

研究課題 燃料電池の革新的カソード極触媒の開発

(英文表記) Development of Innovative Cathode Catalyst in Fuel Cell

名古屋工業大学 エネルギー触媒開発研究所

プロジェクト教授 (名誉教授) 増田 秀樹

【目的】本研究の目的は、空気中の酸素と水中プロトンからエネルギーを得る、クリーンで安価な次世代エネルギーとして期待される燃料電池の**革新的カソード極触媒を開発**することである。

具体的には、次の3項目を主たる研究目的とした。(i)生物模倣型触媒の開発：生物酵素であるチトクロム酸化酵素が有する、酸素を4電子還元し水に変換する機能を模倣した触媒を開発する。酸素を取り込み、電気化学的に酸素を4電子還元できれば、次世代エネルギーである燃料電池の供給に繋がる。我々が開発した生物模倣型触媒は二核鉄錯体で、空気中の酸素を取り込み、水由来のプロトンを用いて水に還元する。このような酸素の4電子還元触媒を開発する。(ii)イオン液体修飾電極反応場の開発：二核鉄錯体触媒は、通常の溶媒条件では2電子還元までしか進まないが、開発したイオン液体修飾電極を用い、そのイオン液体中に担持させることで酸素の4電子還元成功している。このとき、イオン液体の外側には水が存在し、水由来のプロトンを水素源とすることにより、安全に水素を供給することになる。(iii)カソード極の創製：(i)(ii)を組み合わせ、燃料電池カソード極に固定化し、燃料電池としての性能評価を行う。

【背景】

燃料電池の開発：現在使用されている白金利用の燃料電池は変換効率60%程度と極めて高いが、レアメタルということで、極めて高価であり、環境への負荷が極めて大である。一方、生物系ではチトクロム酸化酵素が酸素を4電子還元し水に変換すること、ヒドロゲナーゼが水素をプロトン化すること等は知られており、これらの酵素を用いれば生物燃料電池ができることは知られており、特に京都大学の加納ら日本の研究者が先頭を走っている。しかし、それらはタンパク質であることから、耐久性に問題があり、基礎研究レベルでは優れた成果が報告されているが、実用化にはほど遠いのが現状である。それに対して、本研究で開発する触媒は、その変換効率は未確認であるが、鉄錯体ということもあり、地球上に豊富にある金属であるため極めて安価である。生物機能を利用した本触媒システムが開発できれば、低環境負荷で安心かつ安価な燃料電池が構築でき、その優位性は比較するまでもない。そのため、米国のNoceraやDeBoierら、多くの研究者が開発研究を遂行し、素晴らしい成果を報告しており、現時点でも我々と同レベルにあり、競争は激しい。このようなことから分かるように、このような触媒システムの開発は、変換効率の高い生物機能を規範としていることから、次世代エネルギー変換触媒として期待されている。しかし、生物環境と異なることと不安定性が課題である。我々の提案する、イオン液体修飾反応場は、生体環境と類似した環境にあり、優位に立っていると考えている。

本研究に関わる研究として、酸素の活性化について研究してきた。また、その生体系ならではの類似の反応場の再現として、イオン液体を修飾した電極反応場の開発についても検討してきた。以下にいくつかを紹介する。

- (i) 酸化触媒としての酸素の活性化錯体の開発: 酸素の活性化と基質の選択的酸化反応をする酸化触媒の開発に従事し、水酸化、エポキシ化の制御を遂行した。
- (ii) 酸素の捕捉活性化機能を有する生物模倣型錯体の開発: 呼吸タンパク質の原理を明らかにするため、類似構造を有する二核鉄錯体を合成し、呼吸タンパク質の模倣錯体の合成に成功した。本研究で使用する錯体の出発物質となる錯体触媒である。
- (iii) 小分子活性化反応場としてのイオン液体反応場の開拓: 不安定化合物の安定化あるいは活性化エネルギーを低減するイオン液体を開発した。本研究におけるデバイスとして採用する。

【研究戦略および研究計画概略】

本研究の戦略は次のとおりである。開発する触媒システムは、白金に替わる鉄触媒で、これをイオン液体修飾電極に担持し、常温常圧下で酸素と水中プロトンから水とエネルギーを生成するカソード極触媒である。これまでの研究で、我々は呼吸タンパク質に着目し酸素を可逆的に脱着できる鉄二核触媒の開発に成功してきた。また、酸素とプロトンを透過させ、触媒を担持できるイオン液体修飾電極の開発に成功してきた。上記2つの技術を組合せた触媒により酸素を4電子還元し、水を生成することに成功している。これら二核鉄錯体触媒は安価で大量に合成できること、水素源として水由来プロトンを利用することから、カソード極触媒として実用化が期待できる。

