安定化するため、反応式(1)の平衡が左に偏り、酸素吸着が進行しにくくなる。別の言い方をすれば、pyri-NH⁺が水和安定化することで、反応式(1)の酸化還元電位が下がり、酸素還元反応全体の開始電位も降下するのである。このことは、第一原理計算の結果からも確認される。誘電率を下げることで実効的な水和を低減させると、反応式(1)の酸化還元電位が 0.7 V 程度向上する。つまり、pyri-NH⁺の水和を抑制することで、活性を向上させることができるのである。

水和を抑制するためには、一般に疎水性を導入することが有効である。そこで、Singh、Takeyasu、Nakamura らは、蓮の葉効果によって窒素ドーブグラフェン触媒の疎水性を高めることを狙った。¹³ 蓮の葉には、数十 μm 間隔の突起があり、水が表面張力によって突起間の谷部分へ侵入しにくいいため、表面が疎水化する。蓮の葉のようなマクロな凹凸構造を導入するために、NaCl を用いたテンプレート法を利用した。具体的には、NaCl 微結晶と酸化グラフェンを混合して窒素ドーブを行った後に NaCl を水溶させることで、籠状構造を持つ窒素ドーブグラフェンを調製した (Figure 7)。この籠状窒素ドーブグラフェンの酸素還元反応活性を測定したところ、酸性溶液中でもアルカリ性溶液中とほぼ同等、かつ、白金系触媒に 0.1 V に迫るオンセット電位を示した。また、各種顕微鏡観察などによる構造解析により、籠状構造内に酸素が気体としてトラップされ、反応のメカニズムも変化していることが分かった。つまり、籠状構造にすることで蓮の葉効果が発現し、活性点近傍が疎水的になり、酸化還元反応の素過程が促進された。一方で過電圧を印加した際の電流値は白金系触媒と比較して大きな減衰を示し、活性点へのプロトン供給が十分ではないことが示唆された。そこで、プロトン伝導を担う高分子をまとった直径 150 nm 程度の SiO₂ 微粒子 (ポリマーブラシシリカ粒子: PSiP) を籠状構造内へ導入してプロトン供給の道を作った。すると、電位印加時の電流特性も白金系触媒と類似の傾向を示すまでに高めることに成功した (Figure 8)。つまり、疎水性とプロトン伝導性を両立することによって、メタルフリー

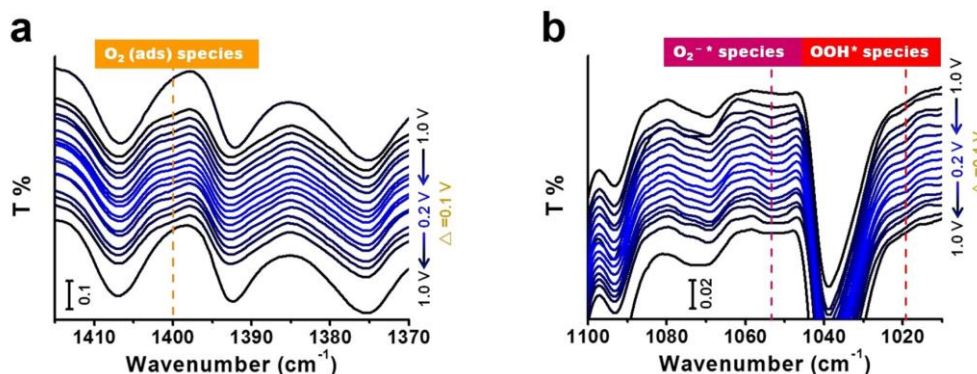


Figure 9. In situ ATR-IR spectra for monitoring dynamic evolution of the involved intermediate oxygen species, determining the rate-determining steps (RDS) and identifying the active sites on DBAD.¹⁴

触媒としては世界最高レベルの性能を持つ窒素ドーパグラフェン触媒を作ること成功した。一見相反する疎水性とプロトン伝導性を両立するうえで重要になるのが、構造上のスケールの違いである。疎水性を導入するための籠状構造は数十 μm の大きさを持ち、プロトン伝導粒子の直径は 150 nm 程度である。異なるスケールの構造によって疎水性とプロトン伝導性を導入することにより、両者を両立することができたのである。

