

1 研究の概要

持続的な開発目標(SDGs)の達成に向けて、燃料電池車や電気自動車の大規模普及が不可欠である。燃料電池車は、航続距離や充電速度の面で電気自動車に比べて優れており、大型トラックやバスなど大型車両の分野において優位であると考えられている。そのため、自動車の電動化が進む中、燃料電池車と電気自動車は市場での役割を分担し、それぞれが成長していくことが予測される。しかし、燃料電池車の普及には課題も存在する。特に、燃料電池車に用いられる高分子電解質膜型燃料電池では、酸素の還元反応を進めるカソード触媒において高価で希少な白金が大量に必要とされる。これはコストと資源の観点から、燃料電池車の大規模な普及を阻む要因となっている。この問題に対処するため、安価で資源の豊富な元素を使用した高活性で耐久性の高い新しいカソード触媒の開発が進められている。代替触媒として、安価な遷移金属原子と窒素原子をドーピングした触媒の開発が進められている。中でも、鉄原子と窒素原子を共ドーピングした炭素触媒の中には、酸素還元反応において、白金系触媒に迫る高い活性を示す触媒も合成されるようになった。しかし、反応中に急速に触媒の活性劣化が進むことが課題である。活性劣化の原因として、酸素還元反応で水と共に微量副生する過酸化水素の分解によるヒドロキシルラジカルの生成が挙げられ、これが炭素の腐食(表面酸化)を引き起こす。本研究では、鉄と窒素原子を共ドーピングした高活性な炭素系触媒を合成し、マイクロ波を用いて加熱改質処理を施すことで、活性を損なうことなく、過酸化水素(H_2O_2)の生成を抑制する手法の開発に挑んだ。研究の結果、極めて短時間の改質処理によって、従来の方法で合成した触媒に比べ、高い活性を保ちながら過酸化水素の選択率を大幅に低減することに成功した。主要な論文のデータを解析した結果、この過酸化水素選択率は世界最高水準であることが明らかとなった。

2 研究の目的と背景

燃料電池車の大規模普及に向けて、カソード触媒中の白金の使用量を削減することが極めて重要である。このため、白金系触媒の代替となる材料として、安価な遷移金属原子と窒素原子をドーピングした炭素触媒の開発の研究が進められている。中でも、鉄と窒素原子を共ドーピングした炭素触媒は、白金系触媒に匹敵する高い活性を有するものも合成されるようになった。しかし、最大の課題は、使用中に触媒の活性が急速に劣化することである。この問題を克服するため、鉄以外の元素の使用や触媒表面のコーティングなど、様々な方法が検討されているが、完全な問題解決には至っていない。本研究では、化学工学の手法を応用し、短時間の改質処理によって、触媒の活性を維持しながら、過酸化水素の生成を抑制することを目指した。

3 研究内容

燃料電池用非白金系カソード触媒の開発

従来の触媒に比べて高い活性を持つ材料を合成するために、触媒前駆体の合成条件を変更し、結晶子サイズを調整した。さらに、加熱処理の温度や雰囲気ガスなどの条件も見直した。これらの検討の結果、酸素還元反応時の開始電位を、従来のものより70 mV向上させることに成功した。次に、合成した触媒に対してマイクロ波を用いた加熱改質処理を施した。改質温度や改質時間、改質時の雰囲気ガス等の条件を検討した。その結果、下図に示すように、従来の方法で合成した触媒 (HU-CH) に比べ、900°Cでの改質時間を1秒に短縮しながら、H₂O₂選択率を5分の1以上低減した触媒 (HU-MW1s) を得ることができた。主要な研究データの分析から、このH₂O₂選択率は世界最高水準であることが明らかとなった。また、900°Cでの改質時間を10秒以下に設定することで、触媒の活性が維持され、ターフェルの傾きにも変化が見られないことが確認された。以上のことから、短時間のマイクロ波改質により、触媒の活性を維持しながら過酸化水素の生成を大幅に抑制できることが明らかとなった。

