

第26回青葉工学研究奨励賞



高活性な非白金燃料電池触媒の分子設計

東北大学
学際科学フロンティア研究所
助教 阿部 博 弥

燃料電池は水素と酸素が持つ化学エネルギーから電気エネルギーとして取り出すクリーンな電池として、燃料電池自動車や定置型燃料電池として期待されている。この時のエネルギー変換効率も高く、発電時にCO₂を排出しないため環境低負荷であることも、注目されている理由の一つである。燃料電池では、①負極（燃料極）側で水素の酸化反応（Hydrogen Oxidation Reaction: HOR）、②正極（空気極）側で酸素の還元反応（Oxygen Reduction Reaction: ORR）反応が起こることで、電気エネルギーを取り出すことができる。一方特に正極側において、過電圧による起電力の低下などにより、現行のほとんどの燃料電池触媒電極では、白金担持炭素触媒（Pt/C）が使われている。国内外で多くの研究者から白金を含む非貴金属炭素触媒の試みが報告されており、例えば炭素中に鉄やコバルト、窒素などの異種元素を取り入れることで、酸素還元触媒として機能することが確認されている。主な異種元素含有炭素触媒の作製方法は、原料となる炭素と窒素や硫黄を含んだ化合物、金属錯体を混合したコンポジットを作製し、不活性ガス下で高温焼成することで、これらの異種元素を含む炭素材料を作製することができる。非金属物の場合は、炭素骨格中に窒素や硫黄などの原子が取り込まれ、活性点を作り出す。金属イオンの場合は、金属ナノ粒子や金属酸化物（Fe₃O₄、Co₃O₄など）、炭素合金（Fe₃Cなど）といったナノ粒子形成し、それらの表面が触媒活性点となる。筆者らはこれまでも、生体分子由来の窒素および鉄含有炭素触媒を検討し、酸化鉄[1]や硫黄原子[2]を導入した非白金触媒の作製に成功している。

これらの炭素との複合材料、いわゆるカーボンアロイ、では、一部の触媒で白金に相当する性能を引き出すことに成功している一方で、焼成プロセスを介する必要があるため、量産性が低く、生産コストも高いといった問題を抱えている。そのため、高活性・安価・大量生産可能な触媒の開発には未だ至っていない。そこで著者は、もう一つの触媒作製方法の一つである分子触媒に注目した。分子触媒は顔料でよく用いられている有機金属錯体である場合が多く、ウェットプロセスで製造可能であるため、量産性が高く白金代替材料として非常に期待できる触媒技術である。様々な分子触媒構造が白金代替の触媒として報告されているが、その中でもMN₄構造（M=鉄、コバルト、マンガンなどの金属イオン）と呼ばれる分子構造が高い触媒活性を示すことが報告されている。MN₄構造は、自然界にも存在する分子構造で、ヘモグロビンやシトクロムcオキシダー

ゼに含まれるヘム中にも見られる構造である。ヘムでは中心金属イオンとして鉄が含まれており、この鉄イオンに酸素が吸着することで、酸素を体内に運搬したり（ヘモグロビン）、酸素を還元したり（シトクロムcオキシダーゼ）することができる。著者らはこのヘムの酸素に特異的な活性に着目し、ヘム様の分子触媒開発を試みた[3]。

本研究では、比較的一般的な顔料であるフタロシアニン骨格を持つ鉄フタロシアニン（FePc）またはFePcに電子吸引力を持たせた鉄アザフタロシアニン（FeAzPc）を合成し、カーボン上に吸着させる、という単純なプロセスで触媒を合成した（図1a）。その結果、驚くべきことにFeAzPcとCNTの複合触媒が白金炭素触媒（Pt/C）以上の性能を達成した（図1b）。この結果は従来の焼成を必要としない炭素触媒の中でも世界最高レベルで高い活性を示している。また、Density Functional Theory（DFT）計算により分子触媒の触媒活性の考察だけでなく、予測も可能であることが非常に注目すべき点である。そのため、有機合成と理論計算の組み合わせにより、本分子触媒以上の高活性触媒が達成されることも期待される。

本研究で達成された分子触媒は、溶液プロセスで全て作製することができるため、連続式などの大量生産プロセスを適用することができる。本分子触媒はアルカリ性において高活性を示し、低コストであるため、燃料電池や金属空気電池の非白金正極触媒として有望な触媒と言える。筆者らは本技術を基盤に、東北大学発ベンチャーとしてAZUL Energy株式会社を設立し、これらへの産業界への実用化に向けたさらなる展開に挑戦している。

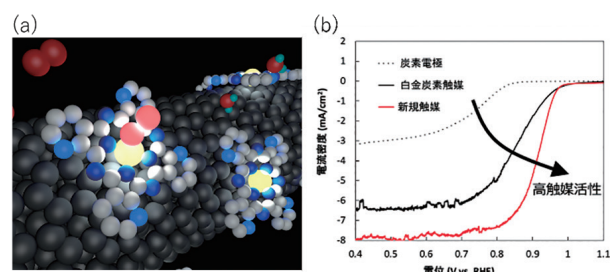


図1 (a) カーボン上に吸着した鉄アザフタロシアニン（FeAzPc）、(b) 作製した電極（赤）と白金炭素電極（黒実線）との比較

- [1] Abe, H. *et al.*, *Chemistry Letters*, 2019, 48, 102-105
 [2] Abe, H. *et al.*, *ACS Omega* 2020, 5, 29, 18391-18396
 [3] Abe, H. *et al.*, *NPG Asia Mater* 2019, 11, 57