

平成 31 年 4 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05727

研究課題名(和文)非貴金属分子燃料電池の開発

研究課題名(英文)Development of Non-noble Metal Complex-based Electrode of Fuel Cell

研究代表者

松本 崇弘(Matsumoto, Takahiro)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90570987

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：資源・環境・エネルギー問題は、早急に取り組むべき研究課題である。燃料電池は、排出物が水のみであるクリーンな電池であり、火力発電や原子力発電に替わる、またはその補助的な発電システムとして期待されている。その中でも出力密度が大きく、小型化が可能な固体高分子形燃料電池は、移動用電源として有用であり、最近では自動車に搭載され、実用化されつつある。しかし、その電極触媒には、未だに枯渇性資源の白金を使用しているため、移動用電源としての普及は実質的に不可能である。本研究では、自然界に存在する酵素を範とする脱白金分子燃料電池の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体高分子形燃料電池は、自動車や家庭用電源のような小型移動用電源として実用化されつつあるが、現状ではいくつかの問題点がある：(1)電極触媒に枯渇性資源の白金を使用していること、(2)水素に極微量含まれる一酸化炭素でアノード触媒が被毒されてしまうこと、(3)酸素の不完全還元から生成される過酸化水素が高酸化力を持つオキシラジカルに変換し、電極や固体高分子膜を分解することである。本研究の成果は、これらの問題に対し、自然界に存在する酵素から学び、その解決の糸口を見つけるものであり、今後の燃料電池開発事業の糧になるものと思われる。

研究成果の概要(英文)：Resources, environment, and energy issues should be urgently needed to solve. A fuel cells are clean devices whose emission is only water, and can be expected to replace thermal power generation and nuclear power generation. There are several fuel cells, in particular, a polymer electrolyte fuel cell, which has a large power density and can be miniaturized, is useful as a mobile power source, and has recently been mounted in automobiles for practical use. However, platinum is still used for the electrode catalyst. Platinum should not be practically used because it is scarce and expensive. In this study, we succeeded in the development of a non-platinum-based molecular fuel cell by learning natural enzymes that can active hydrogen, oxygen, carbon monoxide, and hydrogen peroxide.

研究分野：錯体化学

キーワード：分子触媒 酵素モデル 燃料電池 水素 酸素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

資源・環境・エネルギー問題は、科学者が取り組むべき重要な研究課題であり、年々、その深刻性は高まるばかりである。燃料電池は、排出物が水のみであるクリーンな電池であり、火力発電や原子力発電に替わる、またはその補助的な発電システムとして期待されている。その中でも出力密度が大きく小型化が可能な固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) は、移動用電源として非常に有用であり、最近では自動車に搭載され、実用化されつつある。しかし、その電極触媒には、現在でも枯渇性資源の最たる金属である白金を使用しているため、移動用電源としての普及は実質的に不可能である。本研究では、自然界に存在する水素活性化酵素ヒドロゲナーゼ等を範とする脱白金分子触媒の開発と、開発した分子触媒を電極に用いた脱白金分子燃料電池の開発を目指す。

2. 研究の目的

PEFC は、自動車や家庭用電源のような比較的小型な移動用電源として実用化されつつあるが、現状ではいくつか問題を抱えている。1つ目は、電極触媒に枯渇性資源の白金を使用していることであり、実質的な PEFC の普及のためには白金代替触媒の開発が必須である。2つ目は、PCET は比較的低温で駆動するため、水素に極微量含まれる一酸化炭素で電極触媒が被毒されてしまうことである。そのため、高コストの超高純度水素が必要とされる。3つ目は、非白金カソード触媒を使用した場合、酸素の不完全還元から生成される過酸化水素が高酸化力を持つオキシラジカルに変換し、電極触媒や固体高分子膜を分解することである。本研究では、これらの問題を解決するため、酵素の触媒反応を範とし、水素と一酸化炭素を両方酸化できる非白金分子触媒の開発と酸素と過酸化水素を両方還元できる非白金分子触媒の開発を行った。さらに、非貴金属分子触媒による水素と酸素の活性化反応について分子論的に詳細に検討を行った。