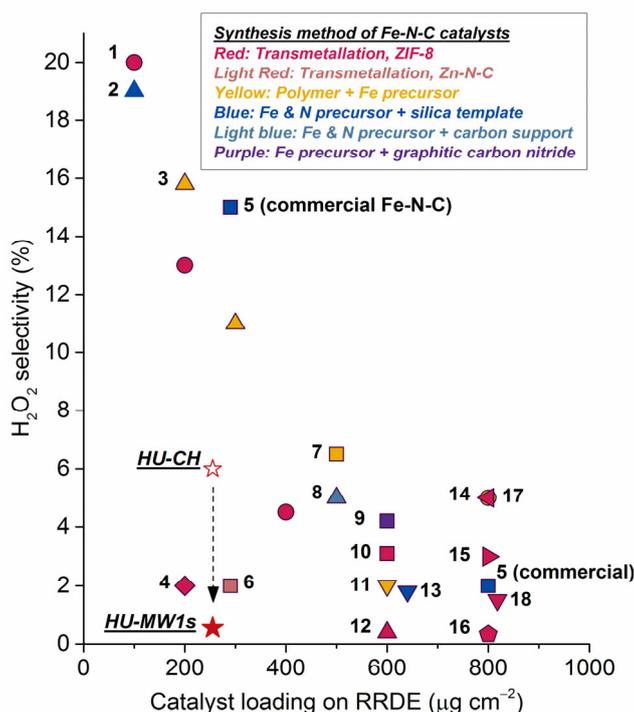


図1. 主要論文(1~18)から抽出した、RRDE電極上の触媒塗布量 vs. H₂O₂選択率データと、本研究で得られた値：HU-MW1s、MWを用いて900 °Cで改質処理を1秒間行ったもの；HU-CH、管状電気炉で加熱処理したもの。論文のデータはFe-N-C触媒の合成方法にもとづき6種類に分類し色分けした。5 (触媒量：300、800 μg cm⁻²)は市販Fe-N-C触媒Pajaritoのデータ。

PEFC電極作製に必要なスケールで触媒を再現性良く合成するため、スケールアップ合成を行った。同時に、合成した材料に最適なインク組成の検討も進めた。さらに、触媒の細孔構造

の分析、表面の窒素や酸素種の化学状態の分析、および酸素官能基の定量化を行い、これらの分析を通じてマイクロ波改質が触媒の構造にどのような影響を与えるかを詳細に調べた。その結果、過酸化水素の生成抑制に関わる構造因子について知見が得られた。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

燃料電池車の普及を加速するためには、カソード触媒に用いられる白金の使用量を削減することが必須である。資源が豊富な元素を用いて、安価で高活性かつ耐久性に優れたカソード触媒を開発できれば、燃料電池車のコストを大幅に削減し、トラックやバスといった大型車両から燃料電池車の大規模な普及を展開できることが期待される。しかし、非白金系触媒の実用化には、触媒の活性劣化の問題を解決する必要がある。本研究によって、マイクロ波を利用した短時間の改質処理が活性劣化の原因となる過酸化水素の生成を抑制できることが確認された。また、改質時間を10秒以内に短縮することで、従来の触媒よりも高い活性を維持しながら過酸化水素の生成を抑制できることが明らかとなった。この技術のさらなる改良を進めることで、非白金系触媒の実用化に向けた新たな道が開かれることが期待される。これにより、自動車やモーターサイクルの電動化を推進し、SDGs(持続可能な開発目標)の推進とカーボンニュートラルの実現に活かす。さらに、本研究のアプローチは、鉄と窒素原子を共ドーピングした炭素触媒のみならず、電気化学的CO₂還元反応や水素化反应用触媒にも応用可能である。これにより、様々な化学プロセスにおける電磁波の利用を進め、再生可能エネルギーを利用した持続可能なプロセスの開発に活かす。

5 本研究にかかわる知財・発表論文等

<国内学会・口頭発表>

山崎祐作, 向井紳, 荻野勲 “選択・高速加熱法によるFe-N-C酸素還元電極触媒の高性能化” 化学工学会 第54回秋季大会, 福岡, 2023年9月13日.

<海外学会・口頭発表>

Yusaku, Yamazaki, Shin R. Mukai, Isao Ogino “Suppressing Undesired Formation of H₂O₂ on Fe-N-C Electrocatalysts by Microwave-assisted Treatments” The 28th North American Catalysis Society Meeting, Rhode Island Convention Center, Rhode Island, 2023年6月22日.

Yusaku, Yamazaki, Shin R. Mukai, Isao Ogino, “Tailