

## H<sub>2</sub>/CO-02/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分子燃料電池の開発

森, 雄貴

<https://hdl.handle.net/2324/2236190>

---

出版情報 : 九州大学, 2018, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 森 雄貴

論 文 名 :  $\text{H}_2/\text{CO}-\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  分子燃料電池の開発

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

水素 ( $\text{H}_2$ ) -酸素 ( $\text{O}_2$ ) 燃料電池は、アノードで  $\text{H}_2$  の酸化反応、カソードで  $\text{O}_2$  の還元反応を行い、その化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する電池である。この反応により生成するのは水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) のみであるため、クリーンな発電システムとして注目されている。固体高分子形燃料電池 (PEFC) は  $\text{H}_2-\text{O}_2$  燃料電池の中で最も低温で作動できるため、燃料電池自動車での応用が期待されている。PEFC には反応を促進するための触媒が必要であり、現在では主に白金 (Pt) が触媒として用いられている。Pt は高価かつ枯渇資源であるため、PEFC の普及のためには代替触媒の開発が必要となる。また、Pt は  $\text{H}_2$  に微量に含まれる一酸化炭素 (CO) により被毒し、触媒活性が低下する。さらに、Pt 代替触媒においては  $\text{O}_2$  の不完全還元により生成する過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) が燃料電池のセルの劣化を引き起こす。上記の背景を踏まえて、代替触媒として注目されているのが、分子触媒である。分子触媒は構造や反応性を精密に制御することが可能であり、Pt 触媒にはない性能を持たせることが期待できる。本研究では、自然界に存在する酵素の機能に着目し、酵素を模倣したモデル錯体を合成することによって、 $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  だけでなく、CO や  $\text{H}_2\text{O}_2$  も活性化できる分子触媒の開発を行った。その触媒を燃料電池の電極触媒として用いることで  $\text{H}_2$  と CO を酸化し、 $\text{O}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  を還元することで駆動する分子燃料電池の開発を行った。具体的には、 $\text{H}_2/\text{CO}-\text{O}_2$  分子燃料電池の開発 (第 2 章)、 $\text{H}_2/\text{CO}-\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  分子燃料電池の開発 (第 3 章) となっている。以下に各章の概要を示す。

第 2 章では、 $\text{H}_2$  酸化酵素 [NiFe] ヒドロゲナーゼと CO 酸化酵素 CO デヒドロゲナーゼを模倣したニッケル-イリジウム錯体  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{X})\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)]$  を合成した。この錯体は水溶液中で  $\text{H}_2$  と CO の両方の酸化を触媒することができ、酸性領域では  $\text{H}_2$  の酸化、塩基性領域では CO の酸化が促進される。触媒反応の各ステップで生成する錯体を単離することで、触媒反応メカニズムを明らかにした。各中間体は全て X 線結晶構造解析と種々の分光法で同定している。燃料電池のアノードに NiIr 錯体、カソードに Pt を用いてセルを作製し、燃料として  $\text{H}_2$  および CO を用いて燃料電池評価実験を行った。いずれの場合においても燃料電池が駆動し、 $\text{H}_2$  と CO の両方を燃料として発電できることが明らかになった。また、得られる最大電力密度をセル中の pH によってプロットした結果、 $\text{H}_2$  の場合は酸性領域で性能が高く、CO の場合は塩基性領域で性能が高くなった。これは水溶液中での pH プロファイルと同様であり、水溶液中と同様の反応性を燃料電池中でも示すことが明らかになった。さらに、 $\text{H}_2/\text{CO}$  (1/1) を燃料としても燃料電池が駆動し、 $\text{H}_2/\text{CO}-\text{O}_2$  分子燃料電池を駆動させることに初めて成功した。

第 3 章では、 $\text{O}_2$  耐性 [NiFe] ヒドロゲナーゼを模倣したニッケル-ルテニウム錯体  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{X})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$  を合成した。この錯体は水溶液中で  $\text{O}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の両方の還元を触媒することができる。 $^{18}\text{O}$  を用いた同位体実験により  $\text{O}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  ともに  $\text{H}_2\text{O}$  に還元されることが明らか

になった。触媒反応の各ステップを分析することで、 $O_2$ 還元と  $H_2O_2$ 還元ともにペルオキシ錯体が中間体として生成し、ペルオキシ錯体が電子とプロトンを受け取ることで基質を  $H_2O$ に還元していることが明らかになった。燃料電池のアンソードに Pt、カソードに NiRu 錯体を用いてセルを作製し、アンソードに  $H_2$ 、カソードに  $O_2$ および  $H_2O_2$ を用いて燃料電池評価実験を行った。いずれの場合も燃料電池が駆動し、 $O_2$ と  $H_2O_2$ の両方を還元して発電できることが明らかになった。また、第2章で報告した NiIr 錯体と組み合わせることで、アンソード燃料として  $H_2$ と  $CO$ 、カソード電子アクセプターとして  $O_2$ と  $H_2O_2$ を用いた  $H_2/CO-O_2/H_2O_2$ 分子燃料電池を駆動させることに初めて成功した。

本論文では、 $H_2$ と  $CO$ を酸化するアンソード触媒として NiIr 錯体、 $O_2$ と  $H_2O_2$ を還元するカソード触媒として NiRu 錯体の開発を行った。これらの触媒を用いることで  $H_2$ と  $O_2$ だけでなく、 $CO$ や  $H_2O_2$ を燃料および電子アクセプターとして用いることのできる分子燃料電池の開発に成功した。この成果は、分子燃料電池分野の研究の発展に貢献するものであると考えている。今後、本論文で得られた成果が、新たな燃料電池用触媒の開発につながることを期待する。

### 第3章 $H_2/CO-O_2/H_2O_2$ 分子燃料電池

#### 第2章 $H_2/CO-O_2$ 分子燃料電池

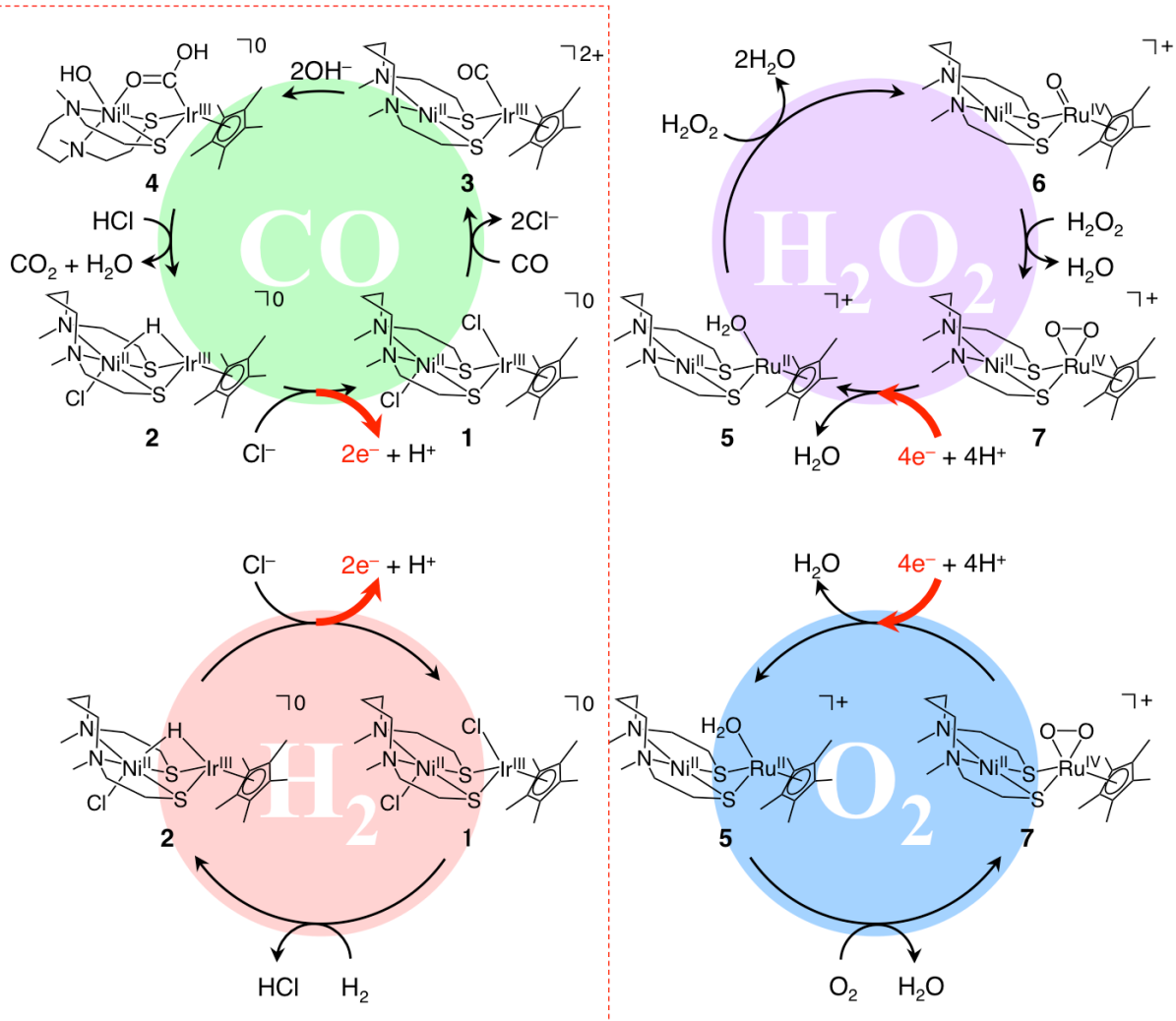


図 1. 本論文の結果の概略.  $H_2/CO-O_2$ 分子燃料電池の開発 (第2章)、および  $H_2/CO-O_2/H_2O_2$ 分子燃料電池の開発 (第3章)。