

Press Release

令和4年1月19日

報道機関 各位

東北大学材料科学高等研究所(WPI-AIMR)
東北大学多元物質科学研究所
北海道大学電子科学研究所
宮城大学研究推進・地域未来共創センター
AZUL Energy 株式会社

海洋・畜産廃棄物から電池用触媒を合成 古来からある「血炭」を次世代エネルギー材料に

【発表のポイント】

- ・ホヤ殻に含まれるセルロースナノファイバー(CNF)の炭化による炭素と血液に含まれる鉄・窒素・リンなどが複合化された「ナノ血炭」を初めて合成。
- ・炭素の導電性とヘテロ元素の触媒活性により、レアメタルを用いた電極触媒に迫る酸素還元反応・酸素発生反応触媒活性を持つ両性電極触媒を実現。
- ・三陸地域の課題となっていた産業廃棄物の活用と、エネルギー循環社会に資する次世代エネルギーデバイス用高性能触媒材料の合成により SDGs に貢献。

【概要】

日本では古来から炭に動物の血液をかけて焼成した「血炭」が漂白剤などとして用いられてきました。これは、炭素が持つ吸着機能と、焼成時に複合化されたヘム鉄などの血液由来のヘテロ元素成分がもたらす触媒作用を活かしたものです。また、ヘテロ元素を導入した炭素材料はリチウム空気電池などに代表される金属空気二次電池の白金やイリジウム酸化物に代わる電極触媒として期待されています。

東北大学材料科学高等研究所の藪浩准教授(ジュニア PI、東北大学ディスティングイッシュトリサーチャー、同多元物質科学研究所兼任)、北海道大学、宮城大学、および東北大学発ベンチャーであるAZUL Energy(株)からなる研究グループは、産業廃棄物であるホヤ殻中のセルロースナノファイバー(CNF)を炭化すると品質の良い炭素となり、畜産から出る廃棄血液中にはヘム鉄や窒素・リンなどの元素が含まれていることに着目し、これらを混合・焼成することで様々なヘテロ元素が導入されたナノサイズの「ナノ血炭」が合成できることを実証しました(図1)。さらに、得られたナノ血炭は白金炭素触媒などのレアメタルを用いた電極触媒に匹敵する性能を示すことを見

出しました。本成果は、処理に困っていた産業廃棄物を、次世代エネルギーデバイスとして期待される燃料電池、金属空気電池やグリーン水素を製造するための水電解システム用電極触媒などへ応用して活用する技術として期待されます。

本研究成果は、現地時間の1月18日に英文誌「*Science and Technology of Advanced Materials (STAM)*」のオンライン速報版に掲載されました。