3. 研究の方法

酸素耐性 NiFe ヒドロゲナーゼを範とし、非貴金属分子触媒の開発と水素と酸素の活性化反応メカニズムについて熱力学的・速度論的研究を行った。さらに、一酸化炭素を酸化する一酸化炭素デヒドロゲナーゼ、及び、酸素と過酸化水素を両方還元する酸素耐性 NiFe ヒドロゲナーゼをモデルとして、燃料電池の電極触媒の開発を行った。具体的な内容は、以下の研究成果に記載する。

4. 研究成果

主な研究成果は、「(1) 酸素耐性 NiFe ヒドロゲナーゼモデルによる水素と酸素の活性化メカニズムの解明」、及び、「(2) 酵素反応を範とする新規分子燃料電池の開発」である。以下に詳細に説明する。

(1) 酸素耐性 NiFe ヒドロゲナーゼモデルによる水素と酸素の活性化メカニズムの解明

水素-酸素燃料電池は、水素を酸化するアノード触媒と酸素を還元するカソード触媒によって構成されている。自然界の酸素耐性 NiFe ヒドロゲナーゼは、水素の酸化を主な機能とする酵素であるが、酸素の還元も行うことが近年明らかとなった。活性中心やその周辺の僅かな構造変化や電子状態の変化によって、水素の酸化と酸素の還元を制御していると考えられるが、その詳細なメカニズムに関しては今も議論の最中である。そのような精密制御のメカニズムは、水素酸化と酸素還元を行う分子触媒の開発において非常に重要なエッセンスを含んでいる。本研究では、酸素耐性 NiFe ヒドロゲナーゼモデルの配位子を系統的に変化させ、水素と酸素の活性化メカニズムについて、詳細な熱力学的及び速度論的研究を行った (図 1)。

$P(OR_3)_3$ を配位子 **a-c** に持つ $Ni^{II}Fe^{II}$ 錯体 **1a-1c** は水素と反応し、 $Ni^{II}Fe^{II}$ ヒドライド錯体 **2a-2c** を生成する (図 1)。メチル置換シクロペンタジエニル基を配位子 **d-e** に持つ $Ni^{II}Fe^{II}$ 錯体 **1d-1e** は酸素と反応し、 $Ni^{II}Fe^{IV}$ ペルオキシド錯体 **3d-3e** を生成する (図 1)。

これらの $Ni^{II}Fe^{II}$ 錯体 **1a-1e** と水素または酸素との反応を吸収スペクトルで追跡すると、いずれも擬一次速度則に従うことが分かった ($v = k_{obs}[錯体 1a-1e]$)。代表的な結果を図 2 a と図 3 a に示す。フィッティングにより擬一次速度定数 k_{obs} を決定

