

## 効率的に働く燃料電池アノード分子触媒の開発に成功！ —触媒活性が3桁向上—

### 1. 発表者

結城雅弘（東京大学 大学院工学系研究科 総合研究機構・特任研究員）

坂田健（星薬科大学 薬学部・准教授）

平尾佳史（トヨタ自動車株式会社 FC技術開発部・研究員）

野々山順朗（トヨタ自動車株式会社 FC 技術開発部・研究員）

中島一成（東京大学 大学院工学系研究科 総合研究機構・助教）

西林仁昭（東京大学 大学院工学系研究科 総合研究機構・准教授）

### 2. 発明のポイント

- ◆常温常圧の極めて温和な反応条件下、水中で水素ガスをプロトンと電子とへ高効率的（注1）に変換する分子触媒（硫黄架橋2核ルテニウム及び鉄錯体）の開発に成功した。
- ◆開発に成功した分子触媒を燃料電池のアノード触媒として利用することに成功し、現在の標準電極である白金触媒の性能には劣るものの、その潜在能力の高さを示すことができた。
- ◆本成果は現在燃料電池アノード触媒として標準的に使用されている高価で枯渇性の白金に代わる代替触媒開発に向けた指標となるものである。
- ◆高価な白金に代わる安価で入手容易な分子触媒を燃料電池の電極として利用することで、大幅なコスト削減が将来的には期待できる。

### 3. 発表概要

水素と酸素とから水を排出しながら電気エネルギーを取り出す燃料電池は、クリーンな次世代型システムとしての利用が期待されている。しかし、高価で枯渇が指摘されている白金を電極触媒として使用する必要があることから、実用化に際する解決すべき課題の一つとして、白金に代わる代替電極触媒の開発が挙げられる。

今回、西林准教授らの研究グループ、坂田准教授らの研究グループおよびトヨタ自動車（株）の研究グループは共同で、硫黄架橋2核ルテニウム及び鉄錯体が、常圧の水素ガスを水中でプロトンと電子とへ高効率的に変換する分子触媒として働くことを見出した（図1）。また、開発に成功した硫黄架橋2核ルテニウム及び鉄錯体を燃料電池アノード触媒（注2）として利用することにも成功した。現在の燃料電池の標準電極である白金触媒の性能には劣るものの、これまで報告されていた他の遷移金属錯体を分子触媒として利用した既報の性能を大幅に上回るものであり、その潜在能力の高さを示すことができた。今回の成果は、白金に代わる燃料電池アノード触媒としての分子触媒の有用性を示すと共に、今後の指標となる極めて重要な研究成果である。

なお、本研究成果は、2015年3月10日に「Journal of the American Chemical Society（アメリカ化学会誌）」オンライン版で公開済である。

#### 4. 発表内容

燃料電池はクリーンな次世代型エネルギーシステムとして期待されている。現在使用されている電極は白金であり、その高価さや希少性が実用化の足枷の一つになっている。白金に代わる、安価で入手容易な代替触媒の開発は、重要な検討課題の一つである。

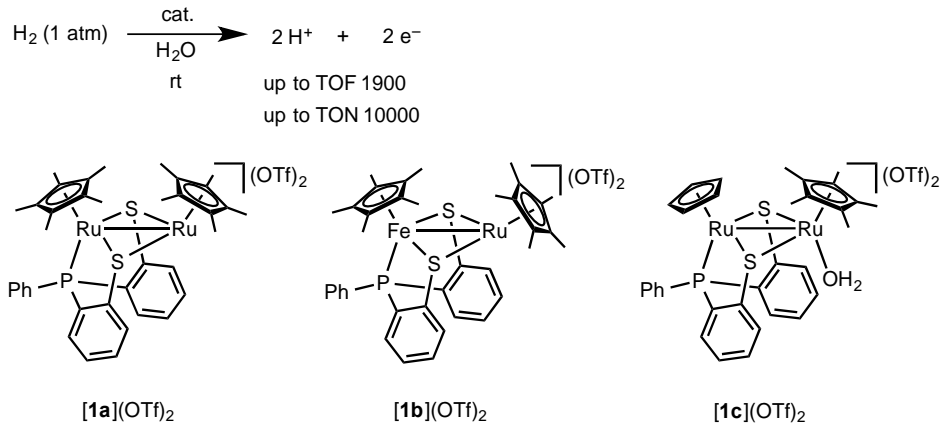
自然界に存在する酵素の一種であるヒドロゲナーゼは、常温常圧の極めて温和な反応条件下で水素ガスを酸化し、プロトンと電子とへ容易に変換している。この反応は燃料電池のアノード電極で起こる反応と同一である。近年の研究によりヒドロゲナーゼの詳細な構造が明らかにされると共に、その機能解明についても研究が展開されている。ヒドロゲナーゼの構造と機能を人工的に模倣する試みが行われてきているが、機能については酵素が有する高い反応性を分子触媒で再現するには至っていない。

