



Title	Density Functional Investigations on Heme- and Hydrogenase-based Catalysts for Potential Fuel Cell Applications
Author(s)	李, 毅敏
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/650">https://hdl.handle.net/11094/650</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	李 <sup>ディ</sup> 毅 <sup>エベン</sup> 敏 <sup>スィー</sup>
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 2 0 1 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 20 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科精密科学・応用物理学専攻
学 位 論 文 名	Density Functional Investigations on Heme- and Hydrogenase-based Catalysts for Potential Fuel Cell Applications (密度汎関数法によるヘム及びヒドロゲナーゼの燃料電池電極触媒への適用に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 笠井 秀明  (副査) 教 授 八木 厚志    教 授 民谷 栄一 理学研究科教授 笠井 俊夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

Fuel Cells are among the most promising alternative power generators of the future. At present, the biggest obstacle to the widespread use of fuel cells is cost. While fuel cells give excellent value for money in terms of its energy-fuel consumption efficiency, current prototypes are still beyond the purchasing power of the average consumer primarily due to the cost of the precious metal platinum (Pt), which has been the preferred material for anodes and cathodes across most types of fuel cells. Consequently, the quest for alternative catalysts to platinum surfaces that are both efficient and affordable has become a top priority for research around the world in both academia and industry.

In Chapter One, I introduced how a hydrogen-fuel Polymer Electrolyte Fuel cell (PEFC) works and how, contrary to our present platinum-based technology, nature has its own enzymes for performing reactions similar to those that occur in fuel cells—hydrogen oxidation reaction (HOR) and oxygen reduction reaction (ORR)—without the need for expensive rare metals. With this in mind, I considered adopting hydrogenase-based components for HOR catalysis and heme-based components for ORR catalysis.

In Chapters Two, Three and Four, the HOR/ORR on platinum surface, the HOR on hydrogenase and the ORR on heme were reviewed, respectively. These systems have been extensively studied both experimentally—by spectroscopy, microscopic and electrochemical techniques—and theoretically—by density functional theory. I considered the insights gained from these previous studies. But I took DFT a step further from its proven applicability in helping us understand HOR/ORR reaction mechanisms to using it as a tool to help us computationally design catalysts inspired by natural enzymes that perform parallel reactions. The objective of my design efforts for both the anode and cathode is the same : to develop effective and stable alternative electrodes that will eliminate or minimize the use of platinum.

In Chapter Five, I introduced the methodology used in our studies as well as its theoretical framework. The

density functional theory as well as the Hartree-Fock approximation and Hybrid Hartree-Fock Density Functional techniques (B3LYP) were discussed. The Gaussian type basis sets used with these techniques were also covered.

In Chapter Six, I discussed how changing ligands can affect the electronic structure of the Fe-only hydrogenase active site, the  $[2\text{Fe}]_{\text{H}}$  subcluster, for HOR catalysis. Density functional theory calculations performed on Fe-only hydrogenase analogues compounds **I**  $[(\text{PDT})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2-}$  and **II**  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4\{\text{MeSCH}_2\text{C}(\text{Me})-(\text{CH}_2\text{S})_2\}(\text{CN})]^-$  show electron affinity and trends in molecular orbitals consistent with photoelectron spectroscopy data. The HOMOs showed familiar Fe-Fe bonding characteristics while the LUMOs showed Fe-Fe antibonding characteristics. To compare the effects of a second CN versus a terminal sulfur ligand, results for **I** after one electron is removed (**I-1e**) were compared with those of **II**. It was found that compound **I-1e** has a much lower HOMO. Mulliken charge analysis also showed that the terminal sulfur has a stronger electron donating effect than a CN ligand. From the standpoint of computational materials design, I therefore think that similarities in electron affinity, 2Fe charge density and HOMO/LUMO energy to the biologically present active site should be bases for predicting catalytic activity.

As a first attempt to hold the  $[2\text{Fe}]_{\text{H}}$  active site in solid state, I considered thiol derivatives of calixarenes as possible scaffolds. Among the calixarenes so far considered, My calculations have shown that calix [5] arene (calixarenes with five benzene rings) is the most viable macrocycle to hold the di-iron site. My calculations also showed that the crucial hydrogenase active site is maintained in this material : having an Fe-Fe bond and anti-bond at the HOMO and LUMO respectively ; and the bonding orbitals on the Fe centers connected to the sulfur of the electron chain at the HOMO.

In Chapter Seven, I proposed Pt deposited on tin (Sn) porphyrin (Por) as an ORR catalyst. The calculated binding energy of Pt on SnPor is 3.13 eV—very stable. I showed how this material possesses the necessary electronic properties that make it a possible alternative to platinum surfaces as fuel cell electrode catalysts ; notably : low electron density near Pt, partial negative charge at Pt, and the high Pt-character near and at HOMO (highest occupied molecular orbital) levels. The LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) also possesses significant Pt d-orbital characteristics comparable to the  $\alpha$ - and  $\beta$ -LUMO of iron porphyrin, further suggesting ability to interact with oxygen for catalytic reduction. I also considered replacing tin with germanium (Ge) and lead (Pb) . Pt deposited on GePor showed primarily the same results as SnPor-Pt, but Pt deposited PbPor showed a much weaker binding energy (1.99 eV) . Variants of SnPor-Pt by replacing Pt with nickel (Ni), cobalt (Co), and iron (Fe) were also studied. I compared their binding energies and electronic properties with SnPor-Pt, hoping that these non-precious metals on SnPor will also possess the needed electronic properties for PEFC HOR or ORR catalysis. My calculations gave energies of 1.29,  $-0.48$  and  $0.38$  eV respectively for the binding of Fe, Co and Ni on SnPor. While the binding energy of Ni on SnPor is not high enough to make SnPor-Ni a viable catalyst for ORR, the similarities between their frontier molecular orbitals suggest that SnPor-Ni may have similar photocatalytic properties as SnPor-Pt for  $\text{H}_2$  production in aqueous solution.

