

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750058

研究課題名(和文) ヒドロゲナーゼを範とする脱白金燃料電池酸素極の開発

研究課題名(英文) Development of a platinum-free fuel cell by using a hydrogenase model as an electrode catalyst

研究代表者

松本 崇弘 (Takahiro, Matsumoto)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90570987

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：現在の資源問題や環境問題を鑑みると、火力発電と原子力発電に依存するエネルギーシステムを早急に転換する必要がある。このような現状下で、次世代発電システムとして、排出物が水のみというクリーンな水素-酸素燃料電池が期待されている。しかし、この燃料電池の電極触媒に最適な白金は、埋蔵量に限りのあるレアメタルである。本若手研究(B)では、脱白金燃料電池の開発を目指し、白金と同等の機能を持つ自然界に存在する酵素であるヒドロゲナーゼを範とする新規環境調和型電極触媒の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：We have achieved development of a platinum-free, molecular fuel cell by means of a hydrogenase enzyme model as an electrode catalyst in this research project. This is the first example of construction of a fuel cell with a molecular catalyst. The hydrogenase is an enzyme that activates not only dihydrogen but also dioxygen, which corresponds to anode and cathode reactions of the fuel cell. We have modeled the function of hydrogenase and its active site structure to produce various molecular catalysts such as nickel-iron and nickel-ruthenium complexes to oxidize dihydrogen and reduce dioxygen. We have applied these molecular catalysts to anode and cathode of the fuel cell to generate power output. Although the power density from the molecular fuel cell is lower than platinum-based fuel cell at the present, we believe that this new technology developed in this project is quite promising in future.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：燃料電池 バイミメティクス 水素 酸素

1. 研究開始当初の背景

世界の電力の大部分は火力発電と原子力発電が担っている。地球環境問題の点から、それらに替わる実用的な発電システムの開発が必須である。その候補の1つとして、クリーンな発電システムである水素-酸素燃料電池が挙げられる。この燃料電池は発電の際に排出物として水しか生成しない。そのような燃料電池の電極触媒には白金または白金合金が最適であるが、埋蔵量に限りのある白金を使用する限り世界の電力を担うことは不可能である。すなわち、脱白金燃料電池酸素極の開発が急務である。特に、白金触媒はカソードでの使用において、過電圧が大きいことや、酸素分子の不完全還元で副生される過酸素水素による燃料電池の劣化などの問題がある。

2. 研究の目的

燃料電池の実用化に向けて、アメリカ合衆国エネルギー省が発表している 2015 年の到達目標は、定格出力 1 W/cm^2 である。これまで多くの固体触媒が脱白金カソード触媒として開発されてきたが、いずれも定格出力 1 W/cm^2 を達成していない。一方で、申請者はこれらの固体触媒とは異なり、初めて分子触媒を電極に適応した分子燃料電池を開発した (T. Matsumoto et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11202)。しかし高い定格出力は得られなかった。本研究では、燃料電池の電極触媒として高活性な分子触媒を精密設計し、実用化に向けた高出力燃料電池の開発を目標とする。また現在においては、地球環境問題の観点から環境負荷のない触媒開発が必要とされる。環境調和型の最たる触媒は自然界に存在する酵素であることはよく知られている。本申請では、水素分子活性化酵素であるヒドロゲナーゼの酸素耐性メカニズムに基づき、「ヒドロゲナーゼを範とする脱白金燃料電池用電極触媒の開発」を行う。

3. 研究の方法

「ヒドロゲナーゼを範とする白金燃料電池用電極触媒の開発」のために、ヒドロゲナーゼモデル分子触媒の開発とそれを電極に用いた分子燃料電池を開発する。分子触媒として新規ニッケル-鉄錯体、新規ニッケル-ルテニウム錯体の設計・合成を行う。開発した分子電極触媒を用いて燃料電池を作成し、電流-電圧曲線を測定し、ターフェルプロット、交流インピーダンス法、Koutecky-Levichプロットなどにより、詳細に発電システムを解析する。また、分子触媒の特性を利用し、発電後の生成物を X 線構造解析、エレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS)、ガスクロマトグラフィー (GC)、紫外-可視分光法、 ^1H 核磁気共鳴分光法 (^1H NMR) により分析する。また、アレニウスプロットなどの速度論的解析により律速段階や活性化エネルギーを決定し、触媒設計の指針とする。

