

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03853

研究課題名(和文) 分子/界面の構造機能解析に立脚した新規錯体系電極触媒の開発

研究課題名(英文) Mechanistic analysis of metallocomplex-based electrocatalysts

研究代表者

山崎 真一 (Yamazaki, Shin-ichi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：80371087

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：高い電極触媒活性を有するRhポルフィリン分子と担体との界面をTEM・AFM・第一原理計算により解析し、界面における分子の配置・配向及び吸着構造の安定性を明らかにした。TEMによる実触媒の直接観察を行い、この錯体触媒ではRhが原子単位で分散していることを明らかにした。AFMによる観察から、分子はグラファイト面にface-on様式で吸着可能であるが、その吸着は強固ではないことが分かった。この結果は分子/界面の第一原理計算の結果からも支持される。得られた知見を基に、新規錯体系触媒の開発に取り組み、低過電圧CO酸化電極触媒及びグルコースの多電子酸化電極触媒を開発した。

研究成果の概要(英文)：We analyzed a Rh porphyrin, which exhibits high electrocatalytic activity, on a carbon support by TEM, AFM, and first-principles calculation, and elucidated the distribution/configuration of the molecules. Direct TEM observation of a Rh porphyrin/carbon catalyst revealed the highly dispersed Rh atom on the surface of the carbon support. AFM observation of the Rh porphyrin on HOPG indicates that the molecule can be adsorbed on the support with “face-on” manner, however, the interaction between the molecule and HOPG is not rigid. The results are supported by the first-principles calculation. Based on these findings, we have developed excellent catalysts for the electro-oxidation of CO and glucose using Rh complexes.

研究分野：電気化学

キーワード：電極触媒 Rh 走査プローブ顕微鏡 第一原理計算 透過型電子顕微鏡 燃料電池 アノード ポルフィリン

1. 研究開始当初の背景

燃料電池は高出力、かつ、小型でも高効率な発電装置であり、分散型電源として本格的に導入が進められつつある。その中でも固体高分子形燃料電池 (PEFC) は 100 度以下での常温作動が可能であり、幅広い分野での CO₂ 削減が期待されている。既に家庭用の定置用燃料電池 (エネファーム) が 2009 年より実用化され、燃料電池自動車も 2014 年より市場投入されている。このように実用化が進む燃料電池であるが、触媒として使用される白金のコストや希少性、水素インフラの普及など課題も多く、本格普及のためにはさらなるブレークスルーが必要な状況である。

PEFC においてはアノード (燃料極) で水素が電気化学的に酸化され、カソード (酸素極) で酸素が電気化学的に還元される。どちらの反応においても白金が触媒であり、特にカソードにおいてその使用量の低減が求められている。また、白金系アノード触媒は水素に対して極めて高い反応性を持つという利点があるが、不純物や反応中間体の CO によって強く被毒されるという弱点がある。このため高純度に精製された水素を燃料にするには最適だが、CO を含有する水素では性能が落ち、アルコール類を用いる場合は白金量が多く必要である。白金で酸化できないものは燃料とならないので、PEFC の燃料の選択肢はこのような白金触媒の性質で大きく制限されている。ここで白金以外の高性能アノード触媒が開発できれば、より多様な燃料が効率的に電極酸化され、燃料電池の燃料選択の幅が広がることが期待される。高密度に水素を貯蔵する技術の困難さや水素インフラ整備のコストを考えると、燃料を水素以外のものに多様化する意義は大きい。

このような白金以外のアノード触媒として、錯体系アノード触媒は有力な選択肢のひとつである。錯体系触媒は、白金触媒とは全く構造や状態が異なっているので、白金触媒が苦手な反応を起こさせることも期待できる。我々は、白金系触媒では酸化されにくい CO を低過電圧で電極酸化できるカーボン担持 Rh ポルフィリン触媒を開発してきた。この触媒を用いると白金触媒の被毒種である CO を寧ろ燃料として用いて発電できることを見出した (44 mWcm⁻²)。さらにこの CO 酸化触媒と既存の白金系触媒とを複合化することにより、高濃度 CO に高い活性を持つ錯体-白金複合アノード触媒を見出した。また、この Rh ポルフィリン触媒は、CO のみならず、条件によってはアルコールや糖類も低い過電圧で電気化学的に酸化できることも明らかになった。このように錯体系アノード触媒を用いることにより、純水素以外の燃料利用の可能性が広がることが見出されつつある。