5. 窒素ドーパカーボン触媒の酸素吸着以降の反応素過程

今後、窒素ドーパカーボン触媒を搭載した燃料電池から大きな電流を取り出すためには、過電圧が十分にかかった状態での電流特性を向上させる必要がある。このためには、反応式(1)以降に存在する律速過程を明らかにし、反応速度を高め、十分に反応物供給がなされる材料設計を行うことが重要である。窒素ドーパカーボン触媒における反応式(1)以降の過程はまだよくわかっていないが、最近 ATR-IR を用いた中間体の観測が報告されている。Heumann らはピリジン型窒素含有分子であるジベンズアクリジン炭素材料に担持したモデル触媒を用いて、ORR 中での OOH 由来のピークと O_2 由来のピークを初めて観察した (Figure 9)。¹⁴ 彼らの報告によれば、In-situ IR において、電位を 1 V から下げていくと、微量ではあるが、0.8 V 付近から

OOH 由来のピークと O_2 由来のピークが現れ始めている。電位を一回 0.2 V まで下げ、再び上げていくと、約 0.9 V で OOH 由来のピークと O_2 由来のピークが可逆的に消えた。これらの結果は、アルカリ性電解液中において、律速過程に OOH、あるいは O_2 が含まれることを示している。さらに、電解質に $\text{KOH H}_2\text{O}$ 溶液と $\text{KOD D}_2\text{O}$ 溶液を使った場合に電流密度に差が現れた。これは律速過程に水の OH 結合の組み換えが起きていることを示す。これらの結果に基づいて、 $\text{O}_2^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OOH}^* + \text{OH}$ が現段階の律速過程の候補であると考えられている。

OOH* 生成後の反応過程を実験的に調べた例はないが、2つ重要なポイントがある。一つ目は、窒素ドーパカーボン触媒では特に酸性中で過酸化水素生成とその水への還元を経由する 2+2 電子還元が進行するとみられている点である。¹⁵ もう一つは、反応式(1)のように pyri-NH の生成と酸素吸着が連動する場合、触媒サイクルの中で、pyri-NH が pyri-N に戻る必要がある点である。これらの2点を考慮して、我々は次節で紹介するフラビンの例のように、pyri-NH の H と OOH* が反応して H_2O_2 を生成するとみている。この仮説の検証を含め、後段の反応メカニズムの解明が望まれる。

6. フラビン上での酸素還元反応サイトと中間体

生体内にはピリジン型窒素を含有したフラビ

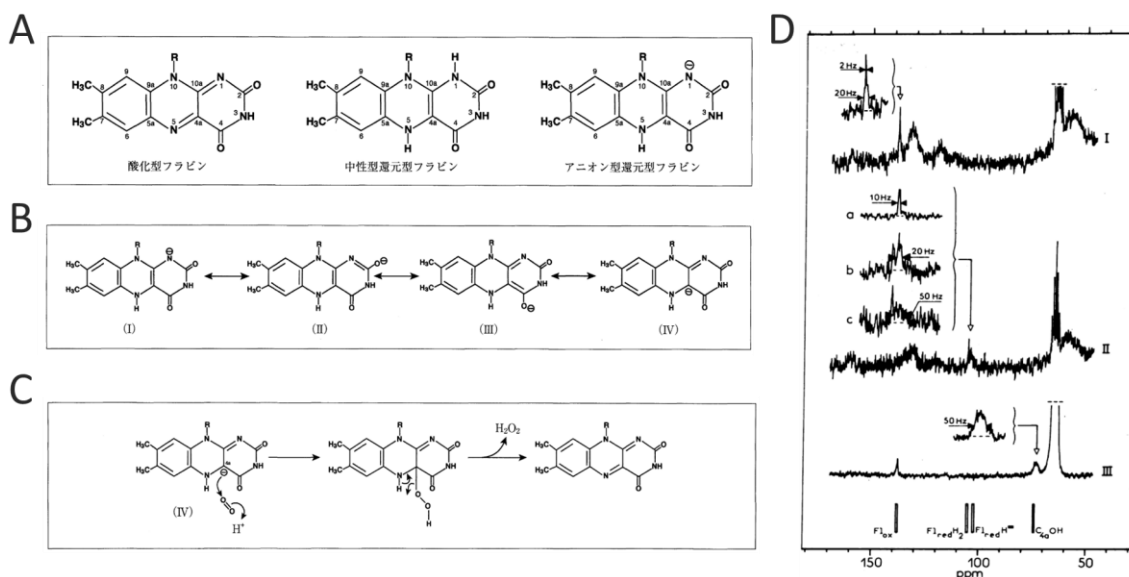


Figure 10. A) Schematics of oxidative and reduced flavins. B) Resonant mixing of anionic reduced flavin. C) Reaction of anionic reduced flavin with molecular oxygen.²² D) ^{13}C NMR spectra of the bacterial luciferase complex with FMN isotopically enriched at position C-4a.¹⁶ The spectra of oxidized (I) and fully reduced (II) complexes were recorded at 25 °C in a solvent mixture of ethylene glycol and phosphate buffer. (III) was measured after the addition of oxygen to (II) at -15 °C.

ンと呼ばれる酵素群が存在し (Figure 10A)、各種有機化合物の酸化反応と、酸素還元反応を司っている。例えば細胞内のミトコンドリア呼吸鎖では、ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NAD^+ , NADH) という水素キャリアが存在し、そこから水素 (プロトンと電子) を受け取る役を担っている。まさに、燃料電池のアノード反応が進行する。具体的には、 NADH を酸化して NAD^+ とし、 H^+ と 2e^- を受け取って、自らは還元型フラビンとなる。このとき重要なのは、**pyri-N** が水素化されて、**pyri-NH** が生成する点である (Figure 10A)。つまり、生体内においても π^* ラジカルが活用されている。さらには、還元型フラビンが生成すると、ミトコンドリア呼吸鎖では副反応として、光合成系では主反応として、酸素還元反応が進行する。つまり、窒素ドーパカーボン触媒と同様に、生体内においても π^* ラジカルが酸素還元反応を介在するのである。

フラビン上の酸素還元反応では、活性点および反応中間体が、古くから ^{13}C -NMR および可視吸収分光を用いて調べられてきた。¹⁶⁻

¹⁹Figure 10D に ^{13}C -NMR スペクトルの一例を示す。¹⁶還元型フラビンでは、Figure 10A の 4a 炭素が電子リッチとなっており、100 ppm 付近にピークを持つ。すなわち、4a 炭素がカルボアニオンとして振る舞う。なお、4a 炭素ピークの帰属には、4a 炭素を含む各炭素原子に選択的に ^{13}C を含ませた合成フラビンの ^{13}C -NMR スペクトルを用いている。^{16,20}酸素を導入すると、この 4a 炭素ピークが消え、代わりに 70-80 ppm 付近にピークが現れる。このピークは OOH が吸着して電子吸引した 4a 炭素ピークであると帰属されているが、 O_2 もしくは O_2 、OOH が吸着した状態を区別した確定的な結果は無い模様である。 ^{13}C -NMR スペクトルにおける 70 – 80 ppm のピークに対応して、可視吸収スペクトルでは 390 nm 付近に吸収ピークが現れることがわかっている。^{18,21}また、常温で触媒サイクルを回した場合には、 ^{13}C NMR スペクトルが酸化型のものに直ちに帰ることから、Figure 10C のような反応サイクルが提案されている。すなわち、4a 炭素サイトに吸着した酸素分子が水からプロトンを受け取ることで

OOHとなり、隣接する pyri-NH の H を受け取り、最終的に H₂O₂ として脱離するのである。

還元型フラビンは、Figure 4B のような共鳴構造をとっているが、4a 炭素における電子密度が特に高く、カルボアニオンとしてふるまうと考えられている。しかし、我々の目からみると、これは π^* ラジカルの電子がオンサイトポテンシャルによって、4a 炭素原子周辺に集まっているともいえる。 π^* 電子は非局在化しているが、4a 炭素に比較的高い密度で集まり、結果としてカルボアニオンとして振る舞うということである。これは、カーボン系の電子物性と有機化学の境界領域に位置する現象であり、非常に興味深い研究対象である。反応過程におけるフラビン上での電子の振る舞いを理解することは、窒素ドーパカーボン触媒の活性をさらに高めるうえでのヒントになるとみている。