4. 研究成果

(4-1) 水素分子をヘテロリティックに活性化する新規ニッケル-鉄錯体の開発 (*Science* **2013**, *339*, 682、*化学*, **2013**, *68*, 12)

アノード触媒開発では、ニッケル-鉄ヒドロゲナーゼの活性中心をモデル化した、新規ニッケル-鉄触媒 **1** を設計・合成した。この錯体 **1** を用いて、常温常圧で水素分子をヘテロリティックに開裂し、水素分子からの電子とヒドリドイオンを電子受容体とヒドリド受容体に移動させることに成功した (図 1)。これは、ニッケルと鉄の二核錯体で水素分子をヘテロリティックに活性化した世界で初めての例である。中間体であるヒドリド錯体 **2** は X 線構造解析により同定した (図 2)。構造解析は、水素分子を活性化した後に生成したヒドリドイオンはニッケルではなく、鉄に結合していることを示した。天然のニッケル-鉄ヒドロゲナーゼの活性化状態では、現在でもニッケルか鉄のどちらにヒドリドイオンが結合しているかは明らかにされていない。

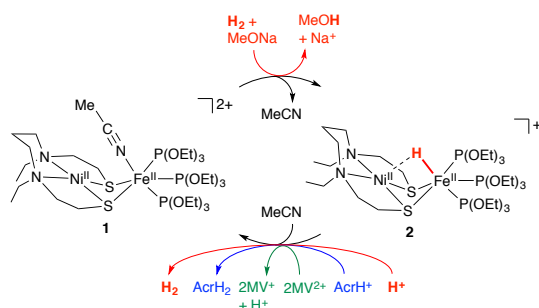


図 1 ニッケル-鉄錯体 **1** による水素分子のヘテロリティックな活性化と基質の還元反応

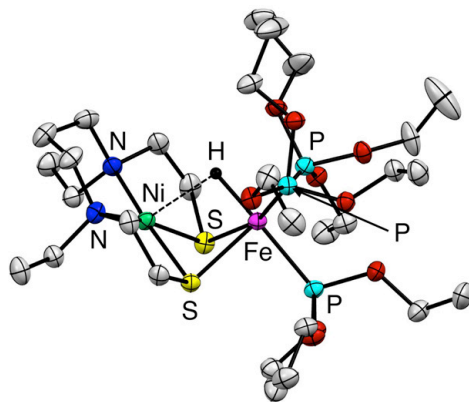


図 2 ニッケル-鉄ヒドリド錯体 **2** の構造

(4-2) ニッケル-ルテニウム錯体による水素分子と酸素分子の活性化メカニズムの速度論解析 (*Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1394、*Organometallics* **2013**, *32*, 79、*現代化学*, **2013**, *68*, 52)

最近においては、種々様々なヒドロゲナーゼが知られるようになってきており、その中でも高く注目されているのは、酸素耐性ヒドロゲナーゼである。ヒドロゲナーゼは酸素分子に鋭敏であり、空気に暴露すると失活して水素分子活性化能を喪失するものが多いが、酸素耐性ヒドロゲナーゼは、水素分子の電子により酸素分子を還元し

水にすることで、その活性中心と機能を護っている。この防御機能は燃料電池のカソードと同様の反応であり、非常に興味深い。しかし、そのメカニズムについて詳細に検討した例はこれまでにない。本研究では、水素分子と酸素分子を活性化メカニズムについてニッケル-ルテニウム錯体を用いて明らかにした。