しかしながら、その活性は未だ十分ではない。我々の開発している Rh ポルフィリン系アノード触媒は他のアノード触媒に比べて

低い反応過電圧で CO を電極酸化できるが、それでも平衡電位近傍では反応がほとんど進行しない。また、燃料によっては燃料の持つ電子数の全てを利用することができない系もある。平衡電位近傍の酸化や多電子酸化が実現できれば、純水素と同じように他の燃料 (CO 含有水素や糖類など) が効率的に燃料電池で利用されることが期待できる。ただ、平衡電位近傍での酸化反応では、過電圧をかけて反応を進行させることは許されないので、極めて難易度が高い課題である。また、多電子反応も界面で複数の素反応を集約する必要があるので、反応進行に向けた課題は大きい。

2. 研究の目的

1. で述べたような究極的なターゲットに向けて錯体系電極触媒を改良していくためには、試行錯誤的な方法論のみならず、反応機構に立脚した合理的な方法論が望ましい。本研究では、錯体系電極触媒の改良方針として、特に、担体界面における分子の特性や挙動に着目する。均一系の錯体系触媒の改良においては、反応機構に基づいた配位子の設計という方法が確立されているが、不均一系の錯体系電極触媒においては、改良の鍵となる界面上の分子の挙動と触媒活性との相関はまだほとんど解明されていない。本研究では、この界面における分子の働きを解明し、得られた知見に基づいて、目的の性能を持つ触媒を開発する。

この方法論の成功の鍵は、界面上の分子の構造と機能の相関を如何に詳細かつ定量的に明らかにできるかどうかである。これまでに我々は、電子顕微鏡・走査プローブ顕微鏡による表面解析と第一原理計算を融合させたアプローチを用いて、ナノ粒子触媒における機能と構造の関係を明らかにしてきた。本研究では分子/界面に対してこの方法論を適用し、担体上での分子の分散もしくは会合状態・担体表面での分子配向などを解明する。さらに電気化学的な触媒活性評価とあわせて議論することにより、界面での分子の機能と構造の関係を明らかにする。

3. 研究の方法

3-1. 溶液中での分子の解析

- ・既に同定されている反応中間体を第一原理計算で解析することにより、推定反応機構の妥当性を検証する。

- ・溶媒に溶けた錯体系分子の触媒反応と担体に担持された分子の触媒反応を比較することで、界面の効果を明らかにする。

3-2. 界面上の分子の機能の解明

- ・担体上の分子の分散状態を透過型電子顕微鏡によって原子・電子レベルで解析する。

- ・担体上の分子の吸着の強さ・分子の配向を、

モデル界面の走査プローブ顕微鏡解析によって明らかにする。

・これらの顕微鏡像を第一原理計算により理論的解釈に解釈する。

3-3. 触媒開発

・上記の反応機構に関する知見を元に、配位子構造の設計や表面構造の最適化を行うことにより、平衡電位近傍での電極酸化や燃料の多電子酸化を行える錯体系触媒の開発を行う。

4. 研究成果

4-1. 溶液中での分子の解析

まず、CO 酸化反応の中間体として考えられる Rh ポルフィリン-CO 錯体 (図 1 参照) の第一原理計算を行った。既にこの化合物に関しては、X 線構造やスペクトルデータが明らかにされている。この構造をもとに第一原理計算を行い、詳しい電子状態について考察した。

第一原理計算の結果、Rh ポルフィリン-CO 錯体においては、CO から Rh への σ 供与と Rh から CO への π 逆供与の双方が強いため、Rh-C の結合が強まるとともに C-O 結合が弱まる。このことは、CO が Rh ポルフィリンに結合可能であり、その Rh 原子上で活性化されやすくなっていることを意味している。また、この Rh に配位した CO の C 原子は、Fe ポルフィリン中の Fe に配位した CO の C 原子と比べると、カチオニックになっていることが分かった。この性質は水の求核置換を受けるのに有利である。以上のことから、CO 酸化機構として図 1 のような反応機構が考えられる。

次に、均一系における Rh ポルフィリン触媒の CO 酸化反応を検討した。溶液中で検討することにより、界面の影響を省いた分子自身の反応性を検討することができる。

アセトンと水の混合溶媒に Rh ポルフィリンとキノン類を溶解させ、この溶液による CO 酸化反応を評価した。電気化学的 CO 酸化反応の場合は電子の受け手は電極であるが、この反応系においてはキノン類が電子受容体として機能する。この反応系でも CO 酸化反応が進行することがわかり、分子単独でも(界面や担体がなくても)CO 酸化反応が進行することが分かった。