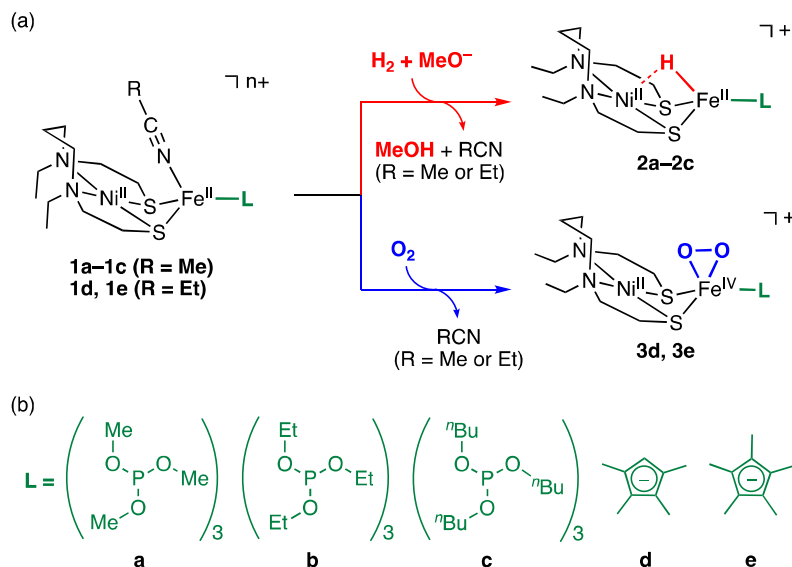


図 1 (a) NiFe 錯体 (1a-1e) による水素と酸素の活性化 (b) 支持配位子 (a-e)

し、水素と酸素の濃度変化に対して k_{obs} をプロットすると、飽和挙動を示し（図 2 b と図 3 b）それらの二重逆数プロットは明確に直線関係を示した（図 2 c と図 3 c）。これらの速度論の結果は、図 4 に示すような、典型的なミカエリスメンテン型の前平衡を持つ反応メカニズムであることを示している。フィッティングにより平衡定数 K (k_1/k_{-1}) と二次速度定数 k_2 を決定すると、水素の活性化は電子供与性の低い配位子の方が反応が速く（ k_2 が大きい）、酸素の活性化は立体障害の小さい配位子の方が反応が速い（ k_2 が大きい）ことが明らかとなった（表 1）。電子供与性に関しては、鉄中心の酸化還元電位に基づいて決定した。

温度変化によって各温度で二次速度定数 k_2 を決定し、Eyring プロット（図 5 と図 6）から、活性化パラメータを決定した（表 1）。鉄中心の酸化還元電位と ΔG^\ddagger をプロットすると、自由エネルギー直線関係が得られた（図 7 と図 8）。本結果から、水素と酸素の活性化は、それぞれ金属中心の電子密度と配位子の立体障害によって制御されていることを明らかにした。即ち、水素の活性化では、 ΔH^\ddagger で反応が制御されており、酸素の活性化では、 ΔS^\ddagger で反応が制御されている。大きくは、鉄中心の酸化還元電位によって、水素と酸素の選択的活性化が制御されている（図 9）。

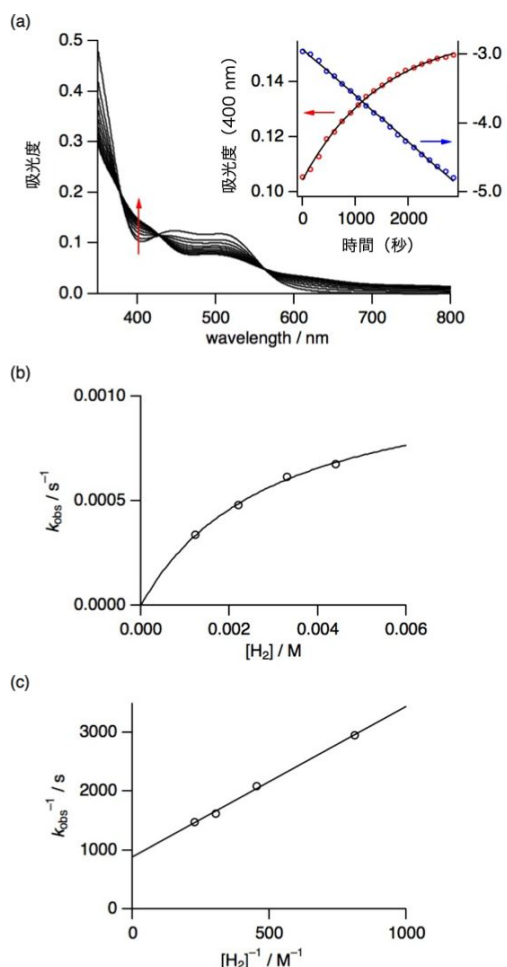


図 2 (a) $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ 錯体 **1b** と水素との反応による $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ヒドリド錯体 **2b** の生成の吸収スペクトル変化、(b) k_{obs} と $[\text{H}_2]$ のプロット、(c) k_{obs} と $[\text{H}_2]$ の二重逆数プロット