図3に示すように、ルテニウム側の支持配位子3-11を系統的に合成し、それら配位子を用いて酸素耐性ヒドロゲナーゼモデル錯体として、ニッケル-ルテニウム錯体2a-11aを合成した。このようにルテニウム中心の電子密度を系統的に変化させ、水素分子と酸素分子に対する反応性を詳細に検討した。その結果、錯体10aと11aは水素分子、酸素分子ともに反応せず、錯体7a-9aは水素分子をヘテロリティックに活性化しヒドリド錯体7b-9bを生成した。一方、錯体2a-6aは酸素分子を活性化しペルオキシ錯体3b-6bを生成した。これらの反応追跡はESI-MS、¹H NMR等の分析法により行った。錯体3bはX線構造解析により、その構造を決定した(図4)。

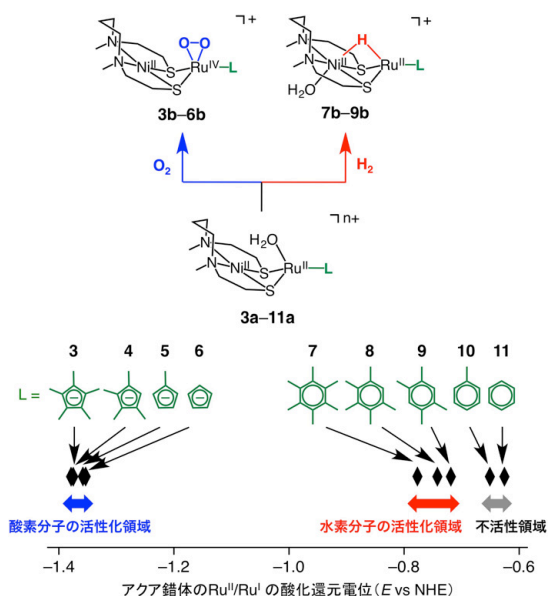


図3 ニッケル-ルテニウム錯体3a-11aと水素分子と酸素分子との反応性

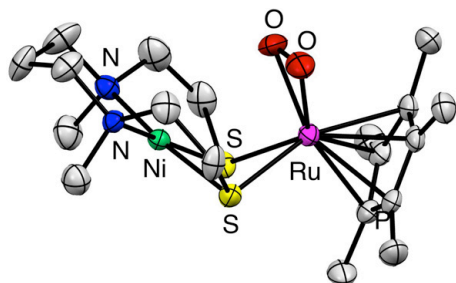


図4 ニッケル-ルテニウムペルオキシ錯体3bの構造

速度論的研究により、水素分子と酸素分子の活性化反応メカニズムを詳細に検討した。ニッケル-ルテニウム錯体7a-9aと水素分子との反応(水素分子の濃度が錯体に対して過剰)、及びニッケル-ルテニウム錯体3a-6aと酸素分子との

反応(酸素分子の濃度が錯体に対して過剰)はいずれも擬一次速度則に従った。水素分子又は酸素分子の濃度に対して擬一次速度定数をプロットすると、水素分子の場合は直線関係が得られるが、酸素分子の場合はミカエリスメンテンタイプの飽和曲線が得られた。これらの結果から、水素分子の活性化反応では図5の、酸素分子の活性化反応では図6のメカニズムが提案できる。7aによる水素分子の活性化の速度論的同位体効果(k_2^H/k_2^D)は、0.86であった。この値から、律速段階は、H-H結合の開裂よりも、O-HとRu-H結合の生成の方であると推測できる。また、酸素分子の活性化では、ペルオキシ種の生成前に中間体が生成することを示唆している。このように、よく似た骨格を持つ錯体の支持配位子をシステムティックに変え、水素分子と酸素分子の活性化メカニズムを研究した例は他にない。