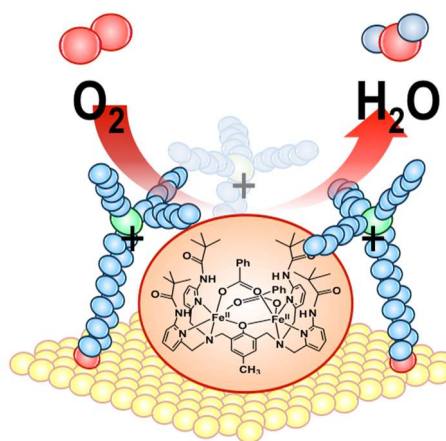
上記に基づき、本研究では、次の5項目について研究を遂行する計画を進めた。残念ながら、時間的な制約で全てを遂行できなかったが、概略を簡単に述べる。(i) 酸素の可逆的脱着能を有する生物模倣型触媒の設計。(ii) 酸素の4電子還元触媒の合成。(iii) 特異なイオン液体修飾電極反応場の開発。(iv) イオン液体修飾電極反応場への二核系鉄錯体触媒の担持。(v) 金属錯体担持イオン液体修飾電極を用いたカソード極としての評価。

【結果・考察】

- (i) 酸素の可逆的脱着能を有する錯体触媒の設計：

本研究では、酸素の可逆的脱着機能を示すモデル錯体系を合成した。そしてこれを電極に修飾することで、捕捉した酸素に電極から電子を供給すれば、酸素の4電子還元が可能となると考え、錯体分子の設計・合成を行った。そのような酸素の脱着ができる錯体として、我々は海産無脊椎動物の酸素呼吸蛋白質であるヘムエリスリンの活性部位構造に注目した二核鉄錯体の合成を進め、酸素の可逆的な吸脱着機能を確認した。

- (ii) 酸素の4電子還元触媒の合成：



(図1) 二核系鉄錯体を担持したイオン液体修飾電極反応場の原理図

これまでに合成してきた二核鉄錯体には修飾している4つのピバルアミド基が水素結合を介して強固に酸素分子を捕捉することができ、これが逆に反応速度を遅くするという課題があった。そこで本研究では、このピバルアミド基を適宜別の置換基で置き換える等することで、酸素の可逆的脱着をスムーズに行わせることを考えた。具体的にはピバルアミド基を適宜減らすこと等で対応することとした。時間的な制約で全てを遂行できなかったが、今後はこのピバルアミド基を残しながら適当な置換基の修飾を行う予定である。

(iii) (iv) 特異なイオン液体修飾電極反応場の開発と二核系鉄錯体触媒の担持：

イオン液体としてアンモニウム型及びホスホニウム型のイオン液体の開発と、その先端部を化学結合で結合し、ネットを張った編み目構造を形成させたイオン液体修飾電極の開発を行なった。現在、まだ進行中であるが、今後は、開発した二核鉄錯体を電極材料として担持し、その機能を評価検討する予定である。我々はこれまでに反応場としてホスホニウム型イオン液体修飾金電極の開発を行っており、既に合成した二核系鉄錯体について、イオン液体修飾電極に担持した触媒系を製作している (図1)。

(v) 金属錯体担持イオン液体修飾電極の開発：

今後は、実際に燃料電池のカソード極触媒として利用可能な電極の開発を行なう予定である。試験段階では金電極を用いていたが、実用化ではグラッシカーボンを検討する。そして、二核系鉄錯体が機能を損ねず自由に動ける空間を維持したイオン液体空間を制御・構築し、電極に担持し、燃料電池としての性能を検討する予定である。

【結言】 酸素と水素を電気化学的に反応させてエネルギーを獲得する燃料電池は、生成物が水であることから環境負荷の非常に低いクリーンな次世代エネルギーとして期待は大きい。しかし、酸素は空気中の酸素を利用すれば良いが、水素はやはり化石エネルギーから得なければならないことと、そのカソード側の触媒材料として現状では高価で希少な白金触媒に頼らざるを得ない。そのため、水素源の探索と安価で高効率なカソード触媒の開発研究が重要かつ意義深い。一方で、生物が有する酵素機能に目を向けると、呼吸系酵素として知られ、細胞中のミトコンドリアに存在するチトクロム酸化酵素は、酸素とプロトンから変換効率100%でエネルギーを獲得している。この酵素の燃料電池への利用は考えられ、多くの研究対象となっているが、酵素の難点は、機能発現の最適条件が生物の体温付近でかつ生体pH付近であることと、多量の酵素を利用することが困難ということである。そのため、本研究で開発したイオン液体修飾電極および生物模倣型錯体触媒を担持した燃料電池開発は大きな期待がもたれる。

最後に、本研究を進めるにあたり、一般財団法人 日本産業科学研究所 様より研究助成金を支援して頂き、大変助かりました。ここに感謝申し上げます。