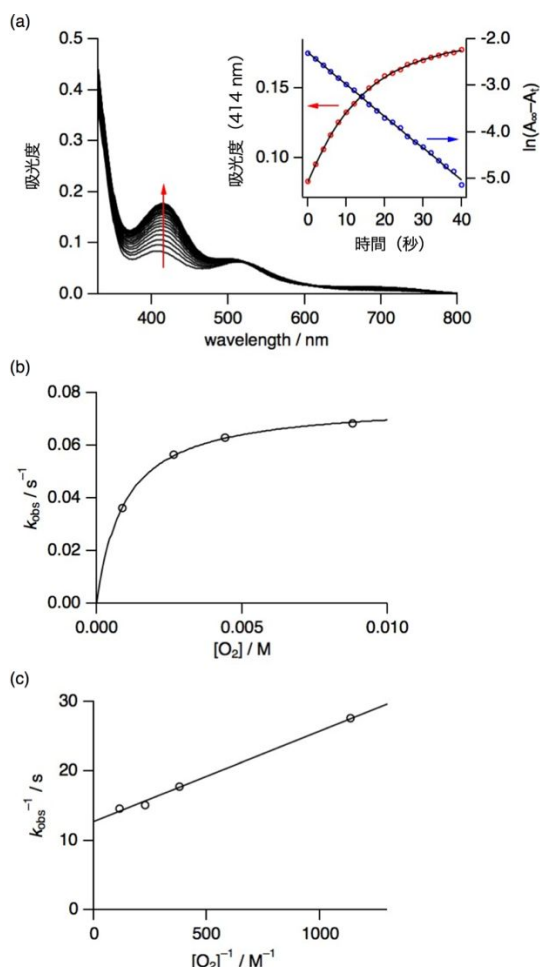


図 3 (a) $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ 錯体 **1d** と酸素との反応による $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ ペルオキシド錯体 **3d** の生成の吸収スペクトル変化、(b) k_{obs} と $[\text{O}_2]$ のプロット、(c) k_{obs} と $[\text{O}_2]$ の二重逆数プロット

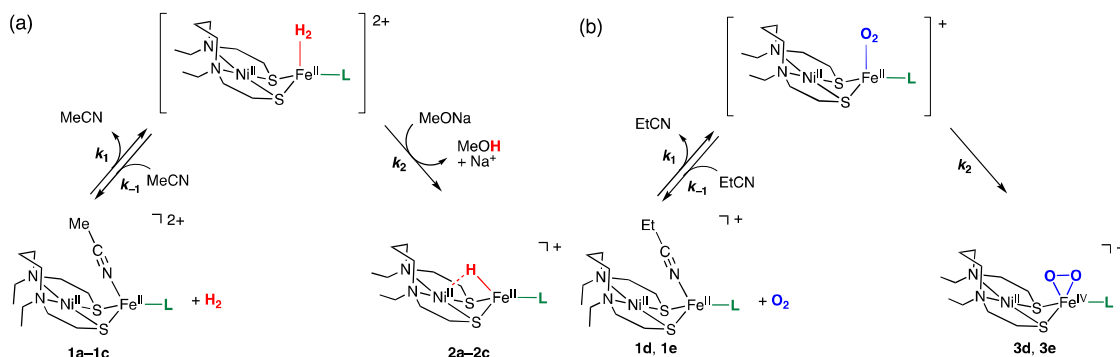


図 4 (a) $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ 錯体 **1a-1c** による水素の活性化メカニズム (b) $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ 錯体 **1d-1e** による酸素の活性化メカニズム

