

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25708031

研究課題名(和文)多核金属活性点の構築を基盤とした燃料電池用非貴金属カーボン電極触媒の開発

研究課題名(英文)Non-Precious Metal Carbon Catalysts containing Multinuclear Active Sites

研究代表者

小野田 晃 (Onoda, Akira)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60366424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子型燃料電池は、高効率なエネルギー変換を実現する技術として最も期待されている。しかし、カソードでの酸素から水への4電子還元を伴う酸素還元反応の高活性な電極触媒の開発は以前として十分でない。本研究では、高効率に酸素還元反応を触媒している生体の金属酵素の多核金属中心を規範とし、非貴金属活性点を組み込んだ含窒素カーボン電極触媒の開発を実施した。非貴金属原料とした新たにヘム金属錯体や金属 salen 錯体を活用し、触媒活性点のプリカーサ-を調製後に焼成する手法により、触媒活性点デザインの技術を高め、高活性・高耐久性を実現した非貴金属カーボン電極材料の調製と酸素還元反応における触媒活性評価を行った。

研究成果の概要(英文)：Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) currently represent one of the most promising technologies for energy conversion. It is desirable to replace the Pt catalysts used at both of the fuel cell electrodes with non-precious metal catalysts (NPMCs). We developed a high performance NPMC for four-electron ORR, which is appropriate for use at the cathode in PEFCs. Myoglobin, which contains heme, a natural iron N4-macrocyclic cofactor, and iron salen complexes are used as the catalyst source. It is found that the Mb-based NPMC pyrolyzed at 940 °C has the highest activity toward four-electron ORR with an onset potential of 0.84 V. Our study demonstrates that myoglobin and the colencomplhas excellent potential for use as a precursor of NPMCs in construction of PEFCs.

研究分野：錯体化学、生物無機化学、触媒化学

キーワード：燃料電池 カーボン触媒 電極触媒 多核金属錯体

1. 研究開始当初の背景

エネルギー・環境問題の克服に向けて高いエネルギー変換効率の実現が期待される技術が固体高分子型燃料電池 (PEFC) であり、ボトルネックとなるカソードでの4電子還元を伴う酸素還元反応 (ORR) に照準に絞り、高活性な電極触媒の開発が国内外で勢力的に行われている (図1)。すでに実用化されている高価な白金触媒の代替材料として、カーボン材料や非貴金属触媒が次の重要なターゲットとなっている。古くは1964年に含窒素 N4 環状化合物であるフタロシアニンの金属錯体が、耐久性は低いものの ORR 活性を持つことが報告された (R. Jasinski, *Nature*, 1964)。その後、カーボン材料を担体として、金属原料と窒素原料を添加して高温焼成することにより、グラファイト状表面に金属あるいは窒素が取り込まれたカーボン触媒 (M-N_x/C 触媒) へと変換することが可能であり、酸性条件での ORR 反応における耐久性を付与可能であることが見出された。炭素担体材料や含窒素グラファイト原料の選択により、触媒活性が大きく向上することが報告され初めているが (M. Lefèvre, *Science*, 2009、Y. Nabaie, *Chem. Commun.*, 2010)、依然として白金触媒に比べると電流密度は低く、さらなる M-N_x/C 触媒の性能向上が望まれている。

燃料電池カソード酸素還元反応 (ORR)

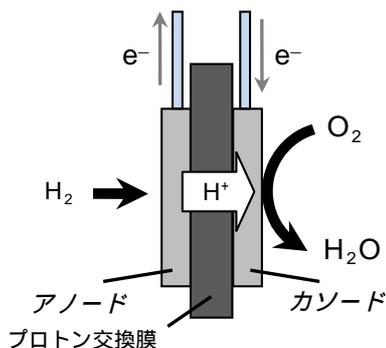
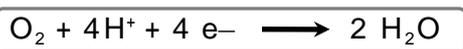


図1 固体高分子型燃料電池の構成と電極反応

2. 研究の目的

本研究では、酸素から水への4電子還元を効率的に触媒する燃料電池用カソード電極材料の開発をめざして、金属活性点を構築したカーボン電極触媒を創製する。具体的には、単一あるいは異種の非貴金属原料を、生体分子やミセル等のマトリクス中に包埋し、予め活性点のプリカーサーを調製する。その後、この含窒素カーボンの原料を担体表面に分散固定化して複合体を焼成することにより、目的の金属活性点を効率的に導入した電極材料へと導く。本手法は、従来のカソード材料作製法とは一線を画した斬新な試みである。

