2018 年志方メダル受賞記念総説

Award Review Article, 2018 Shikata Medal

燃料電池応用を指向した Rh ポルフィリン系電極触媒の開発と解析

山崎 真一*

Rh porphyrin-based electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells

Shin-ichi Yamazaki*

Received March 30, 2019

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) have increasing attractions as a power generator for next-generation vehicles and stationary cogeneration systems of electricity and heat. Wide spread of PEFCs is prevented by the limitation of Pt electrocatalysts. We try to develop metallocomplex-based anode catalysts to overcome some of the problems of the Pt catalysts. Among the metallocomplexes, Rh porphyrins exhibit high activity toward electrocatalytic oxidation of various fuel-related compounds such as CO, oxalic acid, sugars, alcohols, hydrazine derivatives, and borohydride. In this review, the development and analysis of Rh porphyrins-based electrocatalysts are summarized, and the benefits that are not observed in Pt catalysts are discussed.

1. はじめに

燃料電池はアノードで水素などの燃料が電気化学的に酸化され、カソードで酸素が電気化学的に還元される。反応中の両極の電位差が実際に取り出せる電位となる。水素の重量エネルギー密度は大きく、酸素は空気中から供給できるので、燃料電池は本質的にエネルギー密度が高い電気化学デバイスである。しかも、高効率な発電が可能であり、その特性を生かして各方面で分散型電源としての利用が進められている。その中でも電解質が高分子である固体高分子形燃料電池(PEFC)は高出力で常温作動が可能であることから燃料電池自動車(FCV)や定置用燃料電池(エネファーム)の電源として大きな期待が寄せられている。2009 年からエネファームが、2014 年から FCV が市販されており、販売台数を伸ばしているが、本格普及までにはまだ

まだ課題があるのが現状である。

PEFC が高出力・高効率であるためには(当然のことながら)電極反応が速く進行することが必要である。この目的のため、PEFC においてはアノード・カソードとも電極触媒として白金触媒が使用されている。白金触媒は(特に水素に対して)高活性であり、かつ、強酸性の電解質中でも高耐久という利点があるが、「完璧な触媒」というわけではなく、いくつかの難点がある。この白金触媒の問題が燃料電池の普及を阻む要因となっていることが多い。

カソードにおいては、白金の酸素還元反応は比較的遅く十分な反応速度を得るためには白金使用量を増やさなくてはならない。多量の白金を使用することは、燃料電池自動車の価格の上昇を招き、かつ、資源的な制約を大きく受けることになる。一方、アノードにおいては、燃料が純水素である場合はほぼ過電圧なしで進行するが、改質ガスのように CO を微量でも含む水素の場合は CO による被毒のため活性が低下する。また、他の燃料候補に関しては白金触媒の活性が高いとは言えず、白金では酸化できない化合物もある。白金で酸化できないものは燃料とならないので、PEFC の燃料の選択肢はこの白金触媒

*所属(〒563-8577 大阪府池田市緑丘 18-31 産業技術総合研究所電池技術研究部門)
Research Institute of Electrochemical Energy,
Department of Energy and Environment, National
Institute of Advanced Industrial Science and
Technology (AIST), 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda,
Osaka 563-8577, Japan.
E-mail: s-yamazaki@aist.go.jp

の性質で大きく制限されており、実用レベルでは、純水素（自動車用）か、炭化水素を改質して水素の純度をあげたガス（定置用）に限られている。白金以外の高性能アノード触媒が開発できれば、より多様な燃料が効率的に電極酸化され、燃料選択の幅が広がることが期待される。高密度に水素を貯蔵する技術の困難さや水素インフラ整備のコストを考えると、燃料を純水素以外のものに多様化する意義は大きい。