表1 平衡定数、二次速度定数、及び、活性化パラメーター

NiFe 錯体	$K (k_1/k_{-1})$	k_2	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
1a	496 ± 0.85	$(4.8 \pm 0.62) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	32.7 ± 0.86	-175 ± 3.0
1b	349 ± 2.7	$(9.4 \pm 0.24) \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	75.4 ± 1.1	-40.2 ± 3.9
1c	33 ± 2.4	$(3.4 \pm 0.24) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	61.2 ± 1.7	-80.8 ± 5.8
1d	969 ± 9.0	$(7.9 \pm 0.25) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	59.5 ± 1.0	21.8 ± 2.0
1e	422 ± 3.5	$(2.7 \pm 0.15) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	55.2 ± 1.4	-25.2 ± 2.6

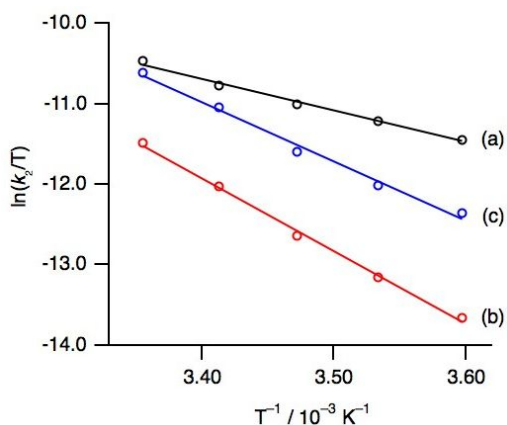


図5 水素活性化の Eyring プロット
(a) Ni^{II}Fe^{II} 錯体 **1a**、(b) Ni^{II}Fe^{II} 錯体 **1b**、
(c) Ni^{II}Fe^{II} 錯体 **1c**