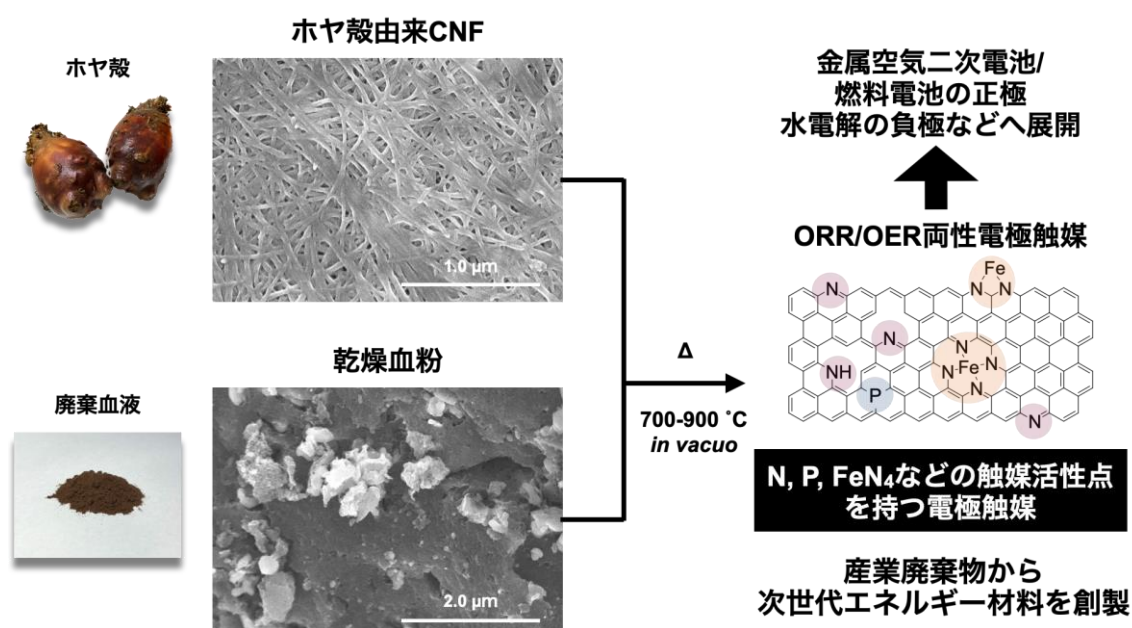


図 1. 本研究の概念図

【詳細な説明】

1. 研究の背景

日本では古来から炭に動物の血液をかけて焼成することで得られる「血炭」を日本酒などの漂白剤などとして用いてきました。これは、炭素が持つ吸着機能と、焼成時に複合化されたヘム鉄などの血液由来のヘテロ元素成分がもたらす触媒作用によるものであると考えられます。現代においてもヘテロ元素を導入した炭素材料(ヘテロ元素ドーピング炭素)は有用な炭素材料として利用されており、特に炭素網面に窒素やリン、さらには鉄が4つのピリジン環で錯化された FeN₄構造などが導入された炭素は多様な電気化学反応を触媒できることから、電極触媒としての応用が期待されています。

例えば、酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction, ORR)^{注1)}は燃料電池や金属空気電池の正極における放電時の反応として知られ、これらエネルギーデバイスの性能を決める必要な反応です。ORRは通常的环境下では進みづらいため、反応を触媒するために白金炭素 (Pt/C) 触媒が通常用いられています。また、ORRの逆反応であ

る酸素発生反応 (Oxygen Evolution Reaction, OER)^{注2)}はリチウム空気電池に代表される金属空気二次電池の充電時の反応です。OER は水電解による水素発生における陽極反応として知られています。これまで OER 触媒としてはルテニウム (Ru) やイリジウム (Ir)、またはその酸化物などが用いられていました。しかしこれら従来のレアメタルを用いた ORR・OER 触媒は高価であることや資源制約の問題から、ヘテロ元素ドーパ炭素が代替触媒として注目されていました。

一方、ホヤは東北三陸地方の特産であり、広く珍味として食されています。しかし、食用部を除いたホヤ殻は大量の産業廃棄物となり、その処理が問題となっていました。ホヤは唯一セルロースを産生する動物であり、その多くは CNF として殻に蓄積されています。ホヤ殻から抽出した CNF は高い結晶性を持ち、炭化すると導電性の良い炭素となることが知られていました。また、畜産業から出る廃棄血液は河川の生物要求酸素濃度 (BOD)^{注3)}を上昇させるため、その処理も大きな課題となっていました。廃棄血液を乾燥した乾燥血粉は窒素やリン、ヘム鉄由来の鉄分などの養分を大量に含むため、肥料として利用されています。

これらの背景から研究グループでは、ホヤ殻由来 CNF と乾燥血粉を混合して焼成すれば、窒素、リン、FeN₄ 構造を導入したヘテロ元素ドーパ炭素が合成できるのではないかと考えました。

2. 研究内容と成果

これまで研究グループでは、FeN₄ 構造を持つ青色顔料の一種である鉄アザフタロシアニンを炭素材料に担持することにより、Pt/C に匹敵する ORR 触媒が得られることを見出しています^{*1}。また、ホヤ由来セルロースをポリドーパミンなどの窒素含有ポリマーで被覆し、焼成することで ORR 触媒として機能することを報告しています^{*2}。今回研究グループは、ホヤ殻から抽出した CNF と血粉を様々な比率で混合し、温度を変えて焼成することにより、CNF 由来のナノサイズの炭素構造と血粉由来のヘテロ元素がドーパされ ORR・OER の両方に高い活性を持つ両性電極触媒「ナノ血炭」の合成法を見出しました。

本研究の成果は以下の三つの点で重要な成果と考えられます。

①ホヤ殻に含まれるセルロースナノファイバー (CNF) の炭化による炭素と血液中に含まれる鉄・窒素・リンなどが複合化された「ナノ血炭」を初めて合成。

今回研究グループはホヤ由来 CNF と乾燥血粉を最適な混合比と温度で焼成することにより、ナノサイズの炭素構造と鉄・窒素・リンなどヘテロ元素が複合化したナノ血炭を合成し (図 1、2)、その構造を X 線光電子分光 (XPS)^{注4)}などの手法を用いて同定しました。