2. 本研究の目的

このような背景に鑑み、筆者らは有機配位子を持つ錯体を利用した電極触媒の開発を進めてきた。特に、白金触媒とは異なるアノード触媒を開発することにより、PEFCの燃料多様化に貢献することを試みた。このような新規電極触媒として錯体系アノード触媒に着目した。錯体系触媒は白金触媒とは全く構造や電子状態が異なっているので、白金触媒が苦手な燃料酸化反応を触媒できることが期待できる。筆者らはRh ポルフィリン担持カーボンを中心とした錯体系触媒、具体的には、PEFC 用の耐 CO アノード触媒や新規燃料酸化触媒の研究を進めてきた。

一方で、錯体系電極触媒は電気化学の立場からも興味深い題材である。界面上の分子が触媒する電極酸化反応は、分子の触媒作用と界面上の分子の配置/配向の双方が同時に影響する現象であり、実用的な面のみならず界面の電気化学といった基礎的な観点からも興味深い。筆者らは溶液系やモデル界面での測定を通じて、錯体系電極酸化触媒の触媒作用発現のメカニズムを解析した。以下、本項では筆者らがこれまで行ってきたRh ポルフィリン系電極触媒の開発と解析を中心に錯体系電極触媒の研究を紹介する。

3. 錯体系 CO 酸化電極触媒の開発

定置用燃料電池においては炭化水素を改質して水素を製造するので、そのときに CO が副生する。CO は白金に強く吸着し、低濃度でも白金触媒を被毒するので、燃料電池前段で CO をできるだけ除去し、かつ、耐 CO アノード触媒を用いる必要がある。この対策のために定置用燃料電池システムのコストや体積が上昇するという問題がある。この

図1 ダイレクト CO 燃料電池の発電特性
アノード触媒:Rh-OEP/C or Pt/C, カソード触媒:Pt/C, 電解質膜:Nafion 117, 燃料:CO, 運転温度 80°C, フル加湿条件

CO 被毒の問題は白金系アノードが CO を低電位で電極酸化できないので深刻化しやすい。ここで CO を効率的に電極酸化できる触媒があれば、CO 被毒の問題は低減されることが期待できる。このような観点から、筆者らは CO 酸化電極触媒の開発に取り組んだ。

Rh ポルフィリン担持カーボンが CO の電極酸化($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)を触媒

図2 Rh ポルフィリン触媒の CO 酸化活性を示すボルタモグラム 電解液: 0.1 M H_2SO_4 , 示用極: 触媒修飾 GC, 参照極: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{sat.})$ (可逆水素電極(RHE)基準に換算), ガス雰囲気:CO, 温度:常温, 電極回転速度:6400 rpm, 掃引速度: 10mVs^{-1} , 電極表面積: 0.0707cm^2 .

図3 Rh ポルフィリン-PtRu/C 触媒の CO 含有水素の酸化活性 電解液: 0.1 M HClO₄, 作用極: 触媒修飾 GC, 参照極: RHE, ガス雰囲気 2%CO/H₂, 温度 60°C, 電極回転速度: 3600 rpm, 掃引速度: 10 mV s⁻¹, 電極表面積: 0.0707 cm².

できることは、1980 年代初頭に一例報告があるが、その後ほとんど着目されていなかった。筆者らは、錯体の担体(カーボン)への担持状態を意識して配位子構造を設計することにより、高い電流密度を与える Rh ポルフィリン系 CO 酸化電極触媒を見出した。実際、この触媒を PEFC アノードとして使用すると、その組み込まれた PEFC は CO を燃料として発電することができた (出力 44 mW cm⁻², 94 mA cm⁻² @ 0.47 V) (図 1)²⁾。一方で白金触媒をアノードに用いた場合はほとんど発電できなかった(図 1)。この結果は従来の触媒被毒種である CO を逆に燃料として発電できるという点で実用的に興味深いばかりでなく、錯体系電極酸化触媒が強酸性の燃料電池環境下で作動し、その中で白金系触媒と比肩しうるほどの電流密度を与える、という点でも興味深い。さらに、筆者らは分子構造と活性との相関を調べ³⁻⁵⁾、ポルフィリン構造に極性置換基(-COOH, -SO₃H)を導入すると、CO 酸化過電圧を低減できることを見出した^{3), 4)}。一方で配位子に立体障害を導入すると活性は大きく低下した⁵⁾。図 2 はこれらの触媒の CO 酸化活性を示すボルタモグラムであるが、一般的な耐 CO 触媒である PtRu 合金触媒に比べて、0.3 V 程度過電圧が低い触媒を作製することができた。この系は、わ

