

金属アザフタロシアニン誘導体による 燃料電池・空気電池用触媒の開発

Development of electrocatalysts for fuel cells and metal-air batteries
based on metal azaphthalocyanine derivatives

藪 浩
Hiroshi Yabu

東北大学材料科学高等研究所 ジュニア主任研究者(准教授)
Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University (Jr. PI (Associate Professor))

KEYWORD ▶

Azaphthalocyanine

fuel cells

metal-air batteries

はじめに

01

低炭素社会の実現に向けて、さまざまなエネルギーデバイスの開発が進められている。特にリチウムイオン電池 (LIB) に代表される二次電池の研究開発はより安全性と高出力を求めて固体電解質の研究を中心に活発に研究開発がなされており、我々も高性能な高分子固体電解質の開発を進めている¹⁾。一方、各エ

ネルギーデバイスをエネルギー密度と出力密度の観点から比較したいわゆるRagoneプロット(図1)によれば、LIBよりも燃料電池や金属空気電池がより大きなエネルギー密度を持つことがわかる²⁾。スマートフォンやモバイルPCの様に小型で高容量・閉鎖系のシステムが必要である場合はLIBが最適解であると思われる一方で、開放系でも良く、ドローンや自動車の様にモーターを駆動する様な大容量・高出力が求められる用途には、燃料電池や金属空気電池が向いている。実際に燃料電池車 (FCV) は一般

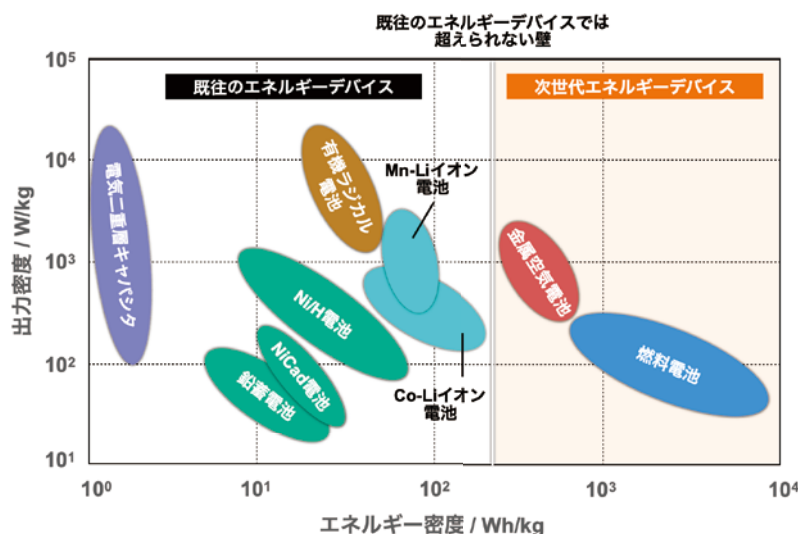


図1. Ragoneプロット

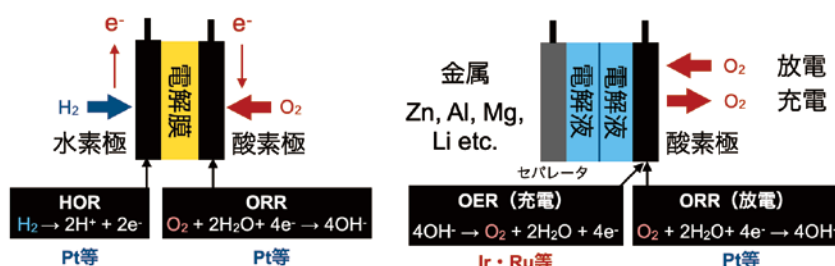


図2. 燃料電池(左)と金属空気電池(右)の模式図

的に電気自動車(EV)に比較して航続距離が長いという特徴があり、これはEVでは電池容積を増やすしか改善する方法がないため、大きなアドバンテージであると考えられる。

一方、燃料電池や金属空気電池は、レアメタルを大量に使用するという課題がある。図2に燃料電池や金属空気二次電池の模式図を示す。固体高分子型燃料電池(PEFC)では、負極において水素を酸化し、正極において酸素を還元することにより発電を行う。負極における水素の酸化反応は速やかに進行するため、PEFCの性能を左右するボトルネックとなるのは正極における酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction, ORR)である。ORRを効率的に進めるため、白金ナノ粒子を高比表面積のカーボンブラックに担持した白金炭素(Pt/C)触媒が一般的に用いられている。

金属空気二次電池では負極にイオン化傾向の高い亜鉛やマグネシウム、アルミニウムなどの金属を用い、正極では空気中の酸素を酸化還元することにより充放電を行う。正極では空気中の酸素を使用するため、電池体積のほとんどを負極材料で充填することが可能であり、このことが高いエネルギー密度を実現している。正極においては空気中の酸素を還元するORRによって放電を行い、充電時は電解質中の水から酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction, OER)により酸素を発生する。これらの反応が金属空気電池の性能を左右するため、効率的なORR・OERを実現することが重要である。そのため放電時にはPEFCと同様にPt/C触媒が、充電時にはOERを効率的に触媒するIrナノ粒子をカーボンに担持したIr/C触媒などが使用されている。

しかしながら、これら白金族レアメタル(Platinum Group Metal, PGM)は埋蔵量が限られるために資源制約がある上、産地が限定されているため地政学上のリスクがある。特に昨今の国際情勢から、その調達コストは年々上がっている。そのため、PEFCや金属空気電池の普及のためには、PGMに代わる代替触媒の開発が急務となっている。既にマンガン酸化物などの無機酸化物ナノ粒子をカーボンに担持した代替触媒³⁾や、さまざまなヘテロ元素を炭素網面に導入したヘテロ元素ドーパカーボンアロイ⁴⁾などが報告されている。特に鉄イオンを四つのピリジン環で錯化した FeN_4 構造を保つカーボンアロイは、高いORR活性を示すことが知られている⁵⁾。本稿では、 FeN_4 構造を分子内に保つ鉄フタロシアニン(FePc)誘導体の一種である鉄アザフタロシアニン(FeAzPc)を炭素に分子担持した、Azaphthalocyanine Unimolecular Layer (AZUL)触媒について、その発見の経緯と特徴について紹介する。

ポルフィリン類と比較して化学的・熱的・電気化学的安定性が高いことから、ORR触媒の候補として検討されてきた⁶⁾。その多くは金属フタロシアニン類を炭素と混合し、乳鉢等ですり潰すなど微粉化したり、焼成してカーボンアロイ化したりすることで触媒を調製する試みがほとんどであった。しかしながらレアメタル触媒や従来のカーボンアロイ触媒の性能・耐久性に及ばないものがほとんどであった。

筆者らは前駆体と反応触媒を封入したナノミセルを形成し、UV光照射により金属フタロシアニン類のナノ粒子を合成する独自プロセスの開発を行ってきた⁹⁾。金属フタロシアニンは発色性や耐候性が高い顔料であるため、ナノ粒子化することで光散乱を抑制し、カラーフィルターなどの着色剤として応用することが期待されている¹⁰⁾。しかし、金属フタロシアニン類は平面性が高く、 π 電子相互作用が強いため結晶化しやすく、有機溶媒等に溶解することが難しい。そのためナノ粒子化の手法は濃硫酸などに溶かした後貧溶媒中に再沈殿させるアシッドペーストなどに限られていた。筆者らが見出したナノミセルを反応場として用い、UV光照射で反応させる手法は、簡便な手法で濃硫酸などの危険な薬品を使わず金属フタロシアニンナノ粒子を得られる有効な手法である。本手法を用いて、青色から緑色に発色する金属フタロシアニン類ナノ粒子の合成を進めてきた。