最近、含窒素化合物と Fe 原料から調製さ

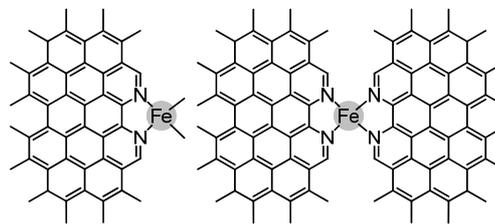


図2 M-N_x/C 触媒活性点の推定構造

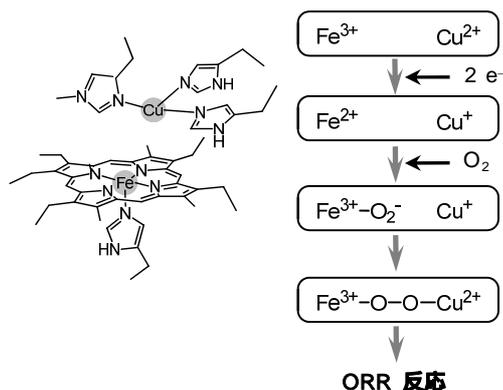


図3 金属酵素活性部位の金属中心の構造

れた M-N_x/C 触媒は、活性点構造が推定されている (図2)。Fe, Co 等の異種の非貴金属を組み合わせた M-N_x/C 触媒が、ORR 反応において高い活性を示すことから、活性点の構造は明らかにされていないが異種金属の相乗効果が推定される (P. Zelenay, *Science*, 2012)。翻って自然界に目を向ければ、ORR 反応は生体系でも利用される化学反応である。この反応はシトクロム c 酸化酵素に触媒され、その活性中心はプロトポルフィリンと呼ばれる含窒素マクロサイクルの窒素が Fe に配位したヘム分子と Cu の異種二核構造から成る。また、ラッカーゼは活性中心に銅の三核構造を持ち、過電圧が 0.1 V 以下という極めて効率的な触媒系である。これらの金属活性中心に酸素分子が配位し、O-O 結合の活性化を経て、効率的な水への還元を達成している (図3)。そこで、酵素活性中心に着目した金属活性点を、電子移動が有利なグラファイト構造に組み込んだカーボン電極触媒を創製して、高活性・高耐久性 ORR 触媒を実現する本着想に至った。

本研究では、1) Fe, Co 等の非貴金属中心をタンパク質マトリクスに包埋したプリカーサーを原料とする金属活性点を有するカーボン電極触媒の作製、2) 単一あるいは異種の非貴金属錯体を、より単純なマトリクスとしてミセルに包埋したプリカーサーを原料とするカーボン電極触媒の作製、3) 作製した触媒の金属中心の同定と触媒活性の評価を踏まえ、触媒調製を改良して高い ORR 活性を示すカソード電極触媒の作製を実施した。

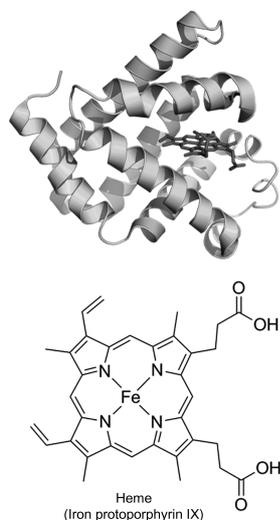


図4 ミオグロビンとヘムの構造

3. 研究の方法

- (1) 非貴金属反応中心を有する M-N_x/C カーボン触媒の調製を行う。具体的には、タンパク質マトリクス内に Fe 及び金属置換ポルフィリン錯体を近接して包埋し、カーボン担体に固定化した後に焼成し、金属活性点を有するカーボン M-N_x/C 触媒を調製する。タンパク質の窒素成分により、M-N_x/C のための十分な窒素源となる。
- (2) 使用するカーボン担体の種類 (Valcan XC-72、ketjan black 等) 焼成条件を変えた触媒試料を多数調製する。
- (3) 非貴金属反応中心を有する M-N_x/C カーボン触媒の構造同定と触媒活性評価を実施する。触媒の活性部位について、XPS, EXAFS 等の X 線分光により、構造解析を行う。また、ナフィオン膜と混合後に回転ディスク電極に塗布し、酸素飽和の過塩素酸溶液中で、ORR 反応活性の評価を行う。回転リングディスク電極により H₂O₂ の生成量も評価する。