図4 Rh ポルフィリン-CO 錯体の構造

ずかな構造の改変が大きな活性の変化をもたらすので、置換基の導入は有効な活性上昇法であった。

この Rh ポルフィリン触媒は水素を電気化学的に酸化できないので、CO 含有水素が供給される定置用燃料電池のアノード触媒には単独では使用できない。水素酸化触媒(白金系触媒)と複合化する必要がある。単純に複合化するだけでは、白金系触媒が CO あるいは錯体自身により被毒されるので、錯体の分子構造や担持方法に工夫が必要である。このような最適化された複合化により、通常の PtRu 触媒に比べて、高濃度 CO 存在下での水素酸化反応が高い Rh ポルフィリン-PtRu 複合触媒を見出した(図 3)⁶⁾。図 3 で示す通り、PtRu 単独では高濃度(2%)の CO が存在していると 0.45 V 以下ではほぼ水素酸化活性は見られないが、Rh ポルフィリンを複合化した触媒では、RHE(可逆水素電極)基準で 0.2 V 付近から水素酸化電流が観測される。錯体による CO の酸化で PtRu 周囲の CO 濃度が低下したと考えればこの現象を説明することができる。この複合触媒を NEDO のプロジェクトにおいて参画メーカーにサンプル供与し、メーカーの PEFC における試験においても良好な耐 CO 性が確認された⁷⁾。

現在、さらなる CO 酸化過電圧の低減を目指して、新たな配位子の設計を行う一方で、錯体触媒に適したカーボン担体の探索も併せて進めている。既に、50 nm 程度の均一なメソ孔を持つメソポーラスカーボンが既存のカーボンブラックよりも良好な Rh ポルフィリンの担体として機能することが示されている⁸⁾。このような知見を元に、担体からの高性能化も検討していく方針である。

4. 錯体系 CO 酸化電極触媒の活性発現機構の解析

錯体系電極触媒の機能を理解するためには、(i)分子自身の触媒作用と(ii)分子の界面での配置/配向の二つを解析する必要がある。

まず、(i)分子自身の触媒作用を明らかにするため、溶液中の Rh ポルフィリン分子による CO 酸化機構を解析した。反応中間体の候補である Rh ポルフィリン-CO 錯体を単離し X 線結晶構造解析(図 4)・ ^{13}C -NMR・IR によりこの CO 錯体の特性評価を行った。この Rh-CO 錯体においては、他の金属との CO 錯体に比べて CO が水の求核置換を受けやすいことが明らかになった。つまり、水の酸素原子を利用した CO 酸化反応が進行しやすくなることが示唆される。実際に、Rh-CO 錯体の有機溶媒溶液(微量の水を含む)に電子受容体(ナフトキノン)を加えると、Rh-CO 錯体からナフトキノンへの電子移動反応が進行し、この Rh-CO 錯体が中間体として機能しうることがわかった⁹⁾。このような CO の活性化を経由する CO 酸化機構は白金系触媒の CO 酸化機構(水が活性化される)と全く異なっており、このことが白金系に比べて低い過電圧で CO 酸化が進行する鍵と考えられる。