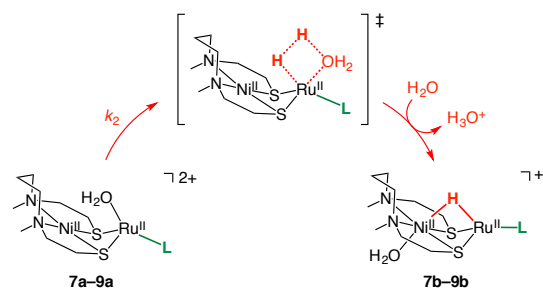


図5 速度論的研究より提案できる水素分子の活性化反応のメカニズム

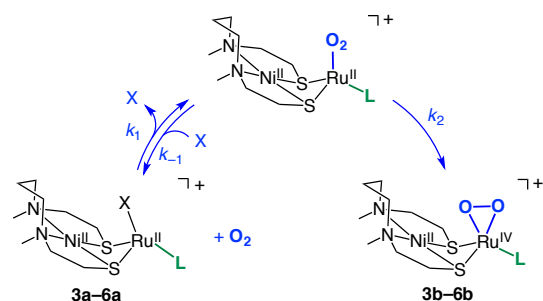


図6 速度論的研究より提案できる酸素分子の活性化反応のメカニズム

(4-3) 分子燃料電池の開発 (ChemCatChem 2013, 5, 1368、現代化学, 2013, 68, 52)

分子電極触媒として、ニッケル-ルテニウム錯体を使用した分子燃料電池を作製し、その性能評価を行った(図7)。アノード触媒としてNi^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体7b、カソード触媒としてNi^{II}Ru^{IV}ペルオキシ錯体3bを用いた分子燃料電池の起電力は0.42 Vを示し、セル電圧が0.23 V、電流密度が112 $\mu\text{A cm}^{-2}$ の時に最大電力密度は26 $\mu\text{W cm}^{-2}$ であった(図8)。一方でこれまでに、アノード触媒とカソード触媒の両極にNi^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体7bを用いた電池では、開放電圧は0.29 V、最大電流密度は64 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 、最大電力密度は11 $\mu\text{W cm}^{-2}$ という結果が得られている。このように、ルテニウムの支持配位子をヘキサメチルル

ンゼンからシクロペンタジエニルに変えることで、酸素分子還元能が向上し、その結果、最大電力密度は240%上昇した。

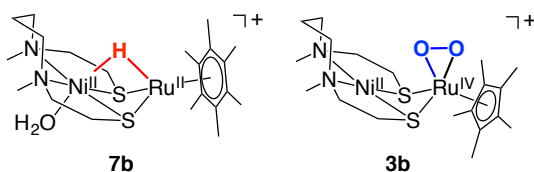


図7 燃料電池用電極触媒としてのニッケル-ルルテニウム錯体

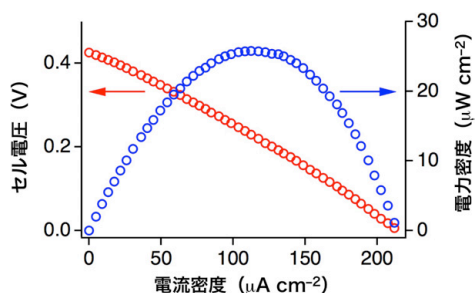


図8 分極曲線 (アノード触媒: 7b、カソード触媒: 3b)

(4-4)燃料電池電極用分子触媒の電気化学特性 (*ChemCatChem* **2013**, 5, 1368、*化学と工業*, **2013**, 66, 114)

上述した分子燃料電池の電極触媒の特性評価を行った。燃料電池のカソードにおいて、水が生成するか(酸素分子の4電子還元)、過酸化水素が生成するか(酸素分子の2電子還元)を調べるために、Koutecky-Levichプロットを行い、カソードでの酸素分子還元の電子数を決定した(図9)。過酸化水素は触媒存在下で強力な酸化力を持つOHラジカル種となり、プロトン伝導膜や触媒を劣化させてしまうため、その生成の有無を調べる必要がある。分子触媒3bをカソードに用いた際のKoutecky-Levichプロットから電子数は3.9と算出され、酸素分子が水に4電子還元されており、過酸化水素は生成していなかった。また、回転リングディスク電極によっても、過酸化水素が生成していないことを確認した。

さらに、7bと3bをカソードに用いた時のターフェルプロットを行い、交換電流密度を決定した。交換電流密度は、7bが $110 \mu\text{A cm}^{-2}$ 、3bが $250 \mu\text{A cm}^{-2}$ であり、カソードとして酸素分子を還元する能力は3bの方が優れていることを明らかにした。

