

平成 26 (2014) 年度 研究成果
特許

特許リスト

特許（全 3 件）

公開番号：特開 2014-64962(P2014-64962A)

公開日：2014 年 4 月 17 日

発明者：松本太、小林玄器、Govindachetty Saravanan

名称：触媒材料とその製造方法、触媒材料を用いた電極および電池

出願番号：特願 2014-137892

出願日：2014 年 7 月 3 日

未公開

発明者：上村大輔、川添嘉徳、丸範人、山本啓太

名称：抗肥満薬

出願番号：特願 2015-002278

出願日：2015 年 1 月 8 日

未公開

発明者：上村大輔、川添嘉徳、小山智之、末永聖武、岩崎有紘

名称：抗肥満剤

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-64962

(P2014-64962A)

(43) 公開日 平成26年4月17日(2014.4.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 37/02 3O1Z	4G169
BO1J 23/42 (2006.01)	BO1J 23/42 M	5H018
BO1J 23/89 (2006.01)	BO1J 23/89 M	
HO1M 4/88 (2006.01)	HO1M 4/88 K	
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2012-209996 (P2012-209996)
 (22) 出願日 平成24年9月24日 (2012.9.24)

(71) 出願人 592218300
 学校法人神奈川大学
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (74) 代理人 100120891
 弁理士 林 一好
 (72) 発明者 松本 太
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目27番1号 学校法人神奈川大学内
 (72) 発明者 小林 玄器
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目27番1号 学校法人神奈川大学内

最終頁に続く

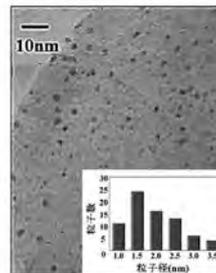
(54) 【発明の名称】 触媒材料とその製造方法、触媒材料を用いた電極および電池

(57) 【要約】

【課題】 粒子の大きさのばらつきが小さい金属ナノ粒子が、粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体に担持された触媒材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 金属ナノ粒子と担持体とを備える触媒材料の製造方法であって、内部に空洞を有するタンパク質の前記空洞に金属ナノ粒子が位置する内包体が担持体に担持された状態を準備する工程と、前記内包体のタンパク質部分を除去して前記金属ナノ粒子を前記担持体に担持する工程と、を含む触媒材料の製造方法である。

【選択図】 図9



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属ナノ粒子と担持体とを備える触媒材料の製造方法であって、
内部に空洞を有するタンパク質の前記空洞に金属ナノ粒子が位置する内包体が担持体に担持された状態を準備する工程と、

前記内包体のタンパク質部分を除去して前記金属ナノ粒子を前記担持体に担持する工程と、を含む触媒材料の製造方法。

【請求項 2】

前記内包体として、その平均粒子径が 2 nm 以上 8 nm 以下であるものを用いる請求項 1 記載の触媒材料の製造方法。

10

【請求項 3】

前記タンパク質として、その表面が化学修飾されたものを用いる請求項 1 または 2 記載の触媒材料の製造方法。

【請求項 4】

前記タンパク質と金属イオンとが並存した状態で前記空洞に前記金属イオンを取り込む取り込み工程と、

前記空洞に取り込んだ前記金属イオンを還元して前記金属ナノ粒子を形成する還元工程と、を含む請求項 1 ～ 3 いずれか 1 項記載の触媒材料の製造方法。

【請求項 5】

前記取り込み工程および前記還元工程を複数サイクル行う請求項 4 記載の触媒材料の製造方法。

20

【請求項 6】

一のサイクルで用いる金属イオンと、他のサイクルで用いる金属イオンとを異なるものとする請求項 5 記載の触媒材料の製造方法。

【請求項 7】

前記金属ナノ粒子を、その平均粒子径が 2 nm 以上 8 nm 以下となるように成長させる請求項 4 ～ 6 いずれか 1 項記載の触媒材料の製造方法。

【請求項 8】

前記内包体のタンパク質部分の除去を熱処理により行う請求項 1 ～ 7 いずれか 1 項記載の触媒材料の製造方法。

30

【請求項 9】

金属ナノ粒子と担持体とを備える触媒材料であって、
平均粒子径 2 nm 以上 8 nm 以下の金属ナノ粒子が、最短の粒子間隔の平均が 2.5 nm 以上 10 nm 以下である配置で担持体に担持されている触媒材料。

【請求項 10】

前記担持体が導電性材料で構成される電極用触媒材料である請求項 9 記載の触媒材料。

【請求項 11】

請求項 10 記載の触媒材料を有する電極。

【請求項 12】

請求項 11 記載の電極を有する電池。

40

【請求項 13】

内部に空洞を有するタンパク質の前記空洞に金属ナノ粒子が位置する内包体からなり、触媒材料の製造に用いられる触媒材料製造用材料。

【請求項 14】

前記内包体の平均粒子径が 10 nm 以上 15 nm 以下である請求項 13 記載の触媒材料製造用材料。

【請求項 15】

前記タンパク質の表面が化学修飾されている請求項 13 または 14 記載の触媒材料製造用材料。

【請求項 16】

50

前記金属ナノ粒子の平均粒子径が2 nm以上8 nm以下である請求項13～15いずれか1項記載の触媒材料製造用材料。

【請求項17】

前記金属ナノ粒子がコアと、前記コアを構成する金属元素と異なる金属元素で構成され、前記コアの少なくとも一部を包囲したシェルと、を有する請求項13～16いずれか1項記載の触媒材料製造用材料。

【請求項18】

請求項13～17いずれか1項記載の触媒材料製造用材料と、前記触媒材料製造用材料を担持した担持体と、を備える触媒材料予備体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒材料とその製造方法、該触媒材料を用いた電極および電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池、空気電池は、次世代の自動車の動力源として期待されている。燃料電池などの正極または負極では酸化還元反応が進行し、その際の化学エネルギーは電気エネルギーに変換されるが、酸化還元反応は非常に遅い。酸化還元反応を促進して電気エネルギーを効率よく得るため電極用触媒が用いられる。

【0003】

電極用触媒としては、白金、金、パラジウム、ルテニウムなどの貴金属が広く用いられている（非特許文献1および非特許文献2）。しかし、貴金属を電極用触媒として用いる場合、貴金属が高価であるため電池の価格が非常に高くなり、燃料電池などを市場化するために解決しなければならない。解決策として、貴金属の利用効率を高めるため電極用触媒を金属ナノ粒子に微細化する試みがなされている。