さらに、溶液中のキノンによる CO 酸化触媒反応を、Rh ポルフィリンを溶液に溶解させた場合とカーボンに担持した場合で、それぞれ評価した。その結果、担体に担持した方が反応が速く進行することがわかった。一般的に均一系錯体触媒は担体に固定化すると活性が低下する傾向にあるが、本触媒系においては、逆に担体に固定化することで反応性が

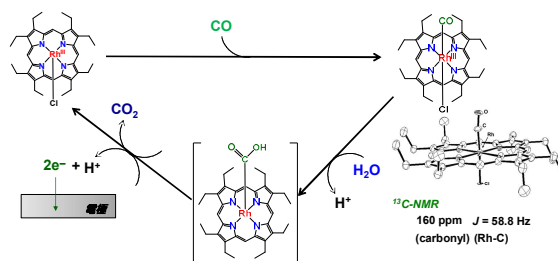


図 1 Rh ポルフィリンによる想定 CO 酸化反応機構

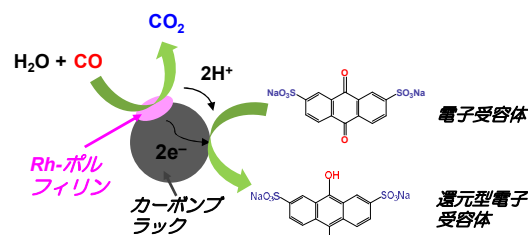


図 2 Rh ポルフィリンによる溶液中電子受容体還元における局部電池機構

上昇した。Rh ポルフィリン担持カーボンには CO 酸化電極触媒活性を有しているため、図 2 に示すような局部電池反応によって CO の酸化とキノンの還元が別サイトで進行しているものと考えられる。一方で、溶液中の Rh ポルフィリンの場合、CO 酸化とキノン還元を同一のサイトで行う必要があるため、反応点への基質のアクセスの競合が生じ、反応速度が上がらないものと考えられる。このような反応機構の差がカーボン担持系で反応が速い理由と考えられる。

以上の結果から、Rh ポルフィリンの触媒作用においてカーボン担体は必須ではないが、担体に担持された場合の方が触媒反応が速く進行することがわかった。カーボン担体は Rh 触媒作用にとって正の働きを持つと言える。

4-2. 界面上の分子の機能の解明

界面における分子の配置/配向について検討した。まず、カーボン担持 Rh ポルフィリンの STEM (走査型透過電子顕微鏡法) の直接観測を行い、Rh ポルフィリンのカーボン上での配置を検討した。その結果、Rh が原子単位でカーボン担体に幅広く分散した像が得られた (図 3)。局所的に Rh 原子が集まっているところも観測されず、概ね均一に分散していた。Rh を原子単位で分散することにより有効利用するのが Rh ポルフィリン錯体触媒のコンセプトであるが、その通り分散していることがこの TEM 像から示された。

次に、分子の界面での配向を検討するために、Rh ポルフィリン/HOPG(Highly oriented pyrolytic graphite)の走査プローブ顕微鏡観察を行った。この界面は、カーボンのグラファイト面に吸着した Rh ポルフィリン担持のモデルと考えられる。図 4 に Rh オクタエチルポルフィリン(Rh-OEP)/HOPG の AFM(原子間力顕微鏡)の観察結果を示す。ポルフィリン環と HOPG 基板が平行になるように(face-on 配向)吸着した分子と、基板とは無関係に凝集した分子の二種類が観測された。一方で Co オクタエチルポルフィリン(Co-OEP)/HOPG 界面を AFM で観測すると、2-3 層で face-on 配向で吸着した構造が全面的に見られた。また、Co-OEP の方では調製時の溶液の濃度が 0.1 μM でも分子膜を形成するのに対し、Rh-OEP ではより高い濃度にしないと分子膜を形成しなかった。これらのことを総合すると、Rh-OEP と HOPG との間に吸着性の相互作用は存在しているものの、その相互作用は Co-OEP に比べても弱いものであることがわかった。

一方で、Rh ポルフィリンと HOPG との相互作用を第一原理計算により解析した。その結果、Rh ポルフィリンと HOPG との間には吸着性の化学的相互作用が存在しないことがわかった。一方で、物理的な相互作用(分散力相互作用)は存在しており、この作用でグラファイト面と吸着していることがわかった。この計算結果から得られた Rh-OEP とグラファイトの弱い吸着様式は、先ほどの AFM 観察の結果とも整合的である。

電極触媒反応においては、極めて速い電子移動が要求される。そのためには、Rh 原子と HOPG 基板との距離を極小にできる face-on 構造が望ましいと考えられる。本解析の結果、Rh-OEP は HOPG 基板上において face-on 構造をとりうるものの、基板との相互作用は強くなく、触媒作用を高めるためには担体上で安定構造を取らせる工夫が必要であることがわかった。

4-3. 触媒開発

これらの解析結果から得られたメカニズムを触媒開発にフィードバックし、錯体系の(i)超低過電圧 CO 酸化電極触媒と(ii)グルコース多電子酸化触媒の開発を行った。

(i) Rh-錯体系 CO 酸化触媒の開発

N4 平面性分子であり、かつ、ポルフィリンよりも分子サイズが小さいテトラアザアヌレン(TAA)構造に着目した。テトラアザアヌレンに加熱還流により Rh を導入し、カーボンブラックに担持した触媒を得た。加熱還流時間を長くすることにより分子同士の重合を促進することを試みた。4-3 で述べたように錯体と基板との相互作用は強固ではなく、横方向で分子が拡散し凝集するという問題が危惧される。錯体分子の重合により、この

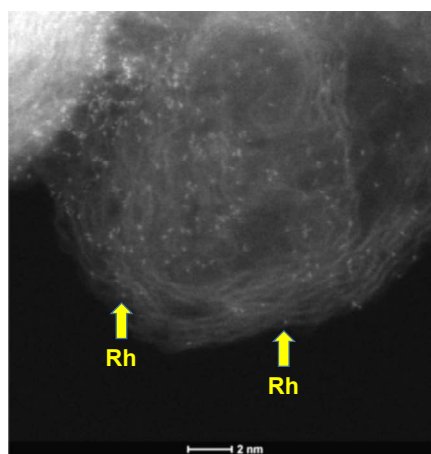


図 3. Rh-オクタエチルポルフィリン(Rh-OEP)/カーボンブラック担体の TEM 像

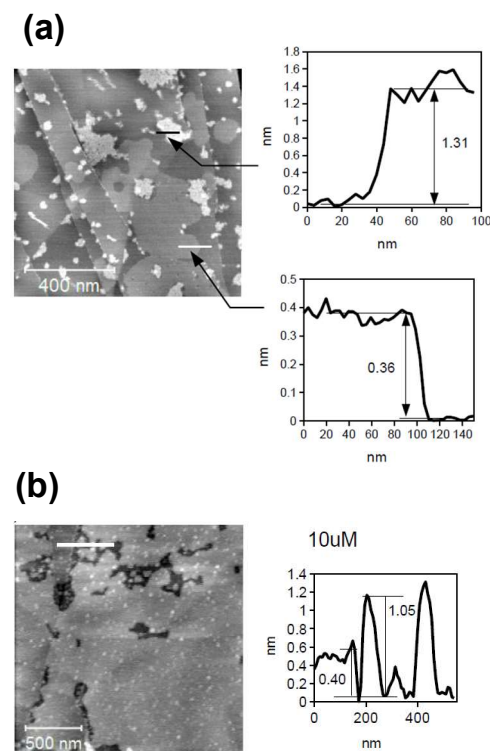


図 4. (a) Rh-OEP/HOPG と (b) Co-OEP/HOPG の AFM 像

横方向の拡散が止められる可能性がある。図 5 はこのようにして得た Rh-TAA/カーボンブラックの CO 酸化活性を表すボルタモグラムである。これまでの Rh ポルフィリン系で最も活性が高い触媒 (Rh-DPDS/C) に比べても非常に低い過電圧で CO を電極酸化可能であることが分かった。

RHE 基準 0 V 以下で(-0.05 V 付近から)酸化電流が流れ始めており、水素よりも低い電位で CO が酸化され始める。CO₂/CO の酸化還元電位は-0.12 V であるので、ほぼ酸化還元電位近傍から CO 酸化反応が進行していること

が明らかになった。本開発により、当初の目標の性能の触媒を得ることに成功した。

(ii) グルコースの多電子酸化触媒の開発

グルコースは高いエネルギー密度を有しているが、燃料電池アノードでの触媒反応が2電子酸化で止まることが多く、その高いエネルギー密度を十分に生かすことができないことが多い。既存の Rh ポルフィリン錯体系触媒でも2電子酸化である。本研究では、上記の解析で得られた知見をもとに、グルコースの多電子酸化触媒の開発を目指した。

グルコース酸化の電子数を上昇させるためには、グルコースの二電子酸化生成物であるグルコン酸の電極酸化が重要である。一般的にアルデヒド（グルコース）よりも対応するカルボン酸（グルコン酸）の方が反応性が低いので、より高い反応性を持つ触媒（錯体）分子設計が必要である。本研究では、ポルフィリン錯体と同様の平面構造を持ちながら、ポルフィリン錯体よりも電位が高いフタロシアニン錯体に注目した（図8）。分子の大きさは異なるものの、形状はほぼ同じであるので、Rh ポルフィリンで見られた原子単位での分散やグラファイト上での face-on 配向などは期待できる。

図6に Rh フタロシアニン担持カーボンによるグルコースの酸化およびグルコン酸の酸化のボルタモグラムの示す。Rh ポルフィリン触媒はグルコースの酸化のみならず、グルコン酸の酸化も触媒することがわかった。グルコース酸化反応の反応電子数を評価すると4.0であり、グルコン酸の酸化に伴い、反応電子数が上昇したことがわかった。

4-4. 結論

Rh ポルフィリン/カーボン触媒における触媒作用発現のメカニズムに関して、(i)分子自身の反応性および(ii)分子の担体上での配置・配向の観点から検討した。本研究で得られた結論を以下に示す。

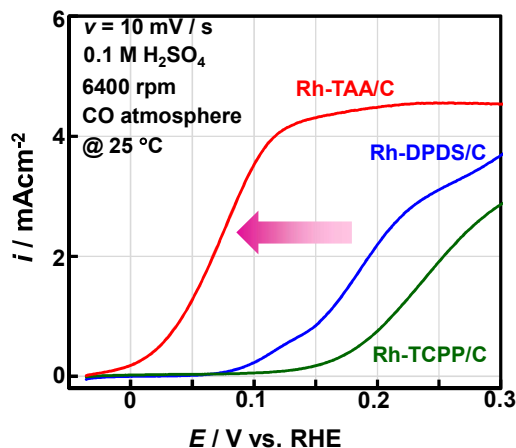


図5. Rh-TAA/カーボンブラック担体のCO酸化活性を示すボルタモグラム

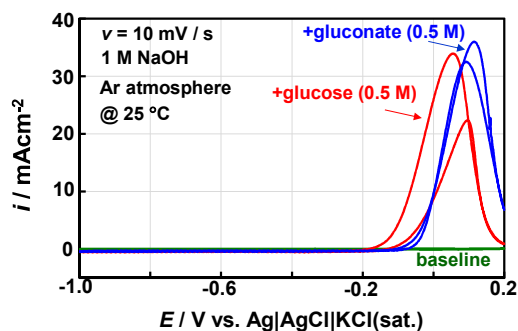


図6. Rh-PC/カーボンブラック担体の(A)グルコース酸化活性及び(B)グルコン酸酸化活性を示すボルタモグラム

1. Rh ポルフィリンによるCO酸化反応は均一系でも進行し、担体は必須ではないことがわかった。一方で、カーボン担体に担持された錯体の方がフリーの錯体よりも触媒活性が高く、担体は触媒作用にとって正の作用を及ぼしていることがわかった。
2. カーボン担体上の Rh ポルフィリン (Rh-OEP) を TEM 観測の結果、Rh が原子単位で分散していることが明らかになった。Rh 原子はカーボン担体上に万遍なく分散しており、Rh 原子が有効に利用されていることがわかった。
3. AFM 観察では、Rh-OEP 分子がグラファイト基板上で(触媒活性に有利な)face-on した構造が見られるものの、凝集した構造も観測された。このことから Rh-OEP 分子とグラファイトとの相互作用は存在するが、その相互作用は強いものではないことが示唆された。
4. Rh-OEP とグラファイトとの間の相互作用を第一原理計算で計算し、この両者の相互作用は化学的な相互作用によるものではなく、分散力による弱い物理的な相互作用であることがわかった。
5. これらの知見をもとにさらなる高性能錯体触媒の開発に取り組み、平衡電位近傍でCOを電極酸化可能な Rh-TAA 触媒を見出した。また、グルコースの多電子酸化が可能な Rh フタロシアニン触媒を見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