その過程で、金属アザフタロシアニンに着目した。亜鉛アザフタロシアニンは溶解すると赤色の鮮やかな蛍光を発するため、強酸領域(pH<1)でのpH指示薬として機能する¹¹⁾。また、通常金属フタロシアニン類は有機溶媒にほとんど分子溶解しないが、金属アザフタロシアニン類はピリジン基の極性により、ジメチルスルホキシド(DMSO)などの極性有機溶媒に溶解する。そこで、鉄アザフタロシアニンを有機溶媒に溶解させ、炭素に分子吸着させることができれば、単純に炭素と混合した場合よりも活性点数の向上や触媒-炭素間の電子のやり取りがスムーズになることから、触媒活性自体の向上が期待できるのではないかと考えた。

そこで、酸化処理した多層カーボンナノチューブ(MWCNT)あるいは代表的なカーボンブラック(CB)の一種であるケッチェンブラック(KB)に鉄アザフタロシアニンをDMSO中で吸着させることにより、触媒の調製をおこなった(図3)¹²⁾。酸化処理したMWCNTを使用したのは、CNT合成触媒として鉄ナノ粒子が使用されることが多く、そういった混合物が触媒性能に影響を与えることを避けるためである。

図4に回転リングディスク電極を用いてpH 13 KOH水溶液中で測定したカーボン電極、市販のPt/C触媒、およびAZUL触媒のリニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定結果を示す。測定サンプルはカーボン電極上にNafion[®]をバインダーとして用いたインクを滴下し、風乾して触媒電極を作製した。Pt/C触媒はカーボン電極に対し、有意に高い電位から電流が流れ、高いORR触媒活性があることがわかる。同様にAZUL触媒はPt/Cと同様の電位付近から電流が流れ始め、その傾きはPt/Cよりも大きかった。

ORRにより電流が流れ出す電位を開始電位と呼び、最大電流値の半分の値に到達する際の電位を半波電位と呼ぶ。開始電位は触媒活性そのものを、半波電位は触媒反応により生じた電子が

AZUL触媒の発見

02

FeN_4 構造は生体内で酸素の吸脱着を担うヘム鉄にも共通する化学構造である。そのため、ヘム鉄そのもの⁶⁾や、ヘム鉄を吸着した炭素⁷⁾によりORR触媒を開発する試みがなされていた。また、青色顔料として知られる金属フタロシアニン類は、ヘム鉄などの

どれだけ効率よく伝達されるかを示し、電池にした場合の出力に関係する。LSV測定の結果から、AZUL触媒はPt/Cと同等の開始電位、Pt/Cを上回る半波電位を示した。この結果は、AZUL触媒がPt/Cと同等以上の触媒活性を持つことを示している。この発見から、金属アザフタロシアニン誘導体を炭素に担持したAZUL触媒の研究開発と実用化に向けた検討を開始した。

AZUL触媒の特徴

03

AZUL触媒はレアメタルを用いず安価で資源が豊富な遷移金属を用い、カーボンアロイの様に焼成プロセスを必要とせず、触媒分子を溶液中で炭素に分子担持することで得られるという特徴をもつ。この特徴は、資源制約があり、採掘時に重金属の流出等を伴うレアメタルを用いないという環境問題の観点からだけでなく、産地が限られるレアメタルを用いないという観点から、エネルギー・資源安全保障上の観点やコストの観点からも重要である。さらに、高温プロセスを用いないことから、ライフサイクルアセスメント(LCA)の観点からも優位性があると考えられる。

また、本手法の特徴は、炭素によらず触媒分子の設計と溶液中での分子担持プロセスにより、高活性なORR触媒が実現可能であることである¹³⁾。MWCNTやKBを使用しても、同様の触媒活性が得られる。さらに、AZUL触媒は、金属アザフタロシアニンを分子担持することにより、同じ分子でもナノ粒子を混合した場合と比較して活性が向上する点がナノ粒子を用いた触媒系と異なる。これは分子レベルで触媒分子が炭素上に吸着することにより、触媒活性点の数が増えるだけでなく、触媒分子と炭素との相互作用によるものである。触媒分子のデザインや中心金属のORR活性への影響を検討するために、ピリジン基の窒素の導入位置を変更した鉄アザフタロシアニンの構造異性体や銅やニッケルを中心金属として用いた金属アザフタロシアニンを合成した。これらの分子は、3,4-pyridinedicarboxylic acidとそれぞれの中心金属塩を少量のammonium molybdate tetrahydrateなどの触媒と共に尿素中で加熱することで簡単に合成できる(図5)。それらの触媒分子をKBに分子担持することで、触媒活性の検討をおこなった結果を図6に示す。開始電位と半波電位を比較すると、構造異性体の影響はあまり小さくなく、中心金属の影響が大きいことが明らかとなった。これらの触媒の電子状態を、紫外光電子分光(UPS)により測定したところ、触媒

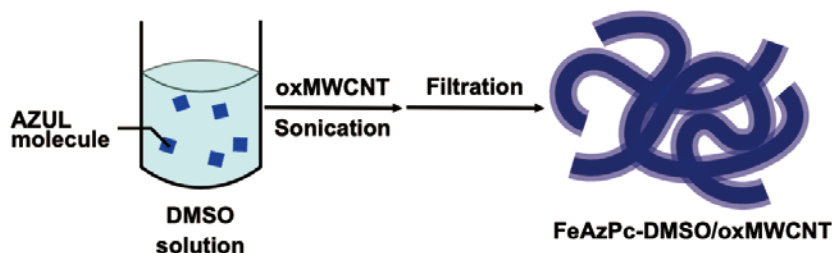


図3 AZUL触媒調製の模式図

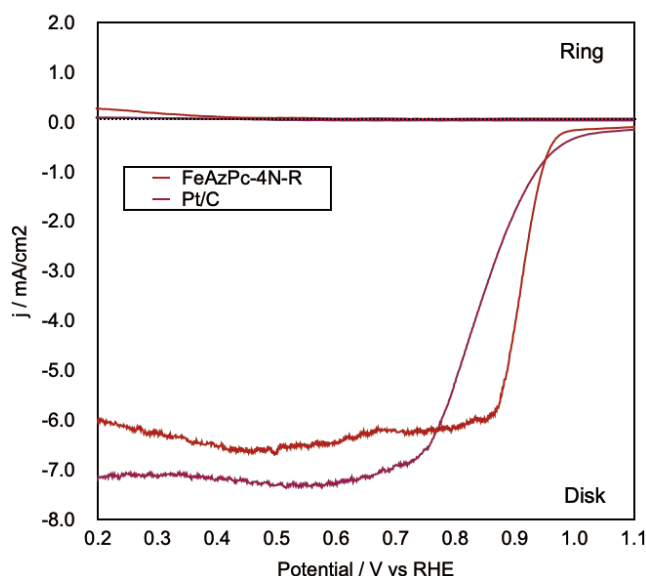


図4 Pt/C (紫)およびAZUL (赤)のLSV測定結果

単体の結晶状態と比較して、炭素に分子担持されると炭素との相互作用により電子状態が変化しており、しかも炭素に担持した触媒の電子状態と触媒活性は良い相関を示した(図6)。このことから、炭素上に触媒分子を担持することは、活性点を増やす効果だけではなく、ORR活性に最適な電子状態が実現されることで、高い触媒活性が実現されていると考えられる。また、これらの結果は第一原理計算によっても確かめられている。

また、アルカリ条件下でのクロノアンペロメトリの結果、AZUL触媒はPt/Cに比べ高い安定性を示すことが明らかとなった。このことは、AZUL触媒がレアメタルフリーで資源制約が無く、安価な原料から合成可能で、しかも高いORR活性と安定性を持つことを示している。

7月に設立した。本触媒は燃料電池におけるPtの使用量低減に繋がると期待され、燃料電池の低コスト化に重要な役割を果たす。一般的に金属空気電池においてはアルカリ環境下で使用されるため、単純にMn系触媒の代わりに使用するだけで金属空気電池の高性能化に寄与することが期待される。すでに実験室内の自作セルを用いた検討では、安価でレアメタルフリーかつ高い性能を持つAZUL触媒を正極に組み込んだ金属空気電池において、高い放電性能が得られている。

また、本触媒は高いORR活性を示すというだけで無く、有機合成可能で安価かつ構造制御可能な有機顔料分子を炭素担体に担持できることも重要な特徴の一つである。触媒を必要とする電気化学反応は多く、たとえば再生可能エネルギーを用いた水電解による水素発生反応においても、水素極・酸素極ではそれぞれ効率の良い水素発生・酸素発生を行うためのHER(Hydrogen Evolution Reaction)・OER(Oxygen Evolution Reaction)触媒が必要となる。また、OERは充電時の金属空気二次電池における電気化学反応であり、効率の良い安価な金属空気二次電池を実現するための重要なピースの一つである。AZUL触媒はその分子設計の多様性から、適切な触媒分子を有機合成的に合成し、炭素に分子担持することでHER、OER、二酸化炭素還元、窒素

AZUL触媒の実用化に向けた検討

04

筆者らはAZUL触媒が次世代の燃料電池や金属空気電池のORR触媒として有望であると考え、その実用化を進めるために東北大学発ベンチャーとしてAZUL Energy株式会社を2019年

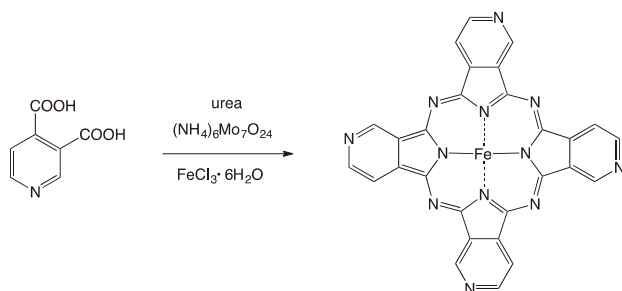


図5 代表的な金属アザフタロシアニンの合成方法

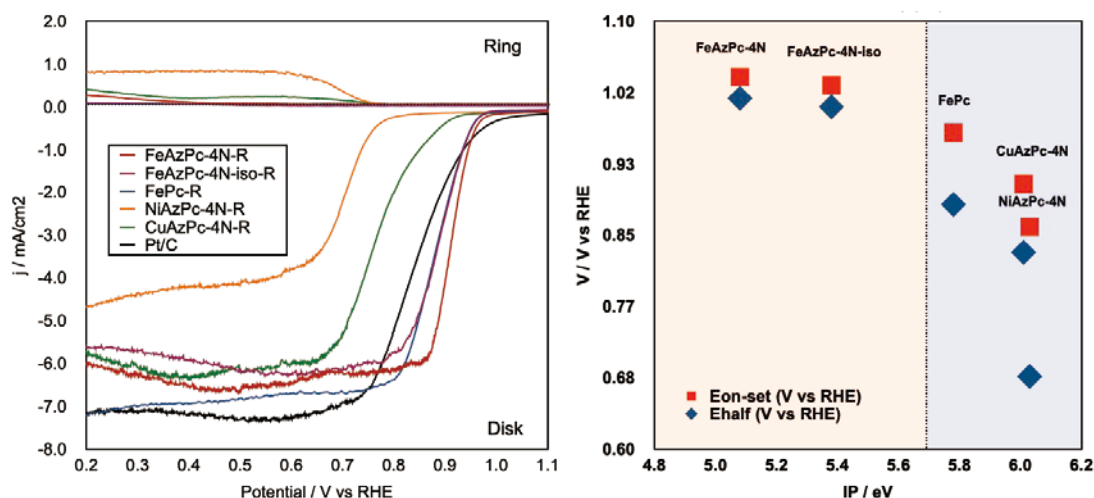


図6 FeAzPc構造異性体と中心金属を変更したAzPc誘導体を担持したAZUL触媒のORR活性を評価したLSV測定結果(左)と、AZUL触媒の電子状態(UPS測定によって得られたイオン化傾向)と触媒活性との相関(右)