【0004】

電極用触媒を微細化する方法としては、固相法、液相法、気相法の3つがある。固相法としては粉碎や解砕など物理的な方法が挙げられ、粒子の微細化または均一化に限界がある。気相法としては気相化学析出（CVD）法などが挙げられ、高温下、過飽和状態にあるガス状の触媒原料の核形成段階と成長段階とを経て、触媒粒子が製造される。この方法では、熱源として、電気炉、化学炎（フレイム）、プラズマまたはレーザーなどが用いられ、大掛かりな装置が必要であり、容易には行えない。液相法としてはアルコキシド法、ゾルーゲル法、共沈法、水熱合成法、逆ミセル法などが挙げられ、金属ナノ粒子の製造において、その分散・凝集制御の観点から逆ミセル法などが有効な手段となっている（特許文献1）。一般的によく知られているミセルは、界面活性剤を用いて、水相中に油を油滴として分散させた状態の正常ミセルと呼ばれるものである。これに対して、界面活性剤を用いて、油相中に水を水滴として分散させた状態は逆ミセルと呼ばれている。逆ミセル法は、油相中に閉じ込められた小さい水滴中で、還元反応、酸化反応、ゾルゲル反応または交換反応などの反応を行い金属ナノ粒子を得る方法である。しかし、この手法では金属ナノ粒子の原料濃度に上限があったり、ミセルを除去する際に金属ナノ粒子の再凝集が起こったりするなどの問題がある。また、用いる界面活性剤の種類、逆ミセル内の金属ナノ粒子の原料の種類および量によってミセルの安定性が低下する、または得られる金属ナノ粒子の大きさの均一性に問題が生じる。金属ナノ粒子の大きさが小さくなりすぎると触媒活性が落ちることが報告されており（非特許文献3）、粒子の大きさのばらつきが小さい金属ナノ粒子を製造する方法の確立が望まれている。

【0005】

また、金属ナノ粒子が乱雑に分散している場合、金属ナノ粒子が凝集する部分または担持体表面が多く露出する部分が存在し、担持体が多く露出する部分では、担持体の腐食が進行しやすい。金属ナノ粒子が凝集する部分では反応物質が十分に供給されないため、触

10

20

30

40

50

媒効率が低下する。この問題を解決するため金属ナノ粒子をある程度規則的に分散させる試みがなされている。

【0006】

金属ナノ粒子をある程度規則的に分散する方法としては、大きな表面積を有するアセチレンブラックもしくはカーボンナノチューブなどのカーボン材料、またはタングステン、チタンもしくはバナジウムなどの酸化物に担持させる方法が知られている（特許文献2および特許文献3）。これら担持体は多孔質であり、細孔内で金属ナノ粒子が合成されると、反応分子などは金属ナノ粒子の表面へ十分に拡散されず、細孔におかれた金属ナノ粒子は触媒として機能し得ない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2007-222732号公報

【特許文献2】特開2004-223311号公報

【特許文献3】特開2005-149742号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】B. C. Beard and P. N. Ross, Jr., J. Electrochem. Soc., 137(11), 3368-3374 (1990).

【非特許文献2】X. Yu and P. G. Pickup, J. Power Sources, 182, 124-132 (2008).

【非特許文献3】K. J. J. Mayrhofer, B. B. Blizana, M. Arenz, V. R. Stamenkovic, P. N. Ross and N. M. Markovic, J. Phys. Chem. B, 109, 14433-14440 (2005).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、粒子の大きさのばらつきが小さい金属ナノ粒子が、粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体に担持された触媒材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意研究を行なったところ、内部に空洞を有するタンパク質を用いることで粒子の大きさのばらつきが小さい金属ナノ粒子を製造でき、金属ナノ粒子をその粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体に担持できることがわかった。すなわち、本発明は以下のものを提供する。

【0011】

(1) 金属ナノ粒子と担持体とを備える触媒材料の製造方法であって、内部に空洞を有するタンパク質の前記空洞に金属ナノ粒子が位置する内包体が担持体に担持された状態を準備する工程と、前記内包体のタンパク質部分を除去して前記金属ナノ粒子を前記担持体に担持する工程と、を含む触媒材料の製造方法。

【0012】

(1)の発明によれば、タンパク質の内部の空洞に位置する金属ナノ粒子の大きさはタンパク質の空洞の大きさに従うため、金属ナノ粒子の大きさのばらつきは小さくなる。また、タンパク質の大きさに従って内包体は担持体に担持され、その状態でタンパク質が除去されることで、内包体が担持された担持体の位置に粒子の大きさのばらつきが小さい金属ナノ粒子は担持されうる。金属ナノ粒子の他の担持方法では、金属ナノ粒子を担持する際に金属ナノ粒子が凝集しやすいが、本発明ではタンパク質の大きさに従って金属ナノ粒子が担持体に担持されるため、金属ナノ粒子の凝集が抑制されうる。また金属ナノ粒子がその粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体に担持されうる。

【0013】

(2) 前記内包体として、その平均粒子径が2 nm以上8 nm以下であるものを用いる(1)記載の触媒材料の製造方法。

【0014】

(2)の発明によれば、内包体の大きさに従って金属ナノ粒子の間隔が3～28 nm近辺に調整され、触媒効率の高い触媒材料が製造されうる。

【0015】

(3)前記タンパク質として、その表面が化学修飾されたものを用いる(1)または(2)記載の触媒材料の製造方法。

【0016】

(3)の発明によれば、化学修飾により内包体の粒子間隔を調整できるため、その平均粒子径の大きさを問わず、担持体に担持された金属ナノ粒子の粒子間隔が調整された触媒材料が製造されうる。

【0017】

(4)前記タンパク質と金属イオンとが並存した状態で前記空洞に前記金属イオンを取り込み取り込み工程と、前記空洞に取り込んだ前記金属イオンを還元して前記金属ナノ粒子を形成する還元工程と、を含む(1)～(3)いずれかに記載の触媒材料の製造方法。

【0018】

(4)の発明によれば、タンパク質の空洞に粒子の大きさのばらつきが小さい金属ナノ粒子が形成され、金属イオンを選択することで所望の金属元素からなる金属ナノ粒子が担持された触媒材料が製造されうる。

【0019】

(5)前記取り込み工程および前記還元工程を複数サイクル行う(4)記載の触媒材料の製造方法。

【0020】

(5)の発明によれば、金属イオンの取り込み工程と還元工程とからなるサイクル毎に金属ナノ粒子の平均粒子径の大きさが変わるため、該サイクルを複数サイクル行うことで金属ナノ粒子の平均粒子径の大きさが調整された触媒材料が製造されうる。

【0021】

(6)一のサイクルで用いる金属イオンと、他のサイクルで用いる金属イオンとを異なるものとする(5)記載の触媒材料の製造方法。

【0022】

(6)の発明によれば、粒子の大きさのばらつきが小さいコアシェル型金属ナノ粒子が、粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体に担持された触媒材料が製造されうる。

【0023】

(7)前記金属ナノ粒子を、その平均粒子径が2 nm以上8 nm以下となるように成長させる(4)～(6)いずれかに記載の触媒材料の製造方法。

【0024】

(7)の発明によれば、十分な触媒活性を有する金属ナノ粒子が粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体に担持された触媒材料が製造されうる。

【0025】

(8)前記内包体のタンパク質部分の除去を熱処理により行う(1)～(7)いずれかに記載の触媒材料の製造方法。

【0026】

(8)の発明によれば、金属ナノ粒子の触媒活性が損なわれることなく担持体に担持された触媒材料が製造されうる。

【0027】

(9)金属ナノ粒子と担持体とを備える触媒材料であって、平均粒子径2 nm以上8 nm以下の金属ナノ粒子が、最短の粒子間隔の平均が3 nm以上28 nm以下である配置で担持体に担持されている触媒材料。

10

20

30

40

50

【0028】

(9)の発明によれば、十分な触媒活性が得られる平均粒子径を有する金属ナノ粒子が、粒子の大きさのばらつき、および粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体に担持されているため触媒効率が高い。

【0029】

(10)前記担持体が導電性材料で構成される電極用触媒材料である(9)記載の触媒材料。

【0030】

(10)の発明によれば、電極用触媒材料の寿命の短縮が抑制されうる。

【0031】

(11)(10)記載の触媒材料を有する電極。

10

【0032】

(11)の発明によれば、酸化還元反応が促進されうる。

【0033】

(12)(11)記載の電極を有する電池。

【0034】

(12)の発明によれば、触媒効率が高い。

【0035】

(13)内部に空洞を有するタンパク質の前記空洞に金属ナノ粒子が位置する内包体からなり、触媒材料の製造に用いられる触媒材料製造用材料。

20

【0036】

(13)の発明によれば、担持体に担持してタンパク質を除去することで金属ナノ粒子がある範囲内の粒子間隔で担持体に担持された触媒材料が製造されうる。

【0037】

(14)前記内包体の平均粒子径が10nm以上15nm以下である(13)記載の触媒材料製造用材料。

【0038】

(14)の発明によれば、金属ナノ粒子がその粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体に担持された触媒材料を製造されうる。

【0039】

(15)前記タンパク質の表面が化学修飾されている(13)または(14)記載の触媒材料製造用材料。

30

【0040】

(15)の発明によれば、金属ナノ粒子の粒子間隔が調整された触媒材料が製造されうる。

【0041】

(16)前記金属ナノ粒子の平均粒子径が2nm以上8nm以下である(13)～(15)いずれかに記載の触媒材料製造用材料。

【0042】

(16)の発明によれば、粒子の大きさのばらつきが小さい金属ナノ粒子が粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体に担持された触媒材料が製造されうる。

40

【0043】

(17)前記金属ナノ粒子がコア層と、前記コア層を構成する金属元素と異なる金属元素で構成され、前記コアの少なくとも一部を包囲したシェル層と、を有する(13)～(16)いずれかに記載の触媒材料製造用材料。

【0044】

(17)の発明によれば、粒子の大きさのばらつきが小さいコアシェル型金属ナノ粒子を粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体に担持された触媒材料が製造されうる。また、金属ナノ粒子の凝集も抑制されうる。

【0045】

50

(18) (13) ~ (17) いずれかに記載の触媒材料製造用材料と、前記触媒材料製造用材料を担持した担持体と、を備える触媒材料予備体。

【0046】

(18) の発明によれば、上述のような触媒材料が製造されうる。

【発明の効果】

【0047】

本発明によれば、粒子の大きさのばらつきが小さい金属ナノ粒子を製造でき、担持体に担持された金属ナノ粒子同士の間隔のばらつきが小さい触媒材料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】本発明の触媒材料を示す模式図である。

【図2】本発明の触媒材料製造用材料が担持体に担持された触媒材料予備体から触媒材料の製造方法を示す模式図である。

【図3】本発明の内部に空洞を有するタンパク質の構造を示す模式図である。

【図4】本発明の内部に空洞を有するタンパク質の構造を示す断面図である。

【図5】本発明の内包体を担持体へ担持する反応を示す模式図である。

【図6】本発明の内包体を担持体へ担持する反応を示す模式図である。

【図7】本発明による白金／ニッケル−コアシェル型金属ナノ粒子の製造方法を示す模式図である。

【図8】本発明の表面に化学修飾された内包体を用いた粒子間隔の調整を示す模式図である。

【図9】本発明の製造方法で製造した白金ナノ粒子の内包体の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

【発明を実施するための形態】

【0049】

以下、図面を参照しながら本発明を詳細に説明する。

【0050】

<触媒材料>

本発明の触媒材料100は、図1に模式的に示される。触媒材料100は金属ナノ粒子1と担持体2とを備えるものであって、平均粒子径2nm以上8nm以下の金属ナノ粒子1が、最短の粒子間隔の平均が3nm以上28nm以下である態様で担持体2に配置されている触媒材料である。

【0051】

本発明によれば、十分な触媒活性が得られる平均粒子径の大きさを有する金属ナノ粒子が、粒子の大きさのばらつき、および他の粒子との粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体に担持されているため、触媒効率が高い。

【0052】

本発明の金属ナノ粒子の平均粒子径は、十分な触媒活性が得られ、単位質量あたりの金属の利用効率(触媒効率)が高いため、2nm以上6nm以下であるのが好ましく、3nm以上5nm以下であるのが特に好ましい。また、本発明の金属ナノ粒子の粒子間隔は、金属ナノ粒子と反応物質との接触が阻害されにくいいため、5nm以上28nm以下であるのが好ましく、8nm以上24nm以下であるのが特に好ましい。なお、本発明の触媒材料は、使用する金属、金属ナノ粒子の大きさまたはそれらの粒子間隔を適宜変更されうる。

【0053】

なお、本発明において「平均粒子径」は、透過型電子顕微鏡(日本電子データム製JEM-2010)で得られた像から金属ナノ粒子100個の球換算粒径の数平均値より算出することができる。

【0054】

本発明において「粒子間隔」とは、金属ナノ粒子同士または内包体同士の粒子表面間距

離を意味する。粒子間隔は、透過型電子顕微鏡（日本電子データム製 J E M - 2 0 1 0）で得られた像から特定することができる。

【0055】

本発明において、「担持体に担持する」とは、担持体表面に物理吸着により付着されること、または化学吸着により固定されることを意味する。

【0056】

[金属ナノ粒子]

本発明で使用しうる金属ナノ粒子1は、純金属、合金またはコアシェル型金属などであり、触媒反応に使用されうるものであるのが好ましいが、他の金属を含む金属ナノ粒子であってもよい。純金属としては、例えば、白金、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属、スカンジウム、ランタン、セリウムなどの希土類金属、レニウム、イリジウムなどの遷移金属、ニッケル、チタン、コバルトなどの希少金属など；合金としては、例えば、ニッケル-鉄合金、ニッケル-アルミニウム合金など；コアシェル型金属としては、例えば、上記したような純金属、合金またはこれらの元素を含む無機塩などから選択される少なくとも一つ以上をコアを形成する元素に含み、他の純金属などから選択される少なくとも一つ以上をシェルを形成する元素としたものである。金属ナノ粒子としては、高い触媒効率が得られるため、白金、パラジウム、ニッケル、スカンジウム、セリウム、ニッケル-白金コアシェル型金属などが好ましく、白金またはニッケル-白金コアシェル型金属が特に好ましい。

【0057】

なお、本発明の触媒材料において上記のような金属ナノ粒子は、例えば白金金属ナノ粒子とパラジウム金属ナノ粒子のように二種以上が担持体に担持されていてもよい。

【0058】

[担持体]

本発明で使用しうる担持体2は、特に制限されないが、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラックもしくはカーボンナノチューブなどのカーボン材料、または酸化タングステン、酸化チタン、酸化バナジウム、シリカ、アルミナまたはマグネシアなどの金属酸化物などが挙げられる。電極用触媒としては、担持体は軽量で導電性であることが好ましいため、アセチレンブラック、カーボンブラックもしくはカーボンナノチューブが好ましく、カーボンブラックが特に好ましい。なお、触媒材料の電極への固定の観点などから他の担持体であってもよい。また、他の触媒反応においては、担持体は、反応を阻害しないものであればよく、特に制限されない。本発明の金属ナノ粒子1を触媒材料へ担持しやすいため、担持体2はアセチレンブラック、カーボンブラックもしくはカーボンナノチューブが好ましいが、本触媒材料を使用する反応に応じて適宜選択できる。

【0059】

[触媒反応]

本発明の触媒材料は、特に制限されないが、例えば、燃料電池や空気電池の電極上での酸化還元反応用の電極触媒や本発明の触媒材料の金属ナノ粒子と同じ金属元素からなる金属触媒を用いた従来公知の有機化学反応用の固体触媒に使用されうる。燃料電池や空気電池で酸化還元反応用の電極触媒として使用されるのが好ましいが、例えば固体触媒として二重結合への水素添加やカップリング反応の有機化学反応において使用されてもいい。

【0060】

次に、本発明の触媒材料の製造方法について説明する。

【0061】

<触媒材料の製造方法>

本発明の金属ナノ粒子1と担持体2とを備える触媒材料100の製造方法は、内部に空洞を有するタンパク質10の空洞11に金属ナノ粒子1が位置する内包体20が担持体2に担持された状態を準備する工程と、内包体20のタンパク質部分13を除去して金属ナノ粒子1を担持体2に担持する工程と、を含む。

【0062】

[触媒材料]

本発明の触媒材料100は、金属ナノ粒子1と担持体2とを備えるものであって、金属ナノ粒子1は担持体2に担持された内包体20の内部に位置したものが、内包体20のタンパク質部分13が除去されて担持体2に担持されたものである。

【0063】

本発明によれば、十分な触媒活性が得られる平均粒子径の大きさを有する金属ナノ粒子が、粒子の大きさのばらつき、および他の粒子との粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体に担持された触媒材料が製造されうる。

【0064】

本発明における金属ナノ粒子1の構成成分または担持体については上述の説明の通りである。

10

【0065】

本発明の金属ナノ粒子の平均粒子径は、十分な触媒活性が得られる大きさであればよく、特に制限されないが、例えば2nm以上8nm以下である。十分な触媒活性が得られ、単位質量あたりの金属の利用効率（触媒効率）が高いため、2nm以上6nm以下であるのが好ましく、3nm以上5nm以下であるのが特に好ましい。

【0066】

[タンパク質]

本発明で使用しうるタンパク質10は内部に空洞を有するタンパク質であり、金属ナノ粒子1の原料となる金属イオンを空洞に取り込み放出しないまたは放出しにくいものが好ましい。例えば、アポフェリチン、Dpsタンパク質、ウイルスタンパク質、ヒートショックプロテインなどがあげられる。内部の空洞で形成される金属ナノ粒子の大きさを2nm以上8nm以下で調製されうるためアポフェリチンが好ましいが、製造したい金属ナノ粒子の大きさに合わせて他のタンパク質を使用してもよい。なお、タンパク質10の内部の空洞11はチャンネル12を介してタンパク質10の外部とつながっており、そのチャンネル12を介して他の物質を内部に取り込みうるものである。

20

【0067】

以下においては、図3または図4に模式的に示すアポフェリチン10を用いた触媒材料の製造方法を説明する。

【0068】

アポフェリチン10は、生体内で鉄を取り込んだフェリチンとして存在しており、鉄を放出し内部に空洞を有するタンパク質の形態であって、チャンネル12とタンパク質部分である外殻13から構成され、内部に平均の大きさが約8nmの空洞を有する。

30

【0069】

タンパク質10の空洞11に金属ナノ粒子1が位置する内包体（触媒材料製造用材料とも称される）20の製造方法は、空洞11に前記金属イオンを取り込む取り込み工程と、空洞11に取り込まれた金属イオンを還元して前記金属ナノ粒子を形成する還元工程と、を含んでよい。取り込み工程では、タンパク質10と金属ナノ粒子1の原料である金属イオンを構成成分とする塩とを水中、有機溶媒中または水-有機溶媒混合液中で並存させ、空洞11にチャンネル12を経て金属イオンを取り込ませてよい。金属イオンを空洞11に取り込む際、特に制限されないが、金属イオンが空洞11に取り込まれやすくなるため金属イオンの濃度が大きいことが好ましい。タンパク質10に金属イオンを迅速に取り込ませるため、混合溶液をスターラーなどで攪拌してもよい。また、前記混合溶液は緩衝剤を含んでいてもよい。以上のような方法で取り込まれた金属イオンはカチオンであり、タンパク質10の内部表面に存在するアミノ酸残基との静電相互作用などにより空洞11に捕捉され、空洞11の外へ放出されにくくなる。

40

【0070】

還元工程では、特に制限されないが、例えば、電気化学的な還元や還元剤を用いた還元を利用することができる。還元剤としては、公知のものが用いられ、例えば、水素化ホウ素ナトリウムや水素化アルミニウムリチウムなどが挙げられる。金属ナノ粒子の大きさが

50

所望の大きさとなるまで、上記取り込み工程および還元工程を繰り返す（複数サイクルすること）ができる。形成された金属ナノ粒子の大きさは金属ナノ粒子が内部の空洞に形成されたタンパク質の透過電子顕微鏡像により確認することができる。なお、上記取り込み工程を複数サイクル行い、一のサイクルと他のサイクルとで空洞11に取り込む金属イオンを異なるものとし、空洞11に取り込まれた金属イオンを還元することにより、2種以上の元素を含むコアシェル型金属ナノ粒子を形成することができる。

【0071】

次に金属ナノ粒子1が内部の空洞11に位置する内包体20を担持体2に担持する。内包体の大きさに従って金属ナノ粒子の間隔が3～28nm近辺に調整され、触媒効率の高い触媒材料が製造されうるため、内包体20の平均粒子径は10nm以上15nm以下であるのが好ましく、12nm以上13nm以下であるのがより好ましい。

10

【0072】

内包体20を担持体2に担持する方法としては、特に制限されないが、先に製造した内包体20を担持体2の存在する水中で拡散し物理吸着により担持体に付着する方法であってもよく、担持体2と内包体20を化学吸着により担持体に固定する方法であってもよい。内包体20が担持体2に担持されたものを安定に取り扱いやすいことから化学吸着によるのが好ましい。内包体20を担持体2に担持する方法としては、内部に空洞を有するタンパク質10を担持体2に担持した後に、その空洞11に金属ナノ粒子1を形成したものであってもよいが、後処理が容易であることから、内包体20を形成後に担持体2に担持するのが好ましい。

20

【0073】

内包体20を担持体2に担持する方法としては、公知の方法が使用でき特に制限されないが、例えば、図5や図6の方法を使用する。図5の方法は、担持体表面のヒドロキシル基を、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（APTES）と反応させアミノ化し、アミノ基をグルタルアルデヒドでイミド化することで、末端にアルデヒド基を有する担持体を調製できる。該アルデヒドと内包体20のアミノ基を反応させることで内包体20を担持体に固定できる。

【0074】

また、図6の方法は、担持体表面のカルボキシル基を、水溶性カルボジイミドと反応させて活性エステル化し、内包体20のアミノ基を反応させることでタンパク質を担持体2に固定できる。

30

【0075】

タンパク質表面を化学修飾してもよい。化学修飾は、担持体2に担持された内包体20の粒子間隔を調整する目的であれば、スペーサー3として適切なものであってもよい。また、化学修飾は、物理吸着による付着または化学吸着による固定に適したものであってもよい。このような化学修飾は、例えば、タンパク質表面のアミノ基、カルボキシル基などを有機化学反応や生化学反応で修飾するものであってもよい。例えば、タンパク質表面のアミノ基と活性化された高級脂肪酸エステルとを反応させスペーサーを形成することができる。

【0076】

担持体2に担持された内包体20のタンパク質部分13を除去する方法としては、例えば、熱処理または硫酸などの酸処理が挙げられる。金属ナノ粒子および担持体を安定的に得るため熱処理が好ましく、例えば、電気炉で内包体20が担持された担持体2を熱するものであり、その際不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。内包体20のタンパク質部分13を除去することで、金属ナノ粒子1と担持体2との静電引力などにより、金属ナノ粒子1が粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体2に担持されうる。

40

【0077】

<触媒材料製造用材料>

本発明における触媒材料製造用材料は、内部に空洞を有するタンパク質10の空洞11に金属ナノ粒子1が位置する内包体20であって、本発明の触媒材料100の製造に用い

50

られうる。

【0078】

本発明における、タンパク質10、内包体20、金属ナノ粒子1または触媒材料100などは上述の触媒材料の製造方法または触媒材料の発明の説明の通りである。

【0079】

ここで、内包体20は、上記のように製造されるものであってもよく、そのタンパク質10の表面に化学修飾されていないもの、化学修飾されているものを含む。なお、化学修飾はタンパク質10の内部やチャンネル12の表面に形成されていてもよい。

【0080】

触媒材料製造用材料は持ち運び可能なため、本発明の触媒材料を製造したい場所で使用することができ、金属ナノ粒子の粒子間隔のばらつきが小さく調整された所望の触媒材料が製造されうる。

【0081】

<触媒材料予備体>

本発明において触媒材料予備体は、触媒材料製造用材料とそれを担持した担持体とを備える。

【0082】

本発明における触媒材料製造用材料や担持体などは上述の説明の通りである。

【0083】

<電極>

本発明の電極は、本発明の触媒材料を固定したアノードまたはカソードである。本発明の触媒材料を電極に固定する方法は、特に制限されないが、例えば公知のバインダーを用いて本発明の触媒材料100が作用しうる態様で固定されるが、他の態様であることを妨げない。なお、本発明の触媒材料はアノードおよびカソードのどちらの電極に用いられてもよく、両方の電極に同時に用いられてもよい。両方の電極に同時に用いられる場合、触媒材料の金属ナノ粒子は、カソードまたはアノードの電極において酸化還元反応する物質に応じて異なるものであってもよく、同じものであってもよい。また、本発明の触媒材料は他の公知の触媒材料と組み合わせて用いられもよい。

【0084】

本発明のアノードまたはカソードは、特に制限されないが、例えば、燃料電池、空気電池などに用いられうる。

【0085】

本発明によれば、粒子の大きさのばらつきが小さい金属ナノ粒子が、粒子間隔のばらつきが小さい態様で担持体に担持されているため、電池を構成したときに触媒効率が高い。

【0086】

<電池>

本発明の電池は、本発明の触媒材料を有する電極を用いたものである。本発明の触媒材料以外の部分には公知の電池の材料および構成をそのまま適用できる。電池として好ましくは、燃料電池、空気電池など酸素、水素、メタノールなどの酸化還元反応を伴うものであるが、本発明の触媒材料を用いる電池であれば特に制限されない。

【0087】

なお、燃料電池は、電極であるアノードおよびカソードと、これらの間に設けられた電解質などから構成され、燃料として水素ガスまたはメタノールなどを用い、酸化剤として酸素ガスまたは空気を用い、これらを電気化学的に反応させて生ずるエネルギーを直接電気エネルギーに変換させる発電システムである。本発明の触媒材料は、例えば、電極と電解質の間に用いられてもよく、他の方法で用いられてもよい。

また、空気電池は、電極であるアノードおよびカソードと、これらの間に設けられた電解質などから構成され、負極活物質としてリチウム、アルミニウム、マグネシウムまたは亜鉛などを用い、正極活物質として空気中の酸素を用いるものである。本発明の触媒材料は、例えば、電極と電解質の間に用いられてもよく、他の方法で用いられてもよい。

【実施例】

【0088】

実施例1 アポフェリチンを用いた白金ナノ粒子の合成

アポフェリチン2.4mgをHEPES緩衝溶液(pH6.8)1mLに溶解し、十分に攪拌した後、テトラクロロ白金酸カリウム(K_2PtCl_4)41.2mgをその溶液に添加した。スターラーを用いて2.5時間、室温で前記溶液を攪拌した後、サイズ排除クロマトグラフィー(Sephadex G-25)を用いて、その空洞に白金イオンを取り込んだアポフェリチンとアポフェリチンに取り込まれていない白金イオンを分離した。分離は、サイズ排除クロマトグラフィーから溶出される溶液の紫外可視吸収スペクトルを確認して白金イオンをその空洞に取り込んだアポフェリチンのみを溶解する溶出溶液を集めた。その集めた溶出溶液に水素化ホウ酸ナトリウム($NaBH_4$)を最初に加えたテトラクロロ白金酸カリウムに対して5当量加え、アポフェリチンの空洞に位置する白金イオンを還元した。その混合溶液をスターラーを用いて1時間攪拌した後、サイズ排除クロマトグラフィーを用いて、白金粒子がその空洞に位置するアポフェリチンと水素化ホウ酸ナトリウムとを分離した。最後に遠心分離機を用いて、白金粒子が空洞に位置するアポフェリチンを単離した。白金粒子がその空洞に位置するアポフェリチンの透過電子顕微鏡像を図9に示す。この操作でアポフェリチンに内包される白金の平均粒子径は1.9nmであった。白金の平均粒子径を大きくするため、白金粒子を取り込んだアポフェリチンをテトラクロロ白金酸カリウムのHEPES溶液に溶かし、さらに白金イオンをアポフェリチンの空洞に取り込ませ、白金イオンを取り込んだアポフェリチンとアポフェリチンに取り込まれていない白金イオンを分離した。白金イオンを取り込んだアポフェリチンのみが溶解する溶出溶液に水素化ホウ酸ナトリウムによって白金イオンを還元し、白金イオンを取り込む工程と取り込んだ白金イオンを還元する工程を繰り返して、アポフェリチンに内包された白金の平均粒子径を3.4nmとした。

10

20

【0089】

実施例2 白金ナノ粒子がその空洞に位置するアポフェリチンのカーボンブラック表面への固定化

実施例1で合成した白金粒子がその空洞に位置するアポフェリチンを図6のようにしてカーボンブラック(Vulcan)に固定した。まず、カーボンブラックの表面にカルボキシル基を形成するため、ナス型フラスコにそれぞれ6Mの硝酸と硫酸を入れ、さらに0.1gのVulcanを添加した。純水で全体を100mLに調整し、オイルバスを用いて6時間90℃で還流を行った。その後、その水溶液を濾過し、残渣を純水で十分に洗浄した後、減圧乾燥機中90℃で15時間乾燥してカーボンブラック表面上にカルボキシル基を形成した。

30

【0090】

次に、カルボキシル基がその表面に形成されたカーボンブラックと水溶性カルボジイミド(1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩(EDC))とをリン酸緩衝溶液(pH5.8)中、37℃で3時間反応させた。反応後、カルボジイミド化したブラックカーボンを遠心分離機で溶液から分離した。分離したブラックカーボン1gと実施例1で合成した白金ナノ粒子がその空洞に位置するアポフェリチンタンパク質20mgとをリン酸緩衝溶液(pH5.8)中で混合し、37℃で3時間攪拌してアミド結合を形成した。得られたブラックカーボン上に白金ナノ粒子がその空洞に位置するアポフェリチンが担持された担持体の透過電子顕微鏡(TEM)写真を撮影した。ブラックカーボンとアポフェリチンタンパク質との反応時間を変更することで、ブラックカーボン上に担持されるアポフェリチンタンパク質の数を調整しうる。

40

【0091】

実施例3 アポフェリチンを用いた白金/ニッケル-コアシェル構造を有する金属ナノ粒子の合成

白金/ニッケル-コアシェル構造を有する金属ナノ粒子を図7の模式図に示すようにして合成した。まずアポフェリチン2.4mgをHEPES緩衝溶液(pH6.8)1mL

50

に溶解し、十分に攪拌した後、硫酸ニッケル六水和物 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 20.3 mgをその溶液に添加した。スターラーを用いて室温で、2.5時間攪拌した後、サイズ排除クロマトグラフィー (Sephadex G-25) を用いてニッケルイオンを取り込んだアポフェリチンとアポフェリチンに取り込まれていないニッケルイオンを分離した。分離は実施例1の場合と同様に紫外可視吸収スペクトルを確認してニッケルイオンをその空洞に取り込んだアポフェリチンのみが溶解する溶出溶液を集めた。その集めた溶出溶液に水素化ホウ酸ナトリウム (NaBH_4) を最初に加えた硫酸ニッケル六水和物に対して5当量加えた。その混合溶液をスターラーを用いて1時間攪拌した後、サイズ排除クロマトグラフィーを用いてニッケル粒子を取り込んだアポフェリチンと水素化ホウ酸ナトリウムを分離した。ニッケル粒子の平均粒子径が3.5 nmの内包体を得た。次にニッケル粒子を取り込んだアポフェリチンのHEPES溶液にテトラクロロ白金酸カリウム (K_2PtCl_4) 41.2 mgを溶解し、スターラーを用いて2.5時間、室温で攪拌した。サイズ排除クロマトグラフィー (Sephadex G-25) を用いて白金イオンがその空洞に取り込まれたアポフェリチンとアポフェリチンに取り込まれていない白金イオンを分離した。白金イオンがその空洞に取り込まれたアポフェリチンのみが入った溶出溶液に水素化ホウ酸ナトリウム (NaBH_4) を最初に加えたテトラクロロ白金酸カリウムに対して5当量加えた。その混合溶液をスターラーを用いて1時間攪拌した後、サイズ排除クロマトグラフィーを用いて白金ナノ粒子がその空洞に位置するアポフェリチンと水素化ホウ酸ナトリウムとを分離した。さらに白金イオン攪拌の取り込み工程と還元工程とを二回繰り返すことにより、平均粒子径4.0 nmの白金/ニッケル-コアシェル構造を有する金属ナノ粒子の内包体を得た。

10

20

【0092】

実施例4 白金ナノ粒子がその空洞に位置するアポフェリチンを固定したカーボンブラックからの白金ナノ粒子を担持したカーボンブラックの調製

実施例2で製造された白金ナノ粒子の内包体が担持されたカーボンブラックを不活性ガスを流しながら、環状電気炉で室温から400℃まで5℃/minで昇温し、400℃で1時間保持して、アポフェリチンのタンパク質部分を除去した。その後、サンプルを室温まで自然冷却し、白金ナノ粒子を担持したカーボンブラック8.75 mgを、水1745 μL 、イソプロパノール439 μL 、ナフィオン溶液9 μL (Sigma-Aldrich製5% w/w lower aliphatic alcohols-water solution, EW: 1100, Aldrich)の混合溶液中、15分間超音波で分散した。白金ナノ粒子を担持したカーボンブラックが分散された溶液を、グラッシーカーボン (GC) 電極上に滴下し、自然乾燥して、電極上にカーボンブラックを固定した。白金ナノ粒子の電極上への担持量は70 g/cm²であった。この電極を0.1 Mの硫酸溶液中、1.2 ~ -0.2 V (参照電極: Ag/AgCl)の電位範囲で、20分間、1 V/sの速度で電位掃引を繰り返し、白金触媒上に付着しているアポフェリチンの分解物質を除去した。

30

【符号の説明】

【0093】

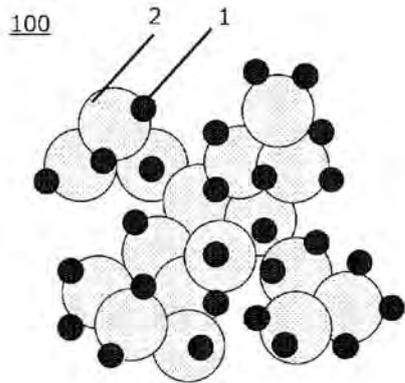
- 1 金属ナノ粒子
- 2 担持体
- 3 スペーサー
- 4 Niナノ粒子
- 5 Ni層 (コア)
- 6 Pt層 (シェル)
- 10 アポフェリチン
- 11 タンパク質内の空洞
- 12 チャンネル
- 13 空洞を有するタンパク質のタンパク質部分
- 20 内包体

40

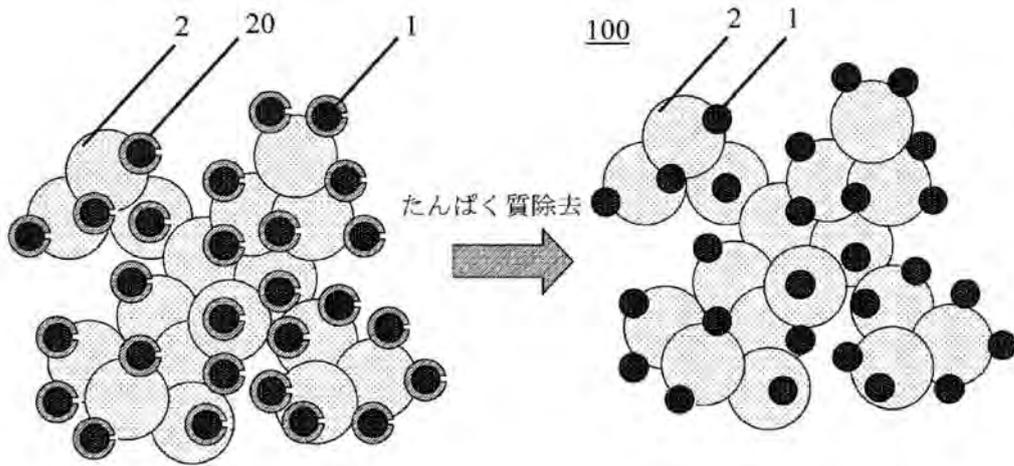
50

1 0 0 触媒材料

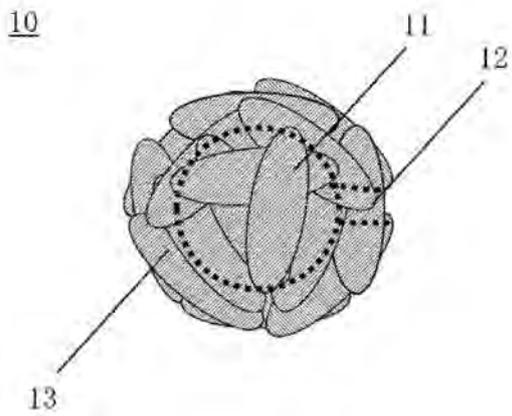
【图 1】



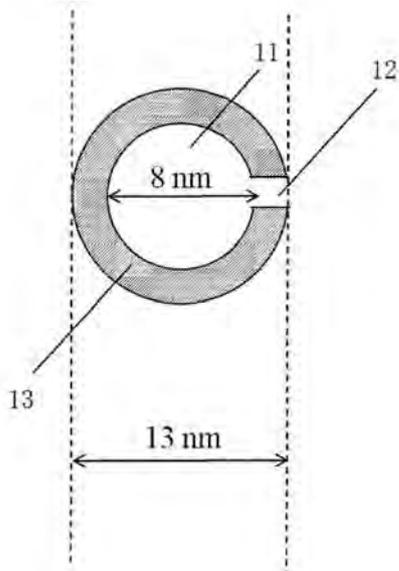
【図 2】



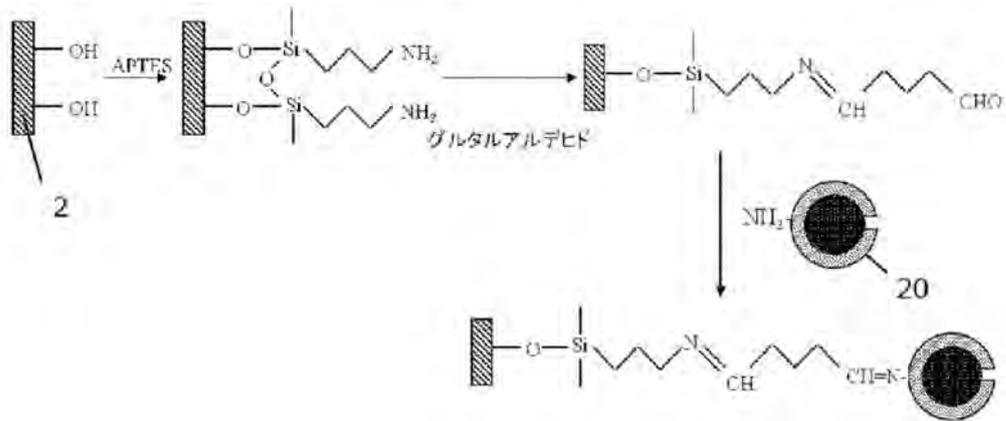
【図 3】



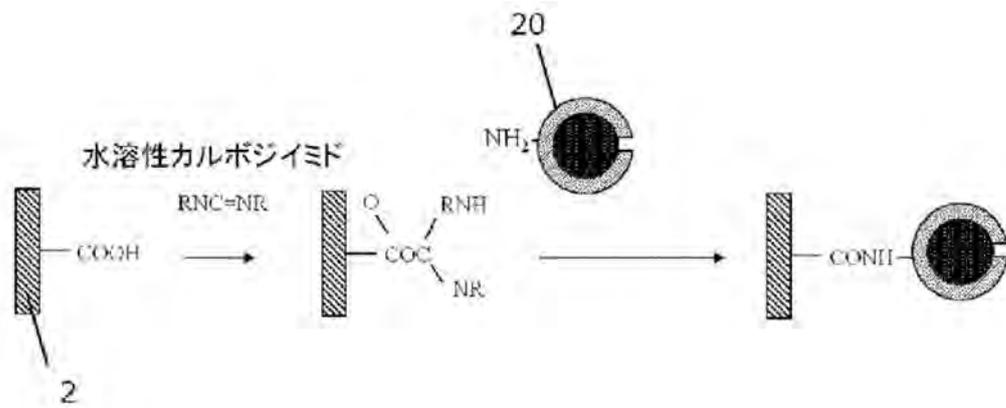
【図 4】



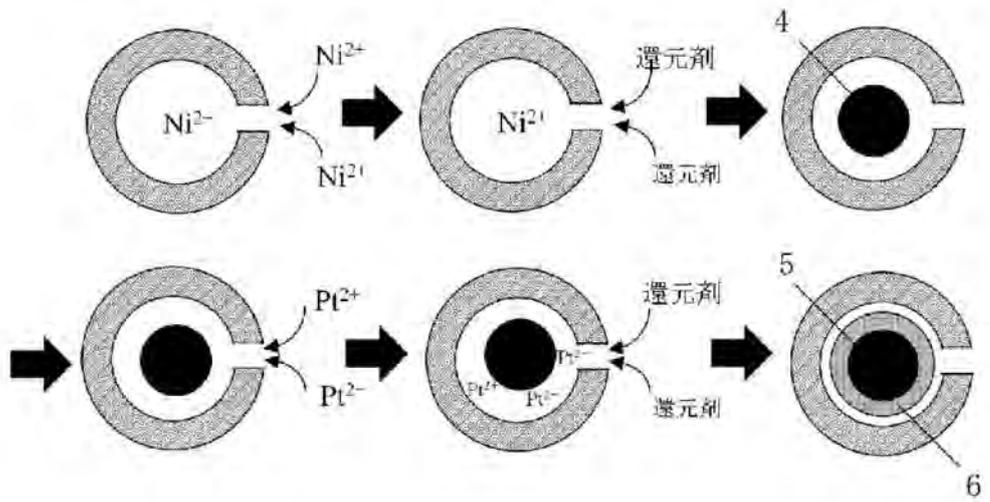
【図 5】



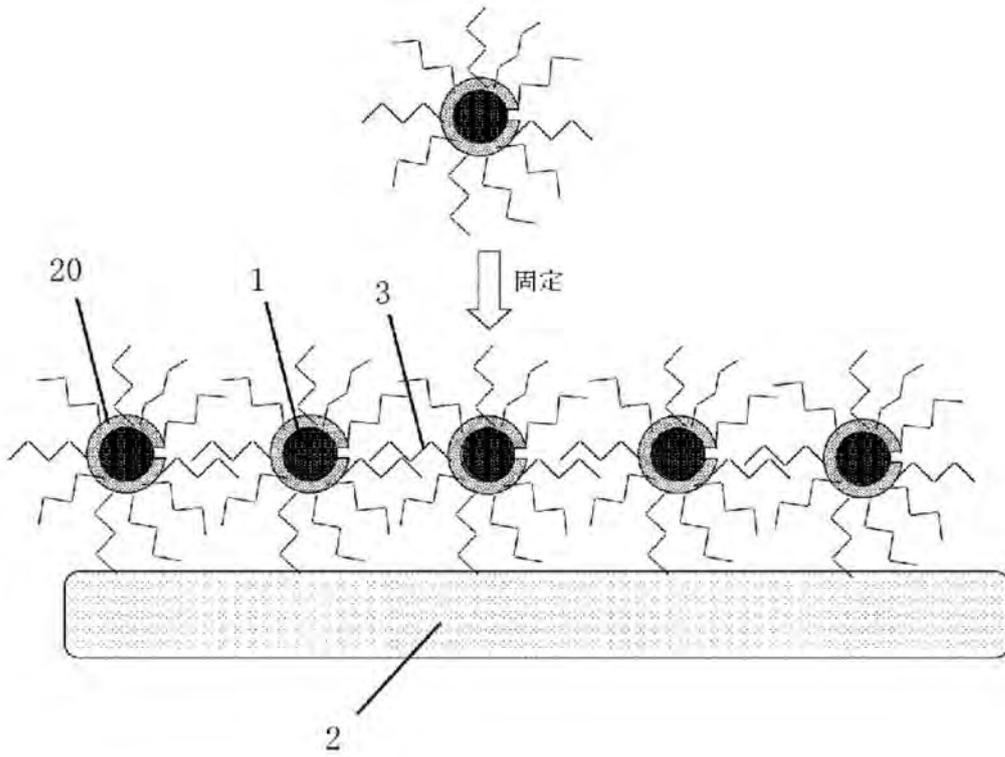
【図 6】



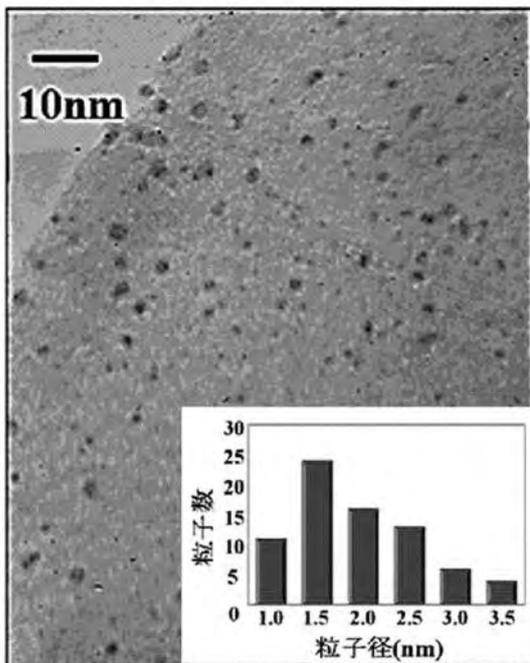
【図 7】



【图 8】



【图 9】



フロントページの続き

(72)発明者 ゴビンダチュティ サラバナン

神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目2番1号 学校法人神奈川大学内

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA08B BA22C BB02A BB02B BC68B BC75B BD04B CC32

EB18X EB18Y EC28 FB36 FB45

5H018 AA02 AA07 AA10 BB00 BB17 DD10 EE02 HH01 HH03