

京都大学	博士 ( 工 学 )	氏名	成 瀬 晨 司
論文題目	Studies on Redox Flow Polymer Electrolyte Fuel Cells Employing Polyoxometalate as Mediators (ポリオキソメタレートメディエーターとするレドックスフロー固体高分子形燃料電池に関する研究)		
<p>日本のエネルギー基本計画において示された 2050 年までの脱炭素社会の実現を目指すために、高効率かつ低環境負荷の燃料電池の普及が重要となる。特に、固体高分子形燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) は常温から 100 °C 程度で作動するため、電源の起動・停止動作が容易になり、デバイスの小型・軽量化が可能になる。しかし、PEFC は高い出力密度および各電極上での電気化学反応の反応活性を担保するために、電極材料に Pt や Ru をはじめとした貴金属触媒を使用しなければならないため高コストとなる。そのため近年では、貴金属触媒の代わりに均一系触媒を使用できるレドックスフロー固体高分子形燃料電池 (RFFC: Redox Flow Polymer Electrolyte Fuel Cell) が提案されている。本論文では、可逆的な酸化還元反応を媒介できるポリオキソメタレート (POM: Polyoxometalate) をメディエーターとする RFFC に着目した。POM は構成元素によって様々な電気化学特性を有し、非常に汎用性が高い。本研究では、RFFC の利用に適した POM や燃料、POM の再酸化方法について物性評価や電気化学的試験の観点から検討を行った。</p> <p>第 1 章では、リンタングステン酸アニオン (<math>[PW_{12}O_{40}]^{3-}</math>) を、強酸性水溶液中での金属 (Al, Fe, Ni, Co) の腐食反応を利用して還元し、燃料としての金属の特性を調べた。金属による予備還元処理を行ったところ、Co が最も高い POM 還元能を示した。<math>[PW_{12}O_{40}]^{3-}</math> をアノードメディエーターとする RFFC の電気化学的試験の結果、Co の添加が電解還元と匹敵する出力密度を示し、最も長い通電時間を達成した。本章では、RFFC に適した燃料の選択に関して燃料効率を指標として提案した。Al は、競合する過剰な水素発生を抑制しつつ、POM 再還元が進行するため、効率が高いことがわかった。一方、Co は燃料効率で Al に劣った。これは、Co が一時的に大きな電力を発生できたものの、水素発生反応により多くの金属が消費されたためである。アノードメディエーターとして POM を利用する RFFC においては、Al が検討した金属の中で最も優れた燃料であった。</p> <p>第 2 章では、リンモリブデン酸アニオン (PMA) の酸化還元組成が RFFC の性能に及ぼす影響を調べた。PMA の酸化体および還元体の水溶液中の各 POM 酸化還元成分の量を、<math>^{31}P</math> NMR 分光法によって半定量的に測定することに成功した。RFFC の出力密度は、PMA 水溶液の還元度が低い場合と高い場合において、主に PMA 還元体全体のモル百分率と PMA の四電子還元体の物質量にそれぞれ依存した。定電流通電試験を通して、PMA 還元体は容易に元の PMA 酸化体に再生することが明らかとなった。しかし、POM の構造破壊によるリン由来の副生成物は観察されないものの、繰り返し使用することで二量体成分が増加することから、電気化学的酸化還元反応を目的とする PMA 水溶液の繰り返し使用には注意が必要であることが明らかとなった。</p> <p>第 3 章では、ヘテロポリタングステン酸アニオン (W-HPA) 中のヘテロ原子 (P, Si, Zn) が RFFC の性能に及ぼす影響を調べた。RFFC の出力密度は、<math>[ZnW_{12}O_{40}]^{6-}</math> をアノードメディエーターに適応した場合に最大となった。この理由として、<math>[ZnW_{12}O_{40}]^{6-}</math> が他の W-HPA とは異なり、アノード上で二電子酸化反応をとることが原因であることが示唆された。定電流通電試験により、<math>[ZnW_{12}O_{40}]^{6-}</math> は本研究で調べた W-HPA の中で最も酸化速度が速いことがわかった。W-HPA の逐次還元-酸化実験では、<math>[ZnW_{12}O_{40}]^{6-}</math> が最も速い還元速度を示し、高い端子電圧で長時間通電することができた。</p> <p>第 4 章では、リンバナドモリブデン酸アニオン (<math>[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}</math>) 水溶液に、POM の再酸化反応速度の向上に寄与する <math>Fe_2(SO_4)_3</math> と <math>CuSO_4</math> を共添加させることで、<math>[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}</math> の再酸化反応に対する金属カチオンの効果を調べた。<math>[PV_3Mo_9O_{40}]^{6-}</math> をカソードメディエーターとして用いた RFFC の電気化学的試験では、<math>Fe_2(SO_4)_3</math> と <math>CuSO_4</math> の共添加によって、無添加条件と比較して開回路電圧と出力密度が向上し、定電流で高い端子電圧が長時間得られることが判明した。一方、金属カチオンの共添加</p>			

は、POMの再酸化反応速度をわずかに低下させた。 $^{51}\text{V}$  NMR測定の結果、カソードメディエーター水溶液中にバナジウムを含む新たな化合物は検出されなかったことから、金属カチオンの有無にかかわらず、POM骨格は還元-再酸化操作中も保持されていることが判明した。したがって、金属カチオン種とPOMとの相互作用によって再酸化反応が抑制されることが示唆された。

第5章では、 $\text{H}_{15}\text{P}_3\text{V}_6\text{Mo}_{18}\text{O}_{84}$ 水溶液に $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ を添加してpHを上昇させ、RFFCの発電性能に及ぼすpHの影響を調べた。 $\text{H}_{15}\text{P}_3\text{V}_6\text{Mo}_{18}\text{O}_{84}$ 水溶液をカソードメディエーターとして用いたRFFCの電気化学的試験の結果、開回路電圧と最大出力密度はpHの上昇とともに低下した。一方、 $\text{H}_{15}\text{P}_3\text{V}_6\text{Mo}_{18}\text{O}_{84}$ 水溶液中に存在するリンバナドモリブデン酸アニオンの還元-再酸化処理を行った結果、pHの上昇とともにリンバナドモリブデン酸アニオンの再酸化速度が増大することがわかった。 $^{31}\text{P}$  NMR測定の結果、pHを上げると再酸化反応に活性の高いリンバナドモリブデン酸アニオン種が多く生成することがわかった。一方で、pHを上げすぎるとリンバナドモリブデン酸アニオンが分解してバナジウム化合物が生成した。 $0.05\text{ M H}_{15}\text{P}_3\text{V}_6\text{Mo}_{18}\text{O}_{84}$ - $0.05\text{ M Na}_2\text{HPO}_4$ 水溶液をカソードメディエーターに利用したRFFCの耐久性試験の結果、無添加の場合に比べて端子電圧が長時間維持され、連続運転が可能であることが判明した。

以上、本論文では、ポリオキソメタレートメディエーターとするレドックスフロー固体高分子形燃料電池(RFFC)の発電性能の更なる向上に向けた取り組みを行った。本論文で見出したRFFCに関する知見は、ポリオキソメタレートのみならず、様々な物質をメディエーターとするレドックスフロー電気化学デバイスに対しての応用が期待され、今後のエネルギー開発の発展に寄与するものであると考えられる。

本論文では、ポリオキソメタレート (POM) をメディエーターとするレドックスフロー固体高分子形燃料電池 (RFFC) の利用に適した POM や燃料、POM の再酸化方法について物性評価や電気化学的試験の観点から検討を行った。得られた成果の概要は以下の通りである。

- (1) RFFC の燃料として金属が適応できることを見出した。Co が最も高い POM 還元能と、高い発電性能を示した。一方で、Al は競合する過剰な水素発生を抑制しつつ POM 還元を行うことができたため、燃料効率の観点から Al が検討した金属の中で最も優れた燃料であった。
- (2) リンモリブデン酸アニオン (PMA) の酸化還元組成が RFFC の性能に及ぼす影響を調べた。その結果、RFFC の出力密度は PMA 還元体のモル百分率と PMA の四電子還元体の物質量に依存した。さらに、二量体成分の増加が観測されたため、PMA の電気化学的酸化還元反応を目的とする繰り返し利用には注意が必要であることが判明した。
- (3) ヘテロポリタングステン酸アニオン中のヘテロ原子が RFFC の性能に及ぼす影響について検討を行った結果、 $[\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$  をアノードメディエーターに適応した場合に最も高い発電性能を示した。これは、 $[\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$  がアノード上で二電子酸化反応をとり、最も速い酸化速度を持っていたためである。
- (4) カソードメディエーターであるリンバナドモリブデン酸アニオン水溶液に、金属カチオン種またはリン酸水素ナトリウムを添加して、メディエーター水溶液の溶液組成と pH が RFFC の性能に及ぼす影響を調べた。その結果、金属カチオン種を添加することで RFFC の初期性能は向上したものの、POM の再酸化速度は減少した。一方、リン酸水素ナトリウムによって pH を上昇させることで電池性能は低下したものの、POM の再酸化速度は増加した。RFFC の性能と POM の再酸化速度はトレードオフの関係であることが明らかとなった。

以上、本論文は、ポリオキソメタレートをメディエーターとするレドックスフロー固体高分子形燃料電池の開発に関する重要な指針を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 6 年 1 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 1 4 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。