(ii)に関しては、モデル系を中心に多くの

図 5 Co ポルフィリン/HOPG の CO 酸化活性に対するアニオンの影響 (a) アニオンなし, (b) + 200 mM NaCl, (c) + 17 mM NaBr, and (d) + 200 mM NaClO₄ (scan rate = 10 mV/s). 電解液: 0.1 M H₂SO₄, 作用極: Co-OEP 塗布 HOPG, 参照極: Ag|AgCl|KCl(sat.), ガス雰囲気 CO, 掃引速度: 10 mVs⁻¹. Line (e) は Ar 雰囲気下で測定したベースライン. 参考文献 13 より許可を得て転載

研究がなされてきているが¹⁰⁾, Rh ポルフィリン錯体に関しても AFM/STM 及び第一原理計算による解析がなされ、Rh ポルフィリン錯体は分子面が平行に HOPG(高配向性熱分解グラファイト)基板に吸着しうることがわかった(ただ、その相互作用は弱く、平行に吸着していない分子も見られる)^{11,12)}。この配向は、反応物のアクセス及び錯体-担体間電子移動双方の観点から Rh ポルフィリンの触媒活性の発現にとって有利である。

このように表面科学的に興味深いポルフィリン/グラファイトのモデル界面であるが、筆者らはこの界面を電気化学的に評価した¹³⁾。Co ポルフィリン/HOPG 基板のボルタメトリーにより、CO 酸化反応と錯体のレドックス(Co^{III}/Co^{II})が密接に関連していることがわかった。ハロゲン化物イオンを加えると、錯体の電位が負方向にシフトし、CO 酸化活性は低下した(図 5, 線(b)及び(c))。電位のシフトは錯形成平衡を取り入れた Nernst 式に従っており、錯体の活性サイト(Co^{III})がハロゲンイオンの結合により塞がれたものと考えられる。ところが、過塩素酸イオンを加えると、同様に電位が負方向にシフトしたが触媒活性はむしろやや増加した(図 5, 線(d))¹³⁾。ハロゲンのように過塩素酸イオンが金属中心と錯形成して電位をシフトさせるのであれば活性は低下するはずであり、この現象は、過塩素酸イオンが配位せずに酸化体([Co^{III}(porphyrin)]⁺)の正電荷を緩和していることを示唆している。詳細なメカニズムは解明されていないが、外からのイオンの添加で触媒活性を上昇させられる、という現象は錯体系電極触媒の設計の観点から興味深いと考えている。

5. 錯体系電極酸化触媒による燃料候補化合物の酸化

現在の燃料電池自動車は高圧水素貯蔵タンクを内蔵しているが、もし、液体燃料を利用できれば、燃料電池システムの簡素化に繋がる可能性がある。白金触媒で酸化できる液体燃料は限られることから、筆者らは液体燃料の候補化合物を酸化できる新規な電極酸化触媒の開発を目指した。

筆者らは、Rh 錯体系触媒が CO 以外の各種の燃料候補化合物の電極酸化も可能であることも見出した^{14,22)}。酸性溶液中におい

図 6 グルコースの酸化を表すボルタモグラム
 電解液: 1 M NaOH, 作用極: 触媒修飾電極, 参照極: Ag|AgCl|KCl(sat.) (RHE 基準に換算), ガス雰囲気 Ar, 掃引速度: 10 mVs⁻¹, [グルコース] = 0.5 M, 電極回転 6400 rpm, DPDE = deuteroporphinate dimethyl ester

て、白金系触媒上では酸化されにくいシュウ酸が Rh ポルフィリン・フタロシアンニンによって電極酸化されることがわかった^{14,15)}。シュウ酸は一部の C2 化合物の電極酸化の最終生成物であり、C-C 結合の切断による C2 化合物の CO₂ までの完全酸化という観点からも興味深い。

アルカリ溶液中ではさらに多くの燃料候補化合物の電極酸化が可能であり、グルコース^{16,17)}、アルコール¹⁸⁾、ボロハイドライド^{19,20)}やヒドラジン(誘導体)^{21,22)}などの電極酸化が進行した。反応過電圧は、これまでに報告されている(酵素を除く)他の錯体系電極酸化触媒と比べると大幅に低い。図 6 はグルコース酸化を表すボルタモグラムであるが、高電位領域では白金触媒よりも高い活性が得られている。また、白金触媒に比べると貴金属あたりの電流が大きいところも錯体触媒の利点である。これらの Rh ポルフィリンによる燃料候補化合物の酸化反応は多岐にわたるが、例として以下の二つの反応(アルコール酸化及びボロハイドライド酸化)についてその特徴を簡単に紹介したい。

Rh ポルフィリン系アルコール酸化触媒はメタノールをほとんど酸化せず、C3 までのアルコールの中では 2-プロパノールに対して最も高い活性を示した(図 7A)。これらの基質特異性は白金触媒とは大きく異なっている。1 級アルコールに関しては高濃度での活性の低下がみられ(図 7B)、アルデヒドによる生成物阻害が起きていることが考えられ

図 7 (A) アルコール酸化を示すボルタモグラムと(B) 活性のアルコール濃度依存性
 電解液: 1 M NaOH, 作用極: Rh-OEP/C 修飾電極, 参照極: Ag|AgCl|KCl(sat.) (RHE 基準に換算), ガス雰囲気 Ar, 掃引速度: 10 mVs⁻¹, (A) のアルコール濃度は 0.48 M, 電極回転 6400 rpm

る。実際にアルデヒドを加えるとアルコール酸化活性は大きく抑制された¹⁸⁾。アルコール類が O を介して Rh 中心に配位した Rh ポルフィリン錯体の結晶構造が得られており³⁾、この中間体を介して反応が進行すると類推される。このような単核活性点は貴金属あた

図 8 ボロハイドライド酸化を示すボルタモグラムと静止時の水素発生量
 電解液: 0.1 M NaOH, 作用極: 触媒修飾電極, 参照極: Ag|AgCl|KCl(sat.) (RHE 基準に換算), ガス雰囲気 Ar, 掃引速度: 10 mVs⁻¹, [NaBH₄] = 1.0 mM, 電極回転 3600 rpm, 電極表面積: 0.0707 cm².

りの活性が高いことと、アルデヒドによる阻害を受けやすいことと矛盾しない¹⁸⁾。

ボロハイドライドは白金触媒でも酸化可能であるが、静止時でも水素が発生するという副反応が問題である。図8に各触媒によるボロハイドライドの酸化のボルタモグラムを示す。白金触媒に比べるとRhポルフィリン触媒のボロハイドライド酸化反応の過電圧はやや大きい。しかし、白金触媒ではボロハイドライド溶液と触れるだけで水素が発生するのに対し、Rhポルフィリン触媒ではこのような静止時における水素発生は大きく抑制された(図8)¹⁹⁾。この触媒は単核活性点で、かつ、電気化学的プロトン還元反応の過電圧も大きいので、提唱されているどのメカニズムによる水素発生も起こりにくく、静止時の水素発生が抑制されたものと考えられる。ボロハイドライドの還元当量が水素発生に使われることが抑制されるので、反応電子数も7.3と理論値の8に近い値となった。

これらの電極酸化反応は電気化学分析にも適用可能である。酵素ほどの選択性は見込めないが、酵素よりは耐環境性が高い。一例として、シュウ酸酸化反応を利用したセンサを作製した¹⁵⁾。反応過電圧が低いので印可電位を低く設定でき、夾雑物の影響を減らせられることが利点である。

6. 電極触媒を組み合わせた「化学触媒」と「化学反応」の分割による燃料電池

以上のような錯体系触媒の特徴を生かして新しいタイプの触媒や燃料電池を作製できる可能性がある。電極酸化反応と電極還元反応とを一つの粒子上で進行させれば、局部電池反応機構により、Rhポルフィリン担持カーボン(電線を必要としない)化学触媒としても使用できることが考えられる。筆者らはこの着想に基づき、Rh-もしくはCo-ポルフィリンによるCO酸化とキノンの還元をカップリングさせたCOを除去する反応系(触媒懸濁液)を見出した(図9)^{23,24)}。Rhポルフィリン触媒の懸濁液はバッチ系の実験においてCO含有(2%)水素からCOをほぼ除去することが可能であった²⁴⁾。反応速度のキノンの電位依存性から、この反応の素反応が電気化学的CO酸化であることが強く示唆された²⁴⁾。この反応はCO除去のみならず、COを燃料とする間接型燃料電池の負極活物質再生反

図9 CO酸化反応とキノン還元反応を組み合わせたCO酸化「化学触媒」下図はRh-DPDS/C触媒のCO酸化のボルタモグラム(左軸)と溶存電子受容体によるCO除去速度と電子受容体の酸化還元電位との関係(右図)。2,7-AQDS: disodium anthraquinone-2,7-disulfonate IC: indigo carmine, NQS: sodium 1,2-naphthoquinone-4-sulfonate。文献24より許可を得て転載

応としても機能する²⁵⁾。

逆に見た目には電気化学反応ではない「化学反応」を二つの電気化学反応に分離することにより、通常電気化学とは無関係と考えられている「化学反応」から電気を取り出したり、電気化学的にその反応の速度を制御できる可能性もある。電気化学セルの両極の電極触媒に選択性があれば、この特性は一室型の電気化学デバイスで実現できる。筆者らは、ボロハイドライド・ヒドラジンからの水素発生反応及び過酸化水素の分解反応を二つの電気化学素反応に分割し、そこから(わずかながら)発電できることを見出した^{20,26,27)}。また、適切な触媒を用いることで反応速度を印加電圧で制御できることもわかった²⁸⁾。図10にボロハイドライドからの水素発生による発電セルと、水素発生を制御できる電気化学的セルの概念図と電気化学特性を示す^{20,28)}。水素化物からの水素発生は制御が困難な反応であり、かつ、そこから発電することは難しい。図10から、適切な触媒を使用すれば、一室型セルにより水素発生からの発電(図10A)や水素発生を制御(図10B)が行えていることがわかる。

このデバイス実現のための鍵は触媒反応

の選択性である。選択性がなければ、アノードもしくはカソード上のみで水素発生反応が進行し、発電もできなければ反応を電気化学的に制御することもできない。選択性の高い酵素触媒²⁹⁾や錯体触媒が一般的には好適である。一方で筆者らは、酵素触媒や錯体触媒でなくても金属触媒でも反応に選択性があれば化学反応からの発電^{26, 27)}や電気化学的手法による反応制御²⁷⁾が実現できることを見出した。

7. 有機物と無機電極触媒との複合化

錯体などの有機物を既存の無機触媒に複合化することにより、錯体の持つ機能を付与し、無機触媒の機能を高めることも可能である。Rh ポルフィリンの CO 酸化機能を PtRu 触媒に付与し、PtRu 触媒の耐 CO 性を上昇させた例については紹介した(3.参照)が、カソード反応においてもいくつか例がある。

錯体系触媒の中には Co ポルフィリンなど酸素還元反応が二電子還元であるものがある³⁰⁾。過酸化水素の還元(もしくは分解)が弱く、二電子還元で反応がストップしてしまうことが原因である。一方、ペロブスカイトなどのある種の酸化物はアルカリ側において高い過酸化水素還元(もしくは分解)活性を有するが、第一段階の酸素還元反応が弱いため全体としての反応は遅い。両者を複合化すると苦手な反応同士を相互に補うことが可能であり、反応電子数と活性の相互の上昇が見られることが報告されている³¹⁾。

一方で、酸性においてはカソード触媒は白金を使わざるを得ないのが現状である。筆者らはその使用量をできるだけ軽減するために有機物修飾により白金触媒の活性を上昇させる取り組みを進めている。白金触媒の表面は酸化物種(O_{ad} , OH_{ad})に被覆されており³²⁾、その活性が十分に活かしきれていない。しかも、 OH_{ad} は白金表面の水分子のネットワーク構造に取り込まれて安定化されていることが示されている³³⁾。有機物を吸着させることにより、この水のネットワーク構造を壊すことができれば白金の酸素還元活性が上昇することが期待できる。ほぼ全ての有機化合物は自らが白金を被毒し活性を低下させたが、ある特定の有機化合物(Tetra(*tert*-butyl)tetraazaporphyrin)は白金に吸着することにより白金の酸素還元活性を上昇させる

図 10 ポロハイドライドからの水素発生を利用する一室型電気化学デバイス (A)ポロハイドライドを利用するセルの発電特性 (B)ポロハイドライドからの電気化学的水素発生装置の特性 (A)の条件: 電解液 0.1 M NaOH, アノード触媒 $Rh_2Cl_2(CO)_4/C$, カソード触媒 Pt/C, (B)の条件: 電解液 0.1 M NaOH, アノード触媒 Rh-OEP/C, カソード触媒 RuO_2 [$NaBH_4$] = 10 mM.

ことがわかった³⁴⁾。アルゴン雰囲気下での CV から判断する限り、有機物吸着に伴い、酸化物種の生成電位が正方向にシフトしており、酸化物種による白金の被毒が抑制されていることが示唆された。ここで例示した無機物との複合化は錯体などの有機物材料の使い道を広げる可能性があると考えている。

8. まとめ

以上のように、Rh ポルフィリンがカーボン担体に担持された触媒が CO をはじめ多様な燃料候補化合物を効率的に酸化できることがわかった。この触媒は分子が活性点であるために既存の白金触媒とは異なる活性や

選択性を示すことが特徴的である。燃料によっては燃料電池環境下で高い電流密度を与えることができた。白金触媒と組み合わせて相補的な触媒を作製することも可能である(耐 CO アノード触媒の例)。また、このような特徴的な触媒作用を利用することにより、新たな「化学触媒」(＝電極を必要としない)や新しいタイプの燃料電池を作れることも明らかになった。

この電極触媒は、分子自身の反応と分子の界面での配置/配向の二つに分けて解析することが可能である。このような解析により、Rh ポルフィリン触媒の特徴的な触媒作用が生じる理由について明らかになりつつある。この系は、大電流が取り出せながら活性点がはっきりしているという点で興味深い反応系であり、さらなる解析を進めたい。

9. 謝辞

本研究を進めるにあたり産総研電池技術研究部門次世代燃料電池研究グループのメンバーをはじめとして、産総研内外の皆様にはたいへんお世話になりました。紙面の都合上すべての方のお名前を挙げることはできませんが、この場を借りて感謝申し上げます。本研究の一部は NEDO プロジェクトおよび科研費基盤研究 B により実施されました。関係各位に感謝いたします。

10. 参考文献

- 1) J. F. van Baar, J. A. R. van Veen, N. de Wit, *Electrochim. Acta*, **27**, 57 (1982).
- 2) S. Yamazaki, T. Ioroi, Y. Yamada, K. Yasuda, T. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3120 (2006).
- 3) S. Yamazaki, Y. Yamada, S. Takeda, M. Goto, T. Ioroi, Z. Siroma, K. Yasuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 8968 (2010).
- 4) S. Yamazaki, M. Yao, S. Takeda, Z. Siroma, T. Ioroi, K. Yasuda, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14**, B23 (2011).
- 5) S. Yamazaki, M. Yao, N. Fujiwara, Z. Siroma, T. Ioroi, K. Yasuda, *J. Electroanal. Chem.*, **668**, 60 (2012).
- 6) S. Yamazaki, M. Yao, Z. Siroma, T. Ioroi, K. Yasuda, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 21856 (2010).
- 7) H. Ohara, T. Ohmura, *ECS Trans.*, **50**, 11 (2013).
- 8) S. Kubo, A. Endo, S. Yamazaki, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 20044 (2018).
- 9) S. Yamazaki, M. Yao, M. Asahi, H. Sato, A. Yamano, T. Ioroi, *Dalton Trans.*, **44**, 13823 (2015).
- 10) B. A. Friesen, A. Bhattarai, U. Mazur, K. W. Hipps, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14897 (2012).
- 11) Y. Maeda, K. Tada, S. Yamazaki, *e-J. Surf. Sci.*

Nanotech., **16**, 253 (2018).

- 12) K. Tada, Y. Maeda, H. Ozaki, S. Tanaka, S. Yamazaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 20235 (2018).
- 13) S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, M. Asahi, T. Nagai, T. Ioroi, *Electrochim. Acta*, **125**, 307 (2014).
- 14) S. Yamazaki, Y. Yamada, N. Fujiwara, T. Ioroi, Z. Siroma, H. Senoh, K. Yasuda, *J. Electroanal. Chem.*, **602**, 96 (2007).
- 15) S. Yamazaki, N. Fujiwara, K. Yasuda, *Electrochim. Acta*, **55**, 753 (2010).
- 16) S. Yamazaki, N. Fujiwara, S. Takeda, K. Yasuda, *Chem. Commun.*, **46**, 3607 (2010).
- 17) S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **425**, 291 (2016).
- 18) S. Yamazaki, M. Yao, N. Fujiwara, Z. Siroma, K. Yasuda, T. Ioroi, *Chem. Commun.*, **48**, 4353 (2012).
- 19) S. Yamazaki, H. Senoh, K. Yasuda, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1109 (2009).
- 20) S. Yamazaki, M. Yao, H. Senoh, Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, K. Yasuda, *Catal. Today*, **170**, 141 (2011).
- 21) S. Yamazaki, T. Ioroi, K. Tanimoto, K. Yasuda, K. Asazawa, S. Yamaguchi, H. Tanaka, *J. Power Sources*, **204**, 79 (2012).
- 22) S. Yamazaki, K. Asazawa, H. Tanaka, T. Ioroi, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F60 (2015).
- 23) S. Yamazaki, Z. Siroma, M. Yao, N. Fujiwara, M. Asahi, T. Ioroi, *J. Power Sources*, **235**, 105 (2013).
- 24) S. Yamazaki, Z. Siroma, M. Asahi, T. Ioroi, *J. Power Sources*, **329**, 88 (2016).
- 25) Z. Siroma, S. Yamazaki, N. Fujiwara, M. Asahi, T. Nagai, T. Ioroi, *J. Power Sources*, **242**, 106 (2013).
- 26) S. Yamazaki, Z. Siroma, H. Senoh, T. Ioroi, N. Fujiwara, K. Yasuda, *J. Power Sources*, **178**, 20 (2008).
- 27) S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, M. Asahi, K. Asazawa, H. Tanaka, T. Ioroi, *Electrochim. Acta*, **94**, 38 (2013).
- 28) S. Yamazaki, K. Kuratani, H. Senoh, Z. Siroma, K. Yasuda, *J. Power Sources*, **195**, 1107 (2010).
- 29) Y. Kamitaka, S. Tsujimura, N. Setoyama, T. Kajino, K. Kano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1793 (2007).
- 30) S. Yamazaki, Y. Yamada, T. Ioroi, N. Fujiwara, Z. Siroma, K. Yasuda, Y. Miyazaki, *J. Electroanal. Chem.*, **576**, 253 (2005).
- 31) T. Nagai, S. Yamazaki, M. Asahi, Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, *J. Power Sources*, **293**, 760 (2015).
- 32) H. Imai, K. Izumi, M. Matsumoto, Y. Kubo, K. Kato, Y. Imai, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6293 (2009).
- 33) R. Jinnouchi, K. Kodama, Y. Morimoto, *J. Electroanal. Chem.*, **716**, 31 (2014).
- 34) S. Yamazaki, M. Asahi, T. Ioroi, *Electrochim. Acta*, **297**, 725 (2019).