これまでヘテロ元素ドーパ炭素は人工的に合成された有機・無機化合物を焼成することで合成されていました。また、血粉などのバイオマス素材を単体で焼成する

研究はなされていますが、本研究の様に良質な炭素源であるホヤ殻由来 CNF とヘテロ元素を有する血粉のそれぞれの特徴を融合し、焼成することで炭素化する手法はこれまで報告がありませんでした。

本研究により見出された「ナノ血炭」の合成手法は、バイオマス素材の特徴を複合化することで、高性能・高機能な炭素材料を実現する新たな手法として期待されます。

②炭素の導電性とヘテロ元素の触媒活性により、レアメタルを用いた電極触媒に迫る酸素還元反応・酸素発生反応触媒活性を持つ両性電極触媒を実現。

ORR・OER の性能の指標として、それぞれの開始電位が挙げられます。それぞれの反応を効率よく進めるためには、ORR 開始電位は高く、OER 開始電位は低い必要があります。そこで、それぞれの開始電位の差である ΔE が小さいほど ORR・OER 両性触媒として高活性であることが知られています(図 3)。

通常高性能な金属空気二次電池の電極触媒として知られる Pt/C や IrO₂/C の ΔE はそれぞれ 940 mV、920 mV 程度ですが、今回合成したナノ血炭電極触媒は 936 mV とこれらレアメタルを用いた電極触媒に匹敵する性能を持つことが明らかとなりました(図 4)。これらはこれまで代替両性触媒として期待されている窒素ドープグラフェン ($\Delta E \sim 1,000$ mV) と比較しても十分に高活性であり、次世代の両性電極触媒として期待されます。

③三陸地域の課題となっていた産業廃棄物の活用と、エネルギー循環社会に資する次世代エネルギーデバイス用高性能触媒材料の合成により SDGs に貢献。

本研究成果は三陸地域特産のホヤ殻や畜産から生じる廃棄血液を有効利用することで、資源循環を促すことにつながります。また、金属空気電池は次世代エネルギーデバイスとして知られ、すでに欧米では太陽光や風力により発電された電力を一時的に貯蔵し、電力平準化に金属空気電池を用いる試みが進められており、エネルギー循環の一翼を担うものと期待されています。

以上のことから、本研究で見出されたナノ血炭に関する研究は資源循環・エネルギー循環を通して、SDGs に大きく貢献するものであると考えられます。

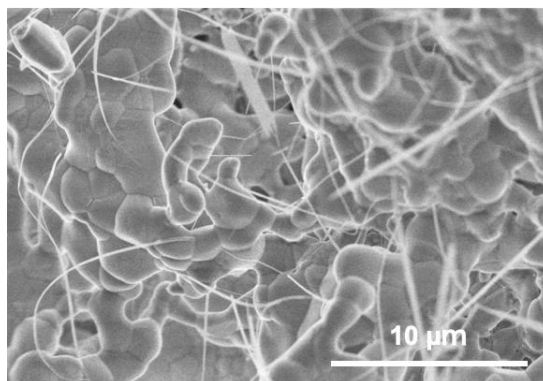


図 2. 得られたナノ血炭の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像。ホヤ殻由来 CNF の焼成により炭化したナノファイバーと血炭成分が混合している。

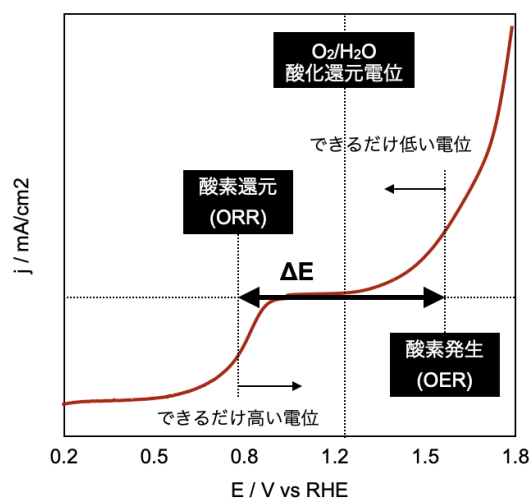


図 3. 横軸に電位、縦軸に電流値をとった場合の ORR・OER 反応。水中での酸素発生電位を境に、ORR はより高い電位、OER はより低い電位で電流が流れる (ΔE が小さい) ことが高性能両性触媒の条件。