また、回路に様々な周波数の交流電流を流すことにより、回路の抵抗成分を求める交流インピーダンス法により、7bと3bのカソードでのインピーダンススペクトルを測定した。いずれの酸素分子の還元反応においても反応抵抗と拡散抵抗が大きいことを示しているが、比較すると7bよりも3bの方が全体の抵抗は小さいことが分かった。

以上、本研究では、水素分子活性化触媒及び酸素分子活性化触媒の開発と、それら分子触媒の燃料電池への応用展開を行った。このように分子触媒を燃料電池へ応用した例は他になく、

本研究で得られた成果から新しい分野への発展が期待できる。

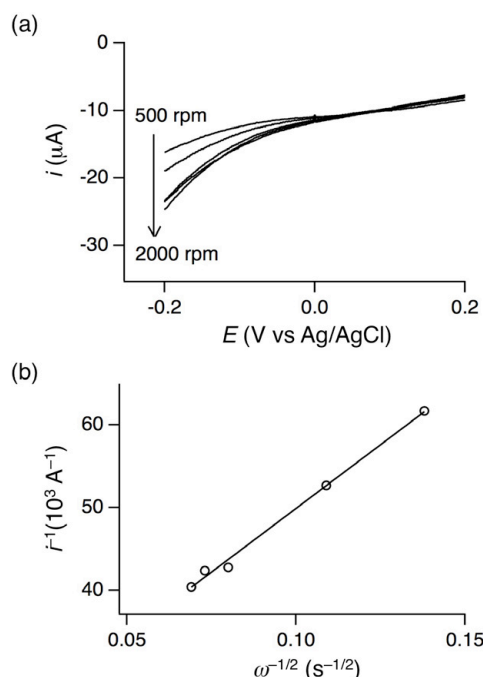


図9 カソード分子触媒3bによる酸素分子還元反応の(a)回転ディスク電極による電気化学測定と(b)Koutecky-Levichプロット

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計11件)

(1) 松本崇弘、小江誠司、水素が好き?酸素が好き? 酵素の基礎研究から分子燃料電池の開発へ、現代化学、**2013**、68、52-57. 査読有

(2) 松本崇弘、小江誠司、新しい水素活性化触媒-[NiFe]ヒドロゲナーゼに学ぶ水素からの電子抽出、化学、**2013**、68、12-16. 査読有

(3) Ogo, Seiji; Ichikawa, Koji; Kishima, Takahiro; Matsumoto, Takahiro; Nakai, Hidetaka; Kusaka, Katsuhiko; Ohhara, Takashi. A Functional [NiFe]Hydrogenase Mimic That Catalyzes Electron and Hydride Transfer from H₂. *Science* **2013**, 339, 682-684. 査読有
DOI:10.1126/science.1231345

(4) 松本崇弘・小江誠司、分子燃料電池、化学と工業、**2013**、66、114-116. 査読有

[学会発表] (計4件)

(1) 発表者: 松本崇弘
発表標題: Electron and Hydride Transfer (eHT) from H₂
学会等名: I²CNER Symposium: Catalytic Concepts for Energy
発表年月日: 平成25年9月13日

発表場所：アメリカ、イリノイ、イリノイ大学

(2) 発表者：松本崇弘

発表標題：バイオインスパイアード燃料電池触媒の開発

学会等名：福岡市産学連携交流センター入居者交流会

発表年月日：平成 25 年 5 月 31 日

発表場所：福岡、福岡市産学連携交流センター

(3) 発表者：松本崇弘

発表標題：脱白金分子燃料電池触媒の開発

学会等名：第 6 2 回錯体化学会討論会

発表年月日：平成 24 年 9 月 22 日

発表場所：富山、富山大学

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：ヒドリド金属錯体を用いて水素分子から電子を取り出す方法、および基質を還元する方法

発明者：小江誠司・松本崇弘・大島俊二・林秀樹

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2012-233783

出願年月日：2012 年 10 月 23 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://web.cstm.kyushu-u.ac.jp/ogo/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

松本 崇弘 (MATSUMOTO, Takahiro)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：9 0 5 7 0 9 8 7

(2)研究分担者：なし

(3)連携研究者：なし