4. 研究成果

- (1) 自然界では、ヘム (Fe プロトポルフィリン IX) のような様々な N4 環状配位子の金属錯体が酵素の酸化還元反応に利用されている。例えば、シトクロム c 酸化酵素の活性中心では、ORR と同じ反応が進行する。ヘムは、非貴金属カーボン触媒の重要なプリカーサーとしてもすでに知られており、ヘムを含むタンパク質も焼成によって、ORR 触媒へと変換できることが以前に報告されているが、ミオグロビンを原料とするカーボン触媒について検討されてこなかった。ミオグロビンは、ヘムを置換することによって、別の金属置換タンパク質を得る点でも興味深い。ミオグロビンとカーボン担体を原料としたカーボン触媒を作製し、その触媒活性の評価を行った。
- (2) カーボンブラック (Vulcan XC72R) (VC) (10 mg) とミオグロビン溶液 (100 mg/ 10 mL)

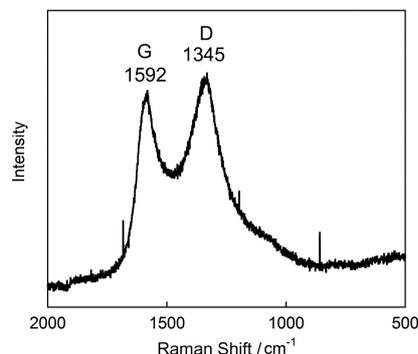


図5 940 °C で焼成して調製した MV/VC 触媒のラマンスペクトル

を懸濁して 4 時間浸透した後に、凍結乾燥して触媒前駆体を調製した。この前駆体を窒素気流下 (0.2 L/min)、740、840、940、1040、1140 °C で 2 時間焼成を行った後に、酸洗浄、超純水で洗浄することにより、カーボン触媒を得た。また、この触媒 4.0 mg を 0.05 wt% Nafion のイソプロパノール溶液 (100 μL) に分散したインクをグラッシーカーボン電極にキャストして乾燥後に触媒活性を評価した。

(3) 940 °C にて焼成して調製したカーボン触媒の構造を、X 線回折により評価した。Mb/VC 触媒は、25° 付近にブロードなピークと 44° 付近の弱いピークが観測されたことから、乱層構造を持つことが示された。酸化鉄 Fe₂O₃ 由来するピークが見られておらず、粒径の大きい酸化鉄が生成していないことが分かった。また、カーボンの微細構造に関する知見が得られるラマン測定において、均質なグラファイトでは 1680 cm⁻¹ 付近に G バンドが、また、不規則構造のカーボンでは D (disorder) バンドが 1350 cm⁻¹ 近辺に観測される。Mb/VC 触媒は、1350 cm⁻¹ のラマンバンドの強度が特に強いことから、不規則なグラファイト構造を含んでいることも示唆された (図 5)。

(4) グラファイトに含まれる N 成分の化学状態についての知見を得るために、N1S の X 線光電子分光を測定した。グラファイト中の窒素は、398 eV から 403 eV の結合エネルギーの間のピーク強度比から、ピリジン型、ピロール型、グラファイト型、N-オキド型の窒素成分比を評価できる。Mb/VC 触媒の主成分はグラファイト型であるが、ピロール型とピリジン型の窒素も多く含まれており、鉄結合サイトとして作用していることが推察された (図 6)。

(5) 次に、940 °C にて焼成した Mb/VC 触媒のナノ構造を透過型電子顕微鏡より観察した (図 7)。タンパク質に内包されたヘム鉄は、熱処理によってグラファイト化していること、また、その際に、Fe イオンは、サイズが数 nm の酸化鉄を含む酸化物になっておらず、グラファイト中に分散していることが示された。