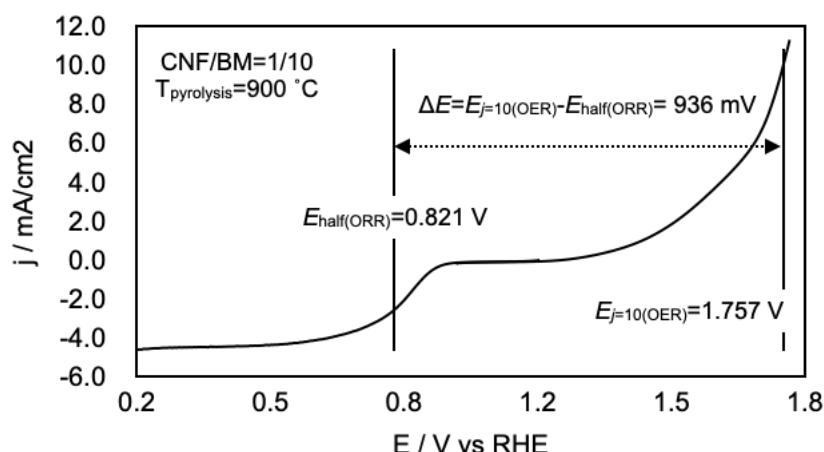


図 4. 代表的なナノ血炭の ORR・OER 性能。 $\Delta E = 936 \text{ mV}$ は Pt/C などのレアメタル触媒に匹敵する値。

【参考文献】

※1 H. Yabu*, K. Nakamura, Y. Matsuo, Y. Umejima, H. Matsuyama, J. Nakamura and K. Ito, “Pyrolysis-free Oxygen Reduction Reaction (ORR) Electrocatalysts Composed of Unimolecular Layer Metal Azaphthalocyanines Adsorbed onto Carbon Materials”, *ACS Applied Energy Materials*, **2021**, 4(12), 14380-14389.

※2 M. S. Grewal*, Y. Matsuo, H. Yabu*, “Heteroatom-Doped Carbon Electrocatalysts Prepared from Marine Biomass Cellulose Nanocrystals and Bio-inspired Polydopamine for Oxygen Reduction Reaction”, *New Journal of Chemistry*, **2021**, 45, 19228. (Cover Article)

【用語解説】

注 1) 酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction, ORR)

空気中の酸素を電氣的に還元し、過酸化水素 (H_2O_2) あるいは水酸化物イオン (OH^-) に変換する反応。燃料電池や金属空気電池における放電時の正極反応であり、発電効率を決める重要な反応の一つ。反応を効率良く触媒する為に通常は Pt/C 等が使用されている。

注 2) 酸素発生反応 (Oxygen Evolution Reaction, OER)

ORR の逆反応であり、水から酸素を発生する反応。水の電気分解反応や金属空気電池の充電時の正極反応であり、水電解による水素発生や金属空気電池の充電効率を決める重要な反応。

注 3) 生物要求酸素濃度 (Biochemical Oxygen Demand, BOD)

水中微生物が有機物を分解する時に必要とする酸素量であり、河川の水質汚濁の指標の一つ。高いほど有機物濃度が高く、汚染されていることを示す。

注 4) X線光電子分光(XPS)

表面の原子に対し軟 X 線を照射した際にイオン化に伴い放出される光電子は物質固有のエネルギーを持ちます。放出される光電子エネルギー値を分析することで、表面にある原子の元素分析や結合状態を明らかにすることができます。本研究では炭素中に導入された鉄や窒素、リン等の元素分析と、その結合状態を測定しました。

【掲載論文】

著者名: Hiroshi Yabu*, Kosuke Ishibashi, Manjit S. Grewal, Yasutaka Matsuo, Naoki Shoji, Koju Ito

論文題名: Bifunctional rare metal-free electrocatalysts synthesized entirely from biomass resources

雑誌名: *Science and Technology of Advanced Materials (STAM)*

DOI: 10.1080/14686996.2021.2020597

【問い合わせ先】

<研究に関すること>

准教授 藪 浩

東北大学材料科学高等研究所

仙台市青葉区片平2丁目1-1

022-217-5996

E-mail : hiroshi.yabu.d5@tohoku.ac.jp

<報道に関すること>

東北大学材料科学高等研究所

広報戦略室

仙台市青葉区片平2丁目1-1

022-217-6146

E-mail : aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp