

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14197

研究課題名(和文) 燃料電池用プラチナ系触媒の革新的バイオ調製技術の創出

研究課題名(英文) Biological preparation of platinum electrocatalysts for fuel cell

研究代表者

小西 康裕 (Konishi, Yasuhiro)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90167403

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属イオン還元細菌 *Shewanella algae* によるバイオミネラルゼーションを利用して、室温、90 minの回分操作によって、細菌内ペリプラズムにPtナノ粒子(3-5 nm)を合成した。次に、*S. algae* 細胞を破壊してPtナノ粒子を液相に剥離させた後、Ptナノ粒子を活性炭粒子に付着させて電極触媒を調製した。燃料電池のアノード触媒として、バイオ調製Ptナノ粒子担持活性炭は、市販のPt触媒(活性炭担持、化学合成用)に比べて約1.7倍の触媒性能を示すことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Platinum nanoparticles were successfully synthesized by biomineralization using the metal ion-reducing bacterium *Shewanella algae*. Resting cells of *S. algae* were able to reduce soluble platinum(IV) to insoluble platinum(0) at room temperature and neutral pH within 90 min when formate was provided as the electron donor. Biogenic platinum nanoparticles of 2-4 nm in size were deposited in the bacterial periplasm. The biogenic platinum(0) nanoparticles were released from bacterial cells into aqueous solution by ultrasonic treatment of bacterial suspension with addition of sodium hydroxide. The carbon-supported biogenic platinum(0) nanoparticles were tested as an anode catalyst in a fuel cell for power production. The maximum power generation of the biogenic platinum(0)/carbon catalyst was 1.7 times higher than that of a commercial platinum(0)/carbon catalyst for chemical synthesis.

研究分野：化学工学

キーワード：白金触媒 燃料電池 バイオミネラルゼーション 金属イオン還元細菌 リサイクル 白金族金属 循環・再利用

1. 研究開始当初の背景

これまでに研究代表者は、通性嫌気性細菌である *Shewanella* 属細菌を利用して、常温・常圧の温かな条件下で、中性溶液中の白金族金属イオン (Pd(II), Pt(IV), Rh(III)) をバイオ還元することにより、金属ナノ粒子を細菌細胞の表面に合成できることを明らかにしている (図1)。このような金属イオン還元細菌 *Shewanella* 属細菌による白金族金属 (PGM) のバイオミネラリゼーションを触媒調製の視点から捉えると、常温・常圧の温かな条件下で、微生物反応を利用して貴金属ナノ粒子を生産する低エネルギー・低環境負荷型プロセスとなる。

このバイオ調製方法では、金属ナノ粒子の生産に投入されるエネルギー量や物質量が少なく、必然的に副生する廃熱や廃棄物も少ない。そのうえ、微生物処理には長時間を要するという既成概念を覆して、*Shewanella* 属細菌は 60 min 程度の短時間で しかも貴金属ナノ粒子を細胞表面に高収率で産出できることから、貴金属ナノ粒子触媒の生産効率でも優れた機能を備えている。

すでに研究代表者は、PGM の1種であるパラジウム (Pd) について、*Shewanella* 属細菌によるバイオミネラリゼーションを利用して、常温・常圧下、30分以内の短時間に収率 95% 以上の高効率に、細胞表面に Pd 金属ナノ粒子 (平均粒子径 8 nm) を生産できることを見出している。このバイオ調製 Pd 粒子をモデル反応 (液相メチレンブルー脱色反応) の不均一系触媒として用いた場合には、市販 Pd 触媒と比較して、Pd 単位重量あたりの反応速度 (触媒能) が著しく増大することも明らかにしている。

これらの斬新な知見は、*Shewanella* 属細菌の機能を活用して、複雑な工程を経ることなくワンステップで、常温・常圧で PGM ナノ粒子を高密度かつ高分散に合成できるとともに、バイオ調製 PGM 粒子には現行を大きく超える触媒活性が期待できることを示唆している。そこで本研究では、「燃料電池のプラチナ電極触媒」を「*Shewanella* 属細菌による白金のバイオミネラリゼーション」を利用して調製する新技術を創出することに挑戦することにした。

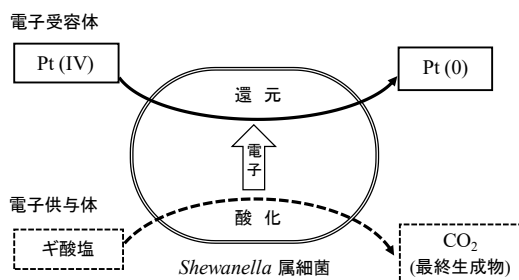


図1 *Shewanella* 属細菌による白金 (Pt(IV)) イオンのバイオ還元の様式図

2. 研究の目的

本研究では、*Shewanella* 属細菌によるバイオミネラリゼーションを利用して Pt ナノ粒子をバイオ合成するための操作条件を明らかにする。次に、バイオ調製 Pt ナノ粒子を燃料電池 (固体高分子膜型) の Pt 電極触媒に利用するために、細菌細胞を炭化して導電性を高める方法を、また細菌細胞から Pt ナノ粒子を液相に単離した後に導電性担体 (活性炭) に担持する方法を確立する。さらに、バイオ調製 Pt 電極触媒を燃料電池アノード触媒として用いて発電特性を評価し、バイオ調製 Pt ナノ粒子の燃料電池用電極触媒としての工業的利用の可能性について検討する。

3. 研究の方法

Pt(IV)イオンのバイオ還元・析出には、金属イオン還元細菌として *Shewanella algae* (ATCC 51181 株) を用いた。*S. algae* (ATCC 51181 株) は、病原性微生物ではなく、バイオセーフティがレベル1と安全な微生物である。通性嫌気性細菌である *S. algae* は、好気培養が可能であり、低コスト栄養源を用いても増殖が速い (倍加時間 15 min 程度)。このように低コスト・迅速に、しかも安全に菌体材料を確保できることから、*S. algae* は工業的応用に適した微生物である。

バイオ還元・析出実験に先立ち、TSB 液体培地 (pH 7.2) を用いて *S. algae* を温度 30°C で好気環境下において回分培養した。対数増殖期末期の細菌細胞を遠心分離 (10000 rpm, 10 min) により収穫し、緩衝液 (KH₂PO₄/NaOH, pH 7.0) で洗浄し、細胞懸濁液を調製した。Pt(IV)イオンのバイオ還元・析出実験では、嫌気性環境下において、ガラス製容器に電子供与体であるギ酸ナトリウム溶液、*S. algae* 細胞懸濁液および塩化白金(IV)酸溶液をそれぞれ所定の濃度となるように添加し、その混合液を攪拌した。その後、一定時間ごとに液試料を採取し、液相 Pt(IV)イオン濃度の経時変化を測定した。実験条件は、初期液相 Pt(IV)イオン濃度 1 mol/m³、初期ギ酸塩濃度 10~100 mol/m³、細胞濃度 4.0 × 10¹⁵ cells/m³、溶液 pH 7.0、室温である。液相 Pt(IV)濃度を ICP 発光分光分析法で測定し、*S. algae* 細胞濃度はヘマトメータ法で計測した。また、バイオ調製した Pt ナノ粒子については、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて粒子径を観察するとともに、電子線回折分析によって同定した。

Pt ナノ粒子を担持した *S. algae* 細胞の導電性を高めるために、湿潤状態の *S. algae* 細胞を濃硫酸溶液中で高温処理し、細菌細胞を炭化した。この処理温度は 100°C または 180°C であり、加熱時間は 24 h である。炭化処理後の Pt ナノ粒子担持細胞を示差熱分析 (DTA) し、炭化の程度を評価した。

バイオ調製 Pt ナノ粒子を *S. algae* 細胞から液相に剥離させるために、Pt ナノ粒子担持細胞懸濁液に 5.0 kmol/m³ になるように NaOH 溶液を添加し、150°C で 2 h の加熱処理 (化

学的破壊)した後、さらに超音波照射処理(物理的破壊)を行った。このPtナノ粒子懸濁液に担体粒子(活性炭)を添加し、溶液pHを調整することにより、バイオ調製Ptナノ粒子を担体粒子に担持させた。

以上のバイオ調製Pt触媒に対して、PEM-FC(固体高分子膜型燃料電池)におけるアノード電極触媒としての触媒活性を評価した。すなわち、燃料極にバイオ調製Ptナノ触媒を、空気極に市販Pt担持活性炭を塗布した電極を使用し、PEM-FCキットを用いて電気特性を測定した。

4. 研究成果

(1) Pt(IV)イオンのバイオ還元・析出

S. algae 休止細胞によるPt(IV)イオンの還元・析出実験を行った結果を図2に示す。*S. algae* 休止細胞とギ酸塩(電子供与体)が共存する場合には、細菌を接種後して30min以内に液相Pt(IV)イオン濃度が急速に減少し、この時点で細胞懸濁液はPt(IV)イオンを示す黄色からPtナノ粒子の生成を示す黒色へと変化した。120min後のPt(IV)イオン還元・析出率は、初期ギ酸塩濃度が10 mol/m³から100 mol/m³に増加するに伴い、70%から84%に増加することがわかった。

(2) バイオ調製Ptナノ粒子の性状評価

S. algae を用いて細胞内合成した粒子は、電子線回折分析より、Pt金属であることがわかった。バイオ調製Ptナノ粒子および*S. algae* 細胞に対するTEM写真を図3に示す。液相Pt(IV)イオンのバイオ還元によって、細菌細胞(ミクロンサイズの楕円形)の表面全域に多数のナノサイズPt粒子が生成しているのがわかる。また、バイオ調製Pt粒子の粒子径分布を図4に示す。平均粒子径が3nm程度のシングルナノサイズPt粒子であり、その粒子径の分布幅が狭いことがわかる。

Ptナノ粒子を担持した*S. algae* 細胞の薄切片試料のTEM写真を図5に示す。Ptナノ粒子の生成場は、細胞質(細胞内部)ではなく、細胞表層のペリプラズム(細胞外膜と内膜に挟まれたナノ領域)であることがわかった。これは、Pt(IV)イオンの還元・析出に参与する生体物質が、ペリプラズムに存在することを示唆している。さらに、Pt(IV)イオンが細胞内で還元されて粒子化する場がナノ領域と制約があることから、Pt粒子は必ずとナノサイズになると考えられる。

(3) Ptナノ粒子担持細胞の炭化処理

濃硫酸溶液を用いて湿式炭化処理したPtナノ粒子担持細胞のDTA分析を行った。その結果、処理温度が180°Cの*S. algae* 細胞(Ptナノ粒子担持)は、活性炭(市販Pt触媒)と同様の発熱ピークを示したことから、*S. algae* 細胞の炭化状態は活性炭と同程度であることがわかった。ただし、*S. algae* 細胞の炭化処理後には、バイオ調製Ptナノ粒子が凝集し

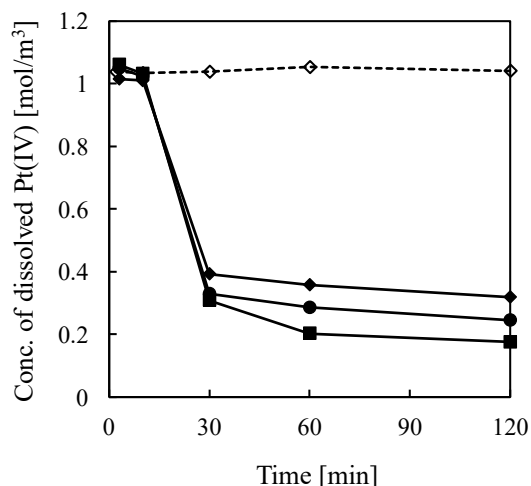


図2 *S. algae* 細胞によるPt(IV)イオンのバイオ還元・析出(*S. algae* 細胞濃度 4.0×10^{15} cells/m³)。初期ギ酸塩濃度：(■) 10 mol/m³, (●) 50 mol/m³, (◆) 100 mol/m³, (◇) 100 mol/m³ (無菌、化学対照)。

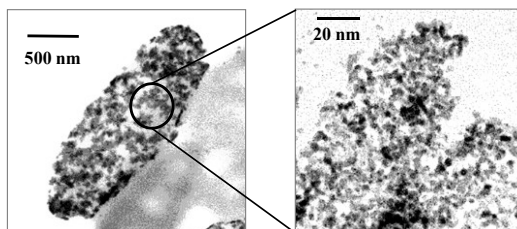


図3 *S. algae* 細胞およびPt粒子のTEM写真

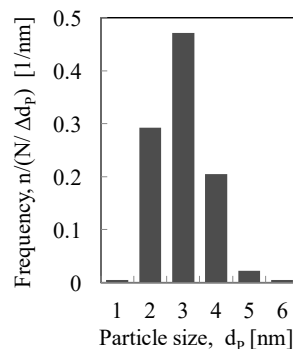


図4 バイオ調製Ptナノ粒子の粒子径分布

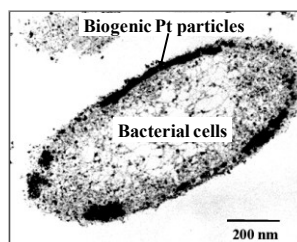


図5 *S. algae* 細胞の薄切片試料のTEM写真

ていることが TEM 観察によってわかった。

(4) バイオ調製 Pt ナノ粒子の活性炭への担持
バイオ調製 Pt ナノ粒子は、*S. algae* の細胞膜を破壊して液相に取り出すことができた。細胞膜の破壊に有効な方法は、超音波照射による物理的破壊、 5.0 kmol/m^3 NaOH 溶液を用いる化学的破壊 (150 °C, 2 h) であった。液相中のバイオ調製 Pt ナノ粒子は、凝集することなく、安定に均一分散してナノコロイドとして存在した。これは、*S. algae* 細胞の破碎によって、Pt ナノ粒子に対して保護剤として作用する生体物質が液相に溶出し、ナノ粒子の凝集が抑制されたためと考えられる。

この Pt ナノ粒子懸濁液に導電性担体粒子 (活性炭) を添加し、溶液 pH を調整することにより、Pt ナノ粒子を活性炭粒子に付着・担持させることができた。

(5) 燃料電池用 Pt 触媒としての電気特性

バイオ調製 Pt ナノ粒子触媒ならびに市販の活性炭担持 Pt 触媒 (有機合成用) を電極触媒として用いて、燃料電池の発電特性を両触媒に対して測定した結果を図 6 に示す。各種 Pt 電極触媒について、担持した Pt 単位重量あたりの最大電力密度を比較した。未処理の Pt ナノ粒子担持細胞では、乾燥細胞内ペリプラズムに Pt ナノ粒子が存在しており、乾燥細胞が非導電性のために出力がなかった。一方、Pt ナノ粒子担持 *S. algae* 細胞に対して炭化処理を行うことにより、細胞の導電性が高まり、触媒特性を示すことがわかった。炭化処理後のバイオ調製 Pt ナノ粒子担持触媒では、市販 Pt 触媒に対して 65 % 程度の出力が得られた。

さらに、バイオ調製 Pt ナノ粒子を活性炭に担持した電極触媒を用いた場合には、市販の活性炭担持 Pt 触媒 (Pt 含有率 5%、有機合成用) に比べて、Pt ナノ粒子の触媒としての表面積が大きくなり、最大電力密度が 170% に増大することが明らかになった。

(6) まとめ

金属イオン還元細菌 *S. algae* によるバイオミネラルゼーションを利用して、細菌表面に Pt ナノ粒子 (3-5 nm) を調製することができた。なお、室温、90 min の回分操作後、Pt ナノ粒子の生産収率は 80 % であった。

Pt ナノ粒子担持 *S. algae* 細胞を、濃硫酸溶液中で加熱処理することにより、細菌細胞を炭化して導電性を高めることができた。

S. algae 細胞を破壊して Pt ナノ粒子を液相に剥離させた後、バイオ調製 Pt ナノ粒子を導電性担体 (活性炭) に高分散に付着させることができた。

燃料電池の電気特性では、バイオ調製 Pt ナノ粒子担持活性炭の発電力が最も大きく、市販の Pt 触媒 (Pt 5%-活性炭担持) に比べて約 1.7 倍の触媒性能を示した。これは、市販の Pt 触媒 (化学合成用) と比較して、Pt ナノ粒子が活性炭上に高分散し表面積が大きく

なったためと考えられる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 4 件)

(1) 環境資源工学会 第 135 回学術講演会 (2016 年 6 月, 東京), 井上和俊, 斎藤範三, 野村俊之, 小西康裕, 白金ナノ粒子の微生物調製と燃料電池電極触媒への応用

(2) 粉体粉末冶金協会平成 28 年度春季大会 (2016 年 5 月, 京都), 斎藤範三, 前田真吾, 荻 崇, 横田 勝, 栃原美佐子, 野村俊之, 小西康裕, 金属イオン還元細菌によるバイオミネラルゼーションを利用する貴金属合金ナノ粒子の調製

(3) The 5th World Engineering Conference and Convention (Kyoto, December, 2015), N. Saito and Y. Konishi (招待講演), Biotechnological Recycling of Precious and Rare Metals Sourced from Post-consumer Products.

(4) 粉体粉末冶金協会平成 27 年度秋季大会 (2015 年 11 月, 京都), 斎藤範三, 本多隆一, 荻 崇, 横田 勝, 栃原美佐子, 野村俊之, 小西康裕, 金属イオン還元細菌 *Shewanella oneidensis* によるバイオミネラルゼーションを利用する白金ナノ粒子触媒の創製

[その他]

ホームページ等

[http://www.konishi-labo.chemeng.osakafu-u.](http://www.konishi-labo.chemeng.osakafu-u.ac.jp/)

[ac.jp/](http://www.konishi-labo.chemeng.osakafu-u.ac.jp/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小西康裕 (KONISHI, Yasuhiro)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号: 90167403

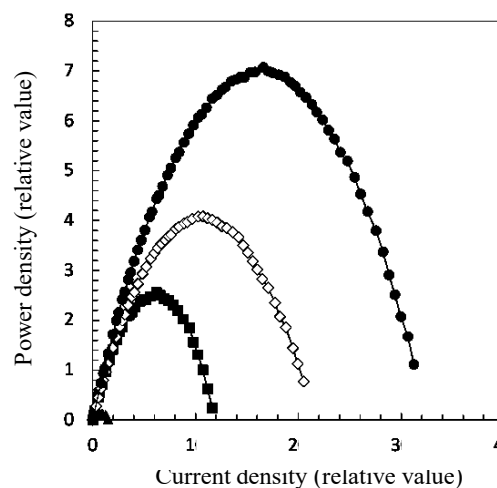


図 6 各種 Pt 電極触媒の電流-電力曲線。
(●)活性炭に担持したバイオ調製 Pt 粒子,
(◇)市販の化学合成用 Pt 触媒 (活性炭に担持),
(■)バイオ調製 Pt 粒子を担持した細菌細胞の炭化物,
(▲)バイオ調製 Pt 粒子を担持した乾燥細胞