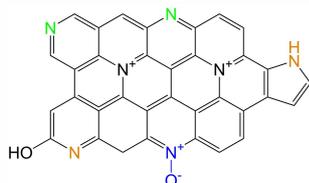
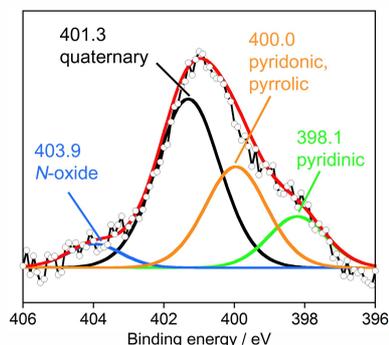


図6 940 °C で焼成して調製した MV/VC 触媒のラマンスペクトルとカーボン触媒に含まれる N 成分の化学構造

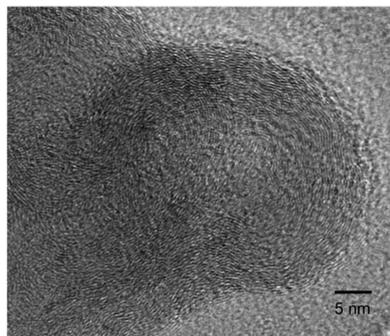


図7 940 °C で焼成して調製した MV/VC 触媒の TEM 像

(6) 740、840、940、1040、1140 °C で調製した Mb/VC 触媒の ORR 活性を、対流ボルタモグラムによって評価した。触媒を、Nafion とイソプロパノール溶液に分散したインクをグラッシーカーボン電極上に乾燥して担持した。この電極を作用極として、O₂ 飽和の 0.1 M HClO₄ 溶液中で回転リングディスクの実験を行った。また、N₂ 飽和条件のボルタモグラムをコントロールとした。リング電極の回転速度を変えて測定を行い、その結果を Koutechy–Levich 式に基づいて、還元電子数を算出した。Mb/VC の触媒活性の指標となるオンセット電位は、焼成温度が 940 °C までは正側にシフトするが、さらに高い温度で焼成した場合には、負側にシフトすることが分かった。また、0.3 V (vs RHE) での還元電子数は、3.6 (740 °C)、3.7 (840 °C)、2.9 (1040 °C) であり、940 °C の時に約 4 と最も高いことが明らかとなった。940 °C 以上の温度で焼成した場合には、活性部位が分解したと考えられる。

(7) 比較のために、ミオグロビンに代わり、ヘムを除去したアポミオグロビン、ヘムのみ、また Co 置換ミオグロビンを、VC と混合して

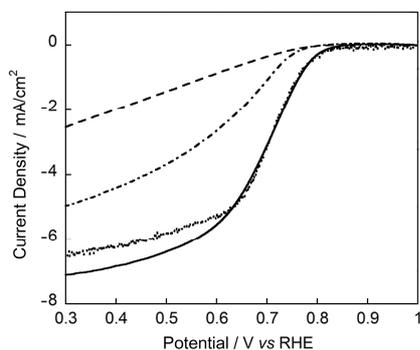


図8 940 °C で焼成して調製した MV/VC 触媒のラマンスペクトル

同様にカーボン触媒 (apoMb/VC、heme/VC、CoMb/VC) を調製し、活性の評価を行った(図8)。その結果、apoMb/VC ではオンセット電位が負側にシフトしており、触媒電流密度も低下したことから、活性が著しく低下した。一方で、heme/VC は Mb/VC と比べて僅かに触媒電流密度は下がったものの、オンセット電位に変化はなく、ヘムが活性部位構築に重要であることを示唆している。また、CoMb/VC も apoMb/VC より活性は高いが、還元電子数は 3.1 であり、4 電子還元能は Mb/VC には及ばない結果となった。

(8) 以上、本研究では、ミオグロビンを原料とした非貴金属カーボン触媒を作製し、その酸素還元活性の評価を実施した。また、この研究の過程で、シンプルな構造をもつ金属錯体を原料とする触媒調製を見出すことにも成功した。以上の本研究成果は、より高活性な非貴金属カーボン触媒の開発と、その活性部位構築に関する研究において、重要な知見を与えるものである。この成果を踏まえて、引き続き、高活性な酸素還元触媒の開発に取り組んでいる。

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7件)