7. 結言

本稿では、ピリジン酸窒素が ORR の活性サイトを作ること、酸性電解質中での失活はピリジン酸窒素のプロトン化・水和に起因することをみてきた。また、ピリジニウムイオンの還元と酸素分子の吸着が連動するというユニークな反応機構を紹介した。以上の反応メカニズムに基づいて、疎水性とプロトン伝導性を両立させることにより、高性能な窒素ドーパカーボン触媒を実現できることを示した。一方、生体内のフラビンをみると、窒素ドーパカーボン触媒には、pyri-N 周辺の精密な電子状態設計の余地が残されているようにみえる。また、酸素吸着以降の反応過程を明示することも、高い電流を取り出すためには非常に重要になるであろう。窒素ドーパカーボン触媒のメカニズム研究は、触媒反応、生命科学、電子物性の接点として極めて興味深い。そして、地球温暖化による不可逆な環境変化を防ぐために、今まさに触媒とデバイスの開発研究が求められる分野でもある。

文 献

- 1 Our world in data “Atmospheric concentrations,” <https://ourworldindata.org/atmospheric-concentrations>.
- 2 S. Manabe, R. T. Wetherald, *J Atmos Sci* **1967**, *24*, 241.
- 3 The Nobel Committee for Physics, *Royal Swedish Academy of Sciences* **2021**, 1.
- 4 IPCC report “Chapter 3: Impacts of 1.5°C global warming on natural and human systems,” https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/03/SR15_SOD_Chapter3.pdf.
- 5 日経クロステック “ミライのFCスタックに、8万円超のプラチナ,” <https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/mag/nc/18/00007/00172/>.
- 6 NIMS “資源枯渇リスク,” <https://www.nims.go.jp/research/elements/rare-metal/probrem/dryness.html>.
- 7 R. Shibuya, K. Takeyasu, D. Guo, T. Kondo, J. Nakamura, *Langmuir* **2022**, *38*, 14430.
- 8 D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura, *Science* **2016**, *351*, 361.
- 9 K. Takeyasu, M. Furukawa, Y. Shimoyama, S. K. Singh, J. Nakamura, *Angewandte Chemie - International Edition* **2021**, *60*, 5121.
- 10 Q. Li, B. W. Noffke, Y. Wang, B. Menezes, D. G. Peters, K. Raghavachari, L. S. Li, *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 3358.
- 11 A. Ferre-Vilaplana, E. Herrero, *Electrochim Acta* **2016**, *204*, 245.
- 12 A. Ferre-Vilaplana, E. Herrero, *Sustain Energy Fuels* **2019**, *3*, 2391.

- 13 S. K. Singh, K. Takeyasu, K. Homma, S. Ito, T. Morinaga, Y. Endo, M. Furukawa, T. Mori, H. Ogasawara, J. Nakamura, *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61* e202212506.
- 14 Y. Lin, Z. Liu, L. Yu, G. R. Zhang, H. Tan, K. H. Wu, F. Song, A. K. Mechler, P. P. M. Schleker, Q. Lu, B. Zhang, S. Heumann, *Angewandte Chemie - International Edition* **2021**, *60*, 3299.
- 15 A. Muthukrishnan, Y. Nabae, *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 22515.
- 16 S. Ghisla, J. W. Hastings, V. Favaudon, J. M. Lhoste, *Proc Natl Acad Sci U S A* **1978**, *75*, 5860.
- 17 S. GHISLA, V. MASSEY, *Eur J Biochem* **1989**, *181*, 1.
- 18 J. W. Hastings, C. Balny, C. L. Peuch, P. Douzou, *Proc Natl Acad Sci U S A* **1973**, *70*, 3468.
- 19 J. Vervoort, F. Muller, W. A. M. van den Berg, C. T. W. Moonen, J. Lee, *Biochemistry* **1986**, *25*, 8062.
- 20 H. J. Grande, R. Gast, C. G. Van Schagen, W. J. H. Van Berkel, F. Müller, *Helv Chim Acta* **1977**, *60*, 367.
- 21 J. Sucharitakul, M. Prongjit, D. Haltrich, P. Chaiyen, *Biochemistry* **2008**, *47*, 8485.
- 22 三浦洸, *化学と生物* **2004**, *42*, 120.