① 山崎真一、城間 純、朝日将史、五百蔵勉
“Removal of CO from CO-contaminated hydrogen gas by carbon-supported rhodium porphyrins using water-soluble electron acceptors”
J. Power Sources, 2016, 329, 88-93

② 山崎真一、城間 純、藤原直子、五百蔵勉
“Electrochemical oxidation of glucose and gluconate by an electrode modified with a carbon-supported Rh phthalocyanine”

③ 前田泰、多田幸平、山崎眞一
“Stability of Layered Rhodium Octaethylporphyrin in Water Studied by Atomic Force Microscopy”
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, **2018**, *16*, 253-256

[学会発表] (計9件)

① 山崎眞一、前田泰、城間 純、五百蔵勉
「燃料電池用錯体系 CO 酸化電極触媒の研究開発と機構解析」
第 61 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会、2015 年 11 月 24 日、ポスター発表

② 山崎眞一、前田泰、朝日将史、城間 純、五百蔵勉
“Mechanistic Analysis of Electrocatalytic CO Oxidation By a Rh Porphyrin on a Carbon Support”
PRiME2016(230th Meeting of the Electrochemical Society)、2016 年 10 月 06 日、口頭発表

③ 山崎眞一、城間 純、朝日将史、藤原直子、五百蔵勉
「CO 酸化触媒と電子受容体を含む定置用燃料電池用 CO 除去槽の提案」
第 57 回電池討論会、2016 年 12 月 1 日、口頭発表

④ 多田幸平、田中真悟、前田泰、山崎眞一
「耐 CO アノード用 Rh ポルフィリン触媒による CO 酸化機構に対する理論的研究」
第 119 回触媒討論会、2017 年 3 月 22 日、ポスター発表

⑤ 多田幸平、田中真悟、前田 泰、山崎眞一
「耐 CO アノード用 Rh ポルフィリン錯体の触媒機構解明に関する DFT 計算」
第 120 回触媒討論会、2017 年 9 月 12 日、口頭発表

⑥ 多田幸平、尾崎弘幸、前田 泰、山崎眞一、田中真悟
「Rh ポルフィリン錯体/カーボン電極間相互作用に関する理論研究」
第 11 回分子科学討論会、2017 年 9 月 15 日、ポスター発表

⑦ 多田幸平、前田 泰、山崎眞一、田中真悟
「炭素電極担持 Rh ポルフィリン錯体の電子状態解析」
第 20 回理論化学討論会、2017 年 5 月 17 日、ポスター発表

⑧ 前田泰、山崎眞一
“Stability of RhOEP/HOPG model electrodes in

water studied by atomic force microscopy”
The 8th International Symposium on Surface Science, 2017 年 10 月 22 日、ポスター発表

⑨ 多田幸平
“Theoretical investigation on Rh porphyrin electrocatalyst for CO-tolerance anode of PEFC”
Mini-symposium on interplay between experimental coordination chemistry and theoretical coordination chemistry, 2017 年 7 月 8 日、招待講演

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎眞一 (Shin-ichi Yamazaki)
(国研)産業技術総合研究所・エネルギー環境領域電池技術研究部門・主任研究員
研究者番号：80371087

(2) 研究分担者

前田泰 (Yasushi Maeda)
(国研)産業技術総合研究所・エネルギー環境領域電池技術研究部門・主任研究員
研究者番号：30357983

田中真悟 (Shingo Tanaka)
(国研)産業技術総合研究所・エネルギー環境領域電池技術研究部門・研究グループ長
研究者番号：50357448

秋田知樹 (Tomoki Akita)
(国研)産業技術総合研究所・エネルギー環境領域電池技術研究部門・総括研究主幹
研究者番号：80356344

朝日将史 (Masafumi Asahi)
(国研)産業技術総合研究所・エネルギー環境領域電池技術研究部門・研究員
研究者番号：90612169

竹市信彦 (Nobuhiko Takeichi)
(国研)産業技術総合研究所・エネルギー環境領域電池技術研究部門・研究グループ長
研究者番号：40357398

多田幸平 (Kohei Tada)
(国研)産業技術総合研究所・エネルギー環境領域電池技術研究部門・研究員
研究者番号：70805621