この様な研究背景を踏まえて、水素分子の触媒的酸化反応において、強固で高効率的に働く分子触媒の開発は、燃料電池アノード電極触媒の開発にも繋がる極めて重要な研究課題の一つであると考え、そのような分子触媒の開発を試みた。その結果、硫黄架橋2核ルテニウム及び鉄錯体が、常圧の水素分子を水中でプロトンと電子とへ高効率に変換する分子触媒として働くことを見出した。この水素分子の変換反応は、触媒の効率を評価する指標である触媒回転数(TON) (注3)で最大10000、触媒回転頻度(TOF) (注4)で65から800に達した。これらの数字は、今回開発した分子触媒が高効率かつ高寿命な触媒として働くこと意味している。一方、メタノール中での反応はより高効率に進行し、TOFは2000に達した。水素分子は2核錯体(注5)と分子状水素錯体(図2)を形成することで活性化され、活性化された水素分子に対して水が作用して脱プロトン化が起こり、対応するヒドリド錯体(注6)が生成する。このヒドリド錯体の酸化後に、再度水分子が作用することで、2度目の脱プロトン化が起こり、生成した錯体が酸化されて、もとの錯体が再生する。この詳細な反応機構について化学量論反応による実験及び密度汎関数理論(DFT) (注7)にもとづいた理論計算の両面から明らかにすることにも成功した。更に、開発に成功した硫黄架橋2核ルテニウム錯体をアノード電極触媒に用いて、実際に燃料電池を作動させることに成功した。白金触媒には及ばないものの開放電圧1.04 V、最大出力8.3 mW/cm<sup>2</sup>と既報の分子触媒に比べて良好な出力特性を示した(図3)。

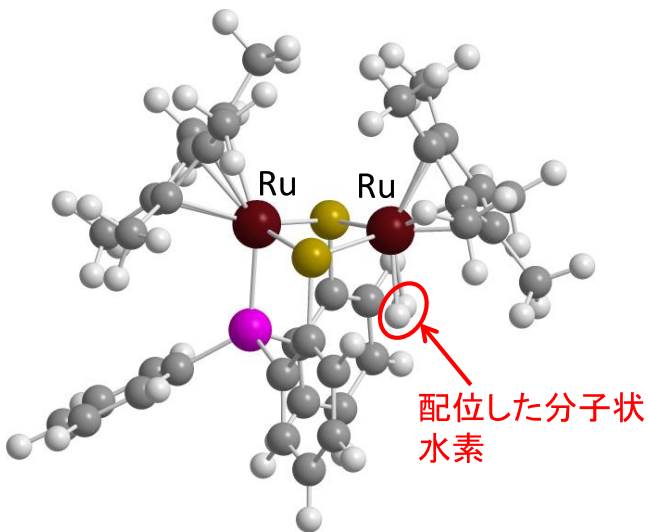
本研究成果は、燃料電池のアノード電極触媒として現在標準的に利用されている白金に代わる代替触媒の開発を推し進めるための重要な知見であり、今後の飛躍的な展開が期待できる研究成果である。