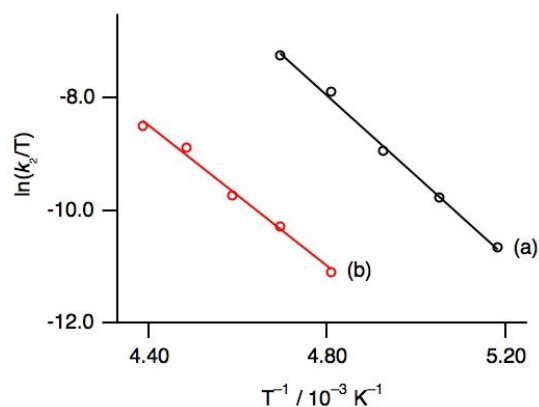


図6 酸素活性化の Eyring プロット
(a) Ni^{II}Fe^{II} 錯体 **1d**、(b) Ni^{II}Fe^{II} 錯体 **1e**

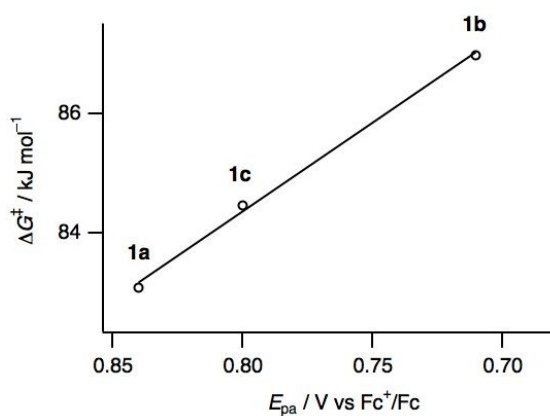


図7 鉄中心の酸化還元電位と水素活性化の ΔG^\ddagger のプロット

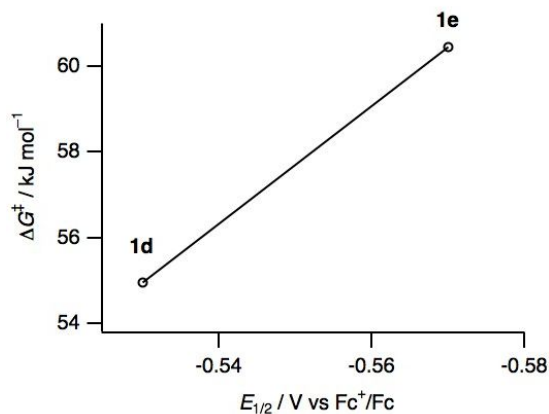


図8 鉄中心の酸化還元電位と酸素活性化の ΔG^\ddagger のプロット

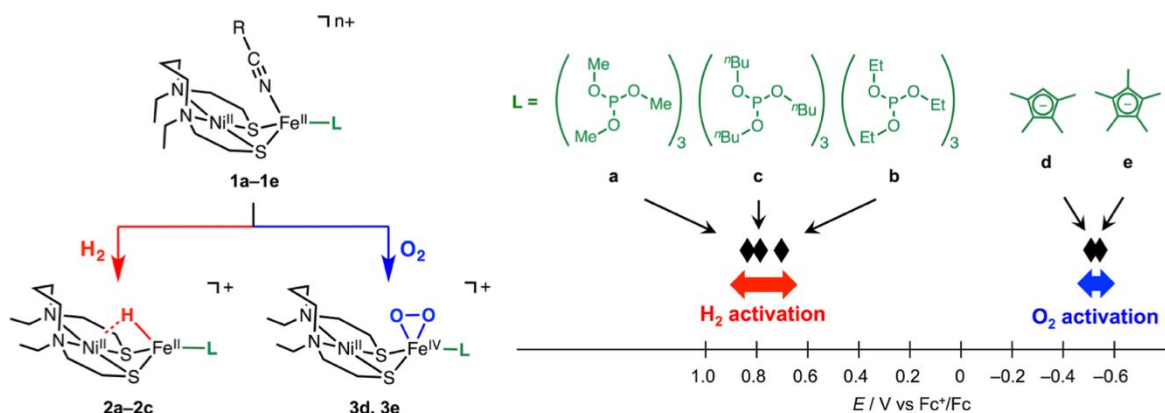


図9 Ni^{II}Fe^{II} 錯体の鉄中心の酸化還元電位による水素と酸素の選択的活性化

(2) 酵素反応を範とする新規分子燃料電池

PEFCは、自動車や家庭用電源のような小型移動用電源として実用化されつつあるが、いくつかの問題点がある：(1) 電極触媒に枯渇性資源の白金を使用していること、(2) 水素に極微量含まれる一酸化炭素でアノード触媒が被毒されてしまうこと、(3) 酸素の不完全還元から生成される過酸化水素が高酸化力を持つオキシラジカルに変換し、電極や固体高分子膜を分解することである。これらの問題を解決するため、酵素の触媒反応を範とし、水素と一酸化炭素を両方酸化できる非白金分子触媒の開発と酸素と過酸化水素を両方還元できる非白金分子触媒の開発を行った(図10)。最終的には、(水素・一酸化炭素水素)-(酸素・過酸化水素)燃料電池を開発した。