小野田晃、柿倉泰明、林高史、 “Cathodic Photocurrent Generation from Zinc-substituted Cytochrome *b*₅₆₂ Assemblies Immobilized on an Apocytochrome *b*₅₆₂-modified Gold Electrode” 査読有

Dalton Trans., 42, 16102–16107 (2013)、DOI: 10.1039/C3DT51469B

氷見山幹基、小野田晃、林高史 “Photochemical Property of Myoglobin–CdTe Quantum Dot Conjugate Formed by Supramolecular Host–guest Interaction” T. Himiyama, A. Onoda,* T. Hayashi* 査読有

Chem. Lett., 43, 1152–1154 (2014). DOI: 10.1246/cl.140321.

岡本泰典、小野田晃、杉本宏、鷹野優、廣田俊、カーツ・ドナルド、城宣嗣、林高史 “Crystal Structure, Exogenous Ligand Binding and Redox Properties of an Engineered Diiron Active Site in a Bacterial Hemerythrin” 査読有

Inorg. Chem., 52, 13014–13020 (2013). DOI: 10.1021/ic401632x

小野田晃、木原佳彦、福本和喜、佐野洋平、林高史 “Photoinduced Hydrogen Evolution Catalyzed by a Synthetic Diiron Dithiolate Complex Embedded within a Protein Matrix” 査読有

ACS Catal., 4, 2645–2648 (2014). DOI: 10.1021/cs500392e.

小野田晃、林高史 “Artificial Hydrogenase: Biomimetic Approaches Controlling Active Molecular Catalysts” 査読有

Curr. Opin. Chem. Biol., 25, 133–140 (2015). DOI: 10.1016/j.cbpa.2014.12.041

林高史、佐野洋平、小野田晃、 “Generation of New Artificial Metalloproteins by Cofactor Modification of Native Hemoproteins” 査読有

Israel J. Chem., 55, 76–84 (2015). DOI: 10.1002/ijch.201400123

小野田晃、田中雄大、小野利和、竹内正太郎、酒井朗、林高史 “Myoglobin-Based Non-Precious Metal Carbon Catalysts for an Oxygen Reduction Reaction” 査読有

J. Porphy. Pthalocyanins, 51, 510–516 (2015). DOI: 10.1142/S108842461550039X.

〔学会発表〕(計 8 件)

田中雄大、小野田晃、林高史、ミオグロビンを用いた燃料電池カーボンアロイ触媒の調製と評価、第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、2013 年 10 月 22 日、タワーホール船橋 (東京)

田中雄大、小野田晃、林高史、Preparation of Functional Analysis of Myoglobin-based Cathode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cell、The second Japan–France Coordination Chemistry Symposium 2013、2013 年 11 月 25 日、東大寺総合文化センター (奈良)

田中雄大、小野田晃、林高史、鉄サレン錯体を前駆体とする燃料電池カソード触媒の活性評価、触媒学会、2014 年 9 月 25 日~27 日、広島大学 (東広島市)

田中雄大、小野田晃、林高史、異なる配位子骨格を有するサレン鉄錯体を前駆体とする燃料電池カソード触媒の活性評価、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日~29 日、日本大学 (船橋市)

伊東実、田中雄大、小野田晃、林高史、Cu サレン錯体を前駆体とする燃料電池カソード触媒の調製と活性評価、錯体化学討論会第 65 回討論会、2015 年 9 月 21

日~23 日、奈良女子大学 (奈良市)
伊東実、田中雄大、小野田晃、林高史、Oxygen Reduction Reaction Activity of Fuel Cell Cathode Catalyst Prepared from Cu Salen, Japan–Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2015、2015 年 11 月 13 日~15 日、大阪大学 (吹田市)

伊東実、田中雄大、小野田晃、林高史、Cu サレン鉄錯体を前駆体とする燃料電池用カーボン触媒の作製と酸素還元活性の評価、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日~27 日、同志社大学 (京田辺)
田中雄大、小野田晃、林高史、鉄サレン錯体を前駆体とした非貴金属酸素還元触媒の活性評価：原料の配位子骨格に関する検討、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 24 日~27 日、同志社大学 (京田辺)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~hayashiken/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野田 晃 (Onoda, Akira)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60366424

(2) 研究協力者

林 高史 (Hayashi, Takashi)

大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20222226