In Chapter Eight, as a conclusion, I summarized the highlights and findings of my studies above. Our tasks of computational material design bore fruits. We are collaborating with synthetic chemists to synthesize hydrogenase on Calix[5] arene, SnPor-Pt and GePor-Pt.

## 論文審査の結果の要旨

現在、燃料電池は高いエネルギー変換効率の観点から次世代発電装置として最も有力視されている。家庭用あるいは自動車用燃料電池として、作動温度の低い固体高分子形燃料電池（PEFC）の研究が盛んである。PEFC の商業的普及のためには、いくつかのハードルがあるが、その一つが機器本体のコストである。とりわけ現在の PEFC の燃料極と空気極の両電極触媒として用いられている白金（Pt）のコスト比率が高い。したがって、Pt の使用量を減らす、あるいは Pt を全く使用しない Pt フリーの電極触媒の探求が産学含めた PEFC 研究開発の最優先課題となっている。一方、自然界に存在する酵素の中にも PEFC での電気化学反応、すなわち、水素酸化反応（HOR）と酸素還元反応（ORR）を起こすものがある。このような自然界の酵素に着目し、本論文は燃料極触媒としてヒドロゲナーゼ系材料を、空気極触媒としてヘム系材料を適用することにより、密度汎関数法（DFT）に基づく第一原理電子状態計算を援用して電極触媒の提案をしている。本論文における主な成果を要約すると以下のとおりである。

(1)燃料極触媒としてヒドロゲナーゼ系材料に着目し、配位子の違いが、鉄（Fe）ヒドロゲナーゼ活性部位、すなわち  $[2Fe]_H$  副集団に与える影響について調べている。その結果、Fe ヒドロゲナーゼ類似体である化合物 **I**  $[(\dot{r}PDT)Fe_2(CO)_4(CN)_2]^{2-}$  と化合物 **II**  $[Fe_2(CO)_4\{MeSCH_2C(Me)\cdot(CH_2S)_2\}(CN)]^-$  は共に、電子親和性を示すこと、最高被占軌道（HOMO）は Fe-Fe 結合性状態であり、最低空軌道（LUMO）は Fe-Fe 反結合性状態であることを見出している。さらに、電子が 1 個取り除かれた化合物 **I** と化合物 **II** を比較し、電子が 1 個取り除かれた化合物 **I** の HOMO が化合物 **II** の HOMO より安定であること、マリケン電子密度解析から終端の硫黄配位子はシアノ基より強い電子供与性を示すことを見出している。また、活性部位に対する 2 個の Fe の電子親和性と HOMO と LUMO のエネルギーが HOR における触媒活性を予測する重要な因子であることを指摘している。

(2)固体状態で  $[2Fe]_H$  活性部位を保つための骨格分子としてカリカサリンのチオール誘導体について調べている。その結果、カリカサリン誘導体の中で、5 つのベンゼン環を持つカリカサリンであるカリックス [5] アレンが 2 個の Fe 部位を保持できる大員環化合物であることを見出している。さらに、ヒドロゲナーゼの HOR 活性に必要な特徴は、HOMO が Fe-Fe 結合性を LUMO が Fe-Fe 反結合性を持つこと、さらに HOMO が Fe 中心から硫黄への電子鎖を持つことであるが、この化合物はこれらの特徴を兼ね備えていることを見出している。

(3)空気極触媒として金属ポルフィリン（MPor、M=Sn、Ge、Pb）上へ Pt 原子が付加した材料（MPor-Pt）に着目し、その電子状態について調べている。その結果、いずれも Pt 付近の低い電子密度、Pt の部分的な負電荷、Pt の d 軌道で HOMO が形成されていることから、これらの材料が空気極に必要な触媒作用を持つことを見出している。さらに、SnPor と Pt 及び GePor と Pt の結合エネルギーが 3 eV 程度、PbPor と Pt の結合エネルギーは 2 eV 程度あり、安定な空気極触媒となる可能性を指摘している。

(4)空気極触媒として SnPor 上へ遷移金属原子（Ni、Co、Fe）が付加した材料に着目し、その電子状態について調べている。その結果、SnPor と Ni、SnPor と Co、SnPor と Fe の結合エネルギーは 1 eV 程度かそれ以下であることを見出している。そのため、空気極触媒として利用するには、安定性について検討が必要であることを指摘している。また、フロンティア分子軌道に関して、SnPor-Ni には SnPor-Pt との類似性があり、水溶液中の水素生成のための光触媒としての性質があることを指摘している。

以上のように、本論文は密度汎関数法に基づく第一原理計算を援用して固体高分子形燃料電池の新規電極触媒を提案するもので、基礎的な面のみならず、工学的な応用の面でも有益な知見を得ており、応用物理学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。