5. 添付資料

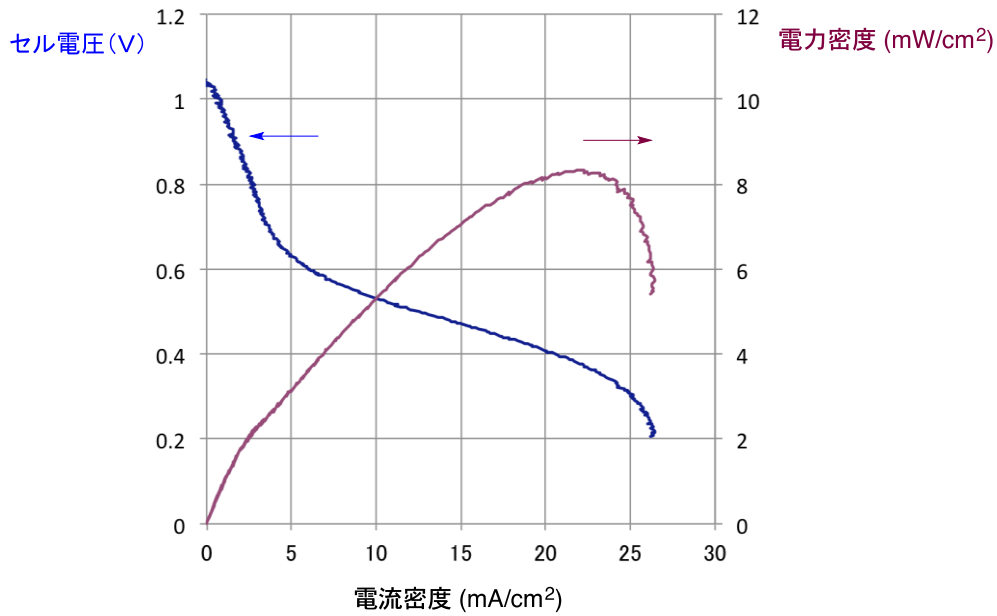
(図1) 今回開発に成功した水素酸化反応と硫黄架橋2核ルテニウム及び鉄錯体の構造



(図2) DFT 計算で求められた水素分子が活性化された分子状水素錯体の構造



(図3) 硫黄架橋2核ルテニウム錯体をアノード電極触媒として利用した燃料電池の出力特性



## 6. 用語解説

(注1) 既報の分子触媒の触媒回転数 (TON、注3) は最高 25 程度であったのに対して、開発に成功した分子触媒 (硫黄架橋 2 核ルテニウム及び鉄錯体) の TON は最高 10000 を示した。TON のみで比較すると触媒活性は 3 桁向上した。

(注2) 燃料電池アノード触媒は、燃料電池の水素ガスを酸化してプロトンと電子とへ変換する反応を進行させる触媒のことである。

(注3) 触媒回転数 (TON = Turnover number) : 1 つの触媒がどれだけの量の水素ガスを変換するかを示した値。この値が大きいほど優れた触媒である。

(注4) 触媒回転頻度 (TOF = Turnover frequency) : 1 つの触媒が水素ガスを変換する速さを示した値。この値が大きいほど優れた触媒である。

(注5) 2 つの金属で構成される錯体。

(注6) 金属-水素結合を有する錯体。

(注7) 原子や分子の電子状態を解くための理論の 1 つであり、現在、この理論に基づいた計算手法が最も広く使われている。

## 7. 発表雑誌

雑誌名 : 「Journal of the American Chemical Society (アメリカ化学会誌)」 ASAP (オンライン版)

電子版 : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.5b00584>

公開日 : 2015 年 3 月 10 日 (Just accepted manuscript)

タイトル : Thiolate-Bridged Dinuclear Ruthenium- and Iron-Complexes as Robust and Efficient Catalysts toward Oxidation of Molecular Dihydrogen in Protic Solvents (硫黄プロトン性溶媒中での水素分子の酸化反応において頑丈で効率的な触媒能を示す架橋 2 核ルテニウム及び鉄錯体)

著者名 : Masahiro Yuki, Ken Sakata, Yoshifumi Hirao, Nobuaki Nonoyama, Kazunari Nakajima, and Yoshiaki Nishibayashi (結城雅弘、坂田 健、平尾佳史、野々山順朗、中島一成、西林仁昭)

DOI 番号 : 10.1021/jacs.5b00584

## 8. 問い合わせ先

西林 仁昭 にしばやし よしあき

東京大学大学院工学系研究科 総合研究機構 准教授

113-8656 東京都文京区弥生2-11-16 武田先端知ビル305号室

TEL 03-5841-7708/FAX 03-5841-1175 e-mail ynishiba@sogo.t.u-tokyo.ac.jp

坂田 健

星薬科大学化学研究室 准教授

142-8501 東京都品川区荏原2-4-41

TEL 03-5498-5078/FAX 03-5498-5078 e-mail sakata@hoshi.ac.jp

平尾佳史

トヨタ自動車株式会社 FC技術・開発部 先行開発グループ(W1R) 研究員

410-1193 静岡県裾野市御宿1200番地

TEL 055-997-9741 e-mail yoshifumi\_hirao@mail.toyota.co.jp