本電池は、アノードでは、水素と一酸化炭素を電子供与体とし、カソードでは、酸素と過酸化水素を電子受容体として駆動する。このような電池を構築するためには、水素と一酸化炭素を両方酸化できる触媒の開発と酸素と過酸化水素を両方還元できる触媒の開発が必要である。自然界には、水素を酸化する酵素としてNiFeヒドロゲナーゼ、一酸化炭素を酸化する酵素として一酸化炭素デヒドロゲナーゼが良く知られている。いずれの酵素の活性中心にも、Ni原子とFe原子が硫黄で架橋された部位が共通で存在する。そこで、その共通部位を分子レベルで人工的に再現することによって、水素と一酸化炭素の両方を酸化できる分子触媒を開発した(図10)。水素と一酸化炭素の酸化触媒サイクルにおける反応中間体の構造は、X線構造解析、分光学的手法、及び質量分析によって決定した。また、近年、酸素耐性NiFeヒドロゲナーゼが酸素を水に還元することが報告され、さらに、この酵素が過酸化水素を還元している可能性も報告された。本酵素の活性中心もNi原子とFe原子が硫黄で架橋された構造をしており、その活性中心構造を模倣した分子触媒を合成することで、酸素と過酸化水素を両方還元できることを明らかにした(図10)。この還元触媒サイクルにおける反応中間体の構造も、X線構造解析、分光学的手法、及び質量分析によって決定した。以上のように、水素と一酸化炭素を両方酸化できる分子触媒と酸素と過酸化水素を両方還元できる分子触媒を開発し、それらの触媒を用いて、燃料電池の電極の作成を行なった。触媒とカーボンブラックを混合し、カーボンクロスに塗布し、プロトン伝導膜を用いて、固体高分子形燃料電池を構築した。アノードに水素と一酸化炭素を供給し、カソードに酸素と過酸化水素を供給し、本電池を発電させることに成功した。

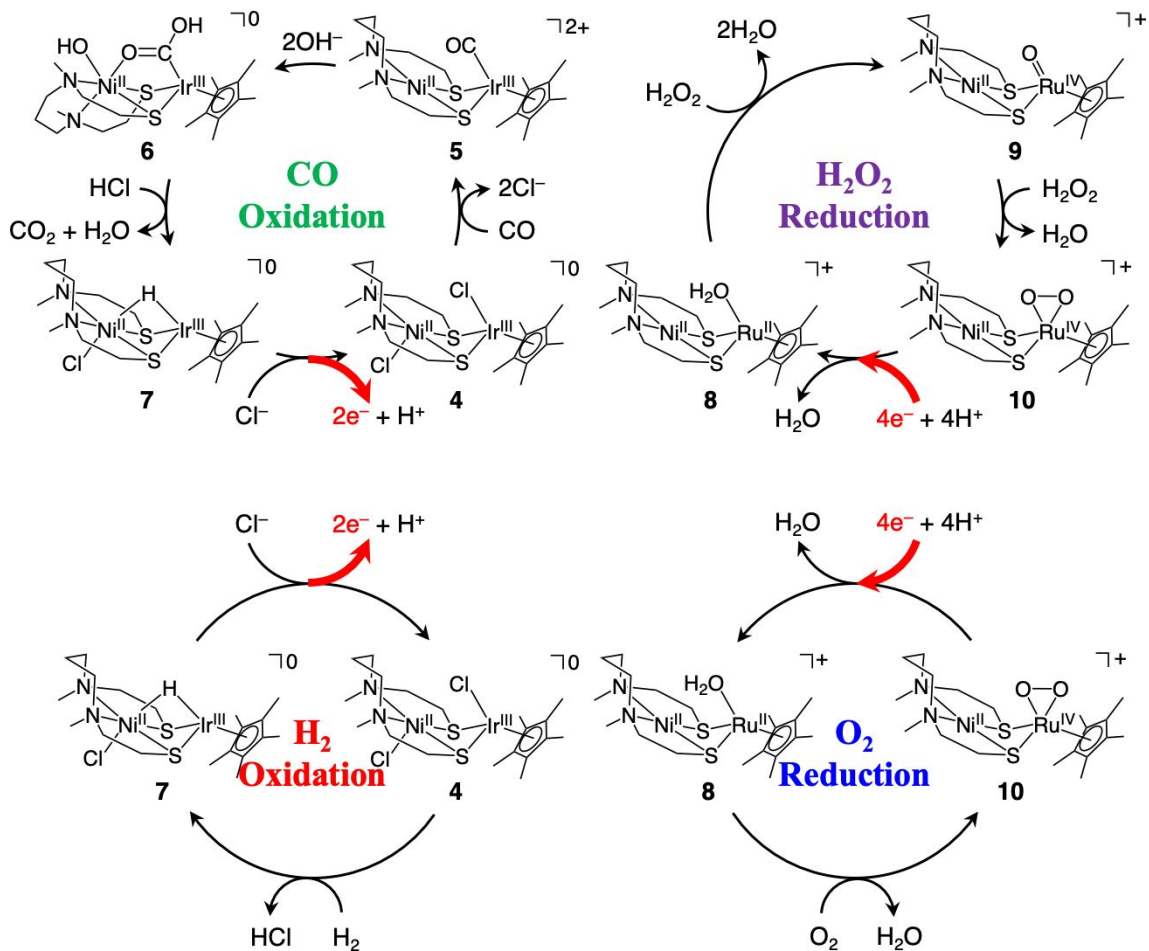


図10 (水素・一酸化炭素水素)-(酸素・過酸化水素)燃料電池の電極触媒反応メカニズム

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

(1) Matsumoto, T.; Kishima, T.; Yatabe, T.; Yoon, K.-S.; Ogo, S. **Mechanistic Insight into Switching between H₂- or O₂-Activation by Simple Ligand Effects of [NiFe]hydrogenase Models.** *Organometallics* **2017**, *36*(20), 3883–3890. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00471

(2) Ogo, S.; Mori, Y.; Ando, T.; Matsumoto, T.; Yatabe, T.; Yoon, K.-S.; Hayashi, H.; Asano, M. **One Model, Two Enzymes: Activation of Hydrogen and Carbon Monoxide.** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*(33), 9723–9726. DOI: 10.1002/anie.201704864

(3) Kikkawa, M.; Yatabe, T.; Matsumoto, T.; Yoon, K.-S.; Suzuki, K.; Enomoto, T.; Kaneko, K.; Ogo, S. **A Fusion of Biomimetic Fuel and Solar Cells Based on Hydrogenase, Photosystem II, and Cytochrome *c* Oxidase.** *ChemCatChem* **2017**, *9*(21), 4024–4028. DOI: 10.1002/cctc.201700995

(4) Mori, Y.; Ando, T.; Matsumoto, T.; Yatabe, T.; Kikkawa, M.; Yoon, K.-S.; Ogo, S. **Multifunctional Catalysts for H₂O₂-resistant Hydrogen Fuel Cells.** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*(48), 15792–15796. DOI: 10.1002/anie.201810270

(5) Takenaka, M.; Kikkawa, M.; Matsumoto, T.; Yatabe, T.; Ando, T.; Yoon, K.-S.; Ogo, S. **Oxidation of Guanosine Monophosphate with O₂ via a Ru-peroxo Complex in Water.** *Chem. Asian J.* **2018**, *13*(21), 3180–3184. DOI: 10.1002/asia.201801267

〔学会発表〕(計8件)

(1) 松本崇弘、**Hydrogenase and its Mimics for Fuel Cell Electrodes**、42nd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-42): Activation of Small Molecules、平成28年7月5日

(2) 松本崇弘、**Hydrogenase and its Mimics for Fuel Cell Electrodes**、48th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC8)、平成28年12月7日

(3) 松本崇弘、**自然に学ぶ分子燃料電池の開発**、nano tech 2017 ～第16回 国際ナノテクノロジー一総合展・技術会議～、平成29年2月16日

(4) 松本崇弘、**Mechanistic Investigation of Switching between H₂- or O₂-Activation by [NiFe]hydrogenase Models**、43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-43): Activation of Small Molecules: S45 Metal Mediated Hydrogen Production and Activation Inspired by Nature、平成30年8月3日

(5) 松本崇弘、**H₂ and O₂ Activation by [NiFe]hydrogenase Models**、The 13th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-13)、平成30年11月24日

〔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〕

平成28年度錯体化学会研究奨励賞受賞。

平成30年度科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞。

6 . 研究組織

(1)研究分担者
なし。

(2)研究協力者
なし。

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。