固定化など多様な電気化学反応における触媒の開発につながる概念である。AZUL触媒技術を用いたこれらの電気化学反応触媒の開発は地球レベルの低炭素社会の実現に向けて重要であると考えている。

まとめ

05

AZUL触媒の発見からその特徴と実用化に向けた展開を紹介した。金属アザフタロシアニン類に限らず、多様な金属錯体触媒にAZUL触媒のコンセプトは展開できると考えており、様々な触媒材料についての研究開発が期待される。また、電気化学触媒に限らず、レアメタルを代替する材料として、金属アザフタロシアニン類が応用できる例もいくつか見出されてきており、今後の展開が期待される。

参考文献

1. M. S. Grewal, S. Orimo, H. Yabu, et al. Increasing the ionic conductivity and lithium-ion transport of photo-cross-linked polymer with hexagonal arranged porous film hybrids. *iScience*. 2022, 25, 104910.
2. S. C. Lee and W. Y. Jung. Analogical understanding of the Ragone plot and a new categorization of energy devices. *Energy Procedia*. 2016, 88, 526–530.
3. H. Miao, B. Chen, S. Li, et al. All-solid-state flexible zinc-air battery with polyacrylamide alkaline gel electrolyte. *J. Power Sources*. 2020, 450, 227653.
4. R. Hao, J. T. Ren, X. W, et al. N-doped porous carbon hollow microspheres encapsulated with iron-based nanocomposites as advanced bifunctional catalysts for rechargeable Zn-air battery. *J. Energy Chem*. 2020, 49, 14–21.
5. J. H. Kim, Y. J. Sa, H. Y. Jeong, et al. Roles of Fe – Nx and Fe – Fe3C@C Species in Fe – N/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017, 9, 9567–9575.
6. H. S. Kim, J. Lee, J. H. Jang, et al. Waste pig blood-derived 2D Fe single-atom porous carbon as an efficient electrocatalyst for zinc-air batteries and AEMFCs. *Appl. Surf. Sci.* 2021, 563, 150208.
7. V. Vij, J. N. Tiwari, W. G. Lee, et al. Hemoglobin-carbon nanotube derived noble-metal-free Fe 5 C 2-based catalyst for highly efficient oxygen reduction reaction. *Sci. Rep.* 2016, 6, 1–8.
8. A. Kumar, G. Yasin, R. M. Korai, et al. Boosting oxygen reduction reaction activity by incorporating the iron phthalocyanine nanoparticles on carbon nanotubes network. *Inorg. Chem. Commun.* 2020, 120, 108160.
9. Y. Saito, T. Higuchi, H. Sugimori, et al. One-Pot UV-Assisted Synthesis of Metal Phthalocyanine Nanocrystals. *ChemNanoMat*. 2015, 1, 92–95.
10. Y. Hirai, B. Sawano, T. Takaki, et al. Metal Phthalocyanine Derivative Nanocrystals: Color-controlled and Transparent Dispersions by a One-pot UV-assisted Synthetic Process. *Chem. Lett.* 2017, 46, 695–698.
11. Y. Hirai, B. Sawano, T. Takaki, et al. A Fluorescence Indicator at Extreme Low pH Region Based on Dissolution of Zn Tetra-2,3-Pyridoporphyradine (TPP) Nanocrystal Suspension. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018, 18, 455–458.
12. H. Abe, Y. Hirai, S. Ikeda, et al. Fe azaphthalocyanine unimolecular layers (Fe AzULs) on carbon nanotubes for realizing highly active oxygen reduction reaction (ORR) catalytic electrodes. *NPG Asia Mater.* 2019, 11, 57.
13. H. Yabu, K. Nakamura, Y. Matsuo, et al. Pyrolysis-Free Oxygen Reduction Reaction (ORR) Electrocatalysts Composed of Unimolecular Layer Metal Azaphthalocyanines Adsorbed onto Carbon Materials. *ACS Appl. Energy Mater.* 2021, 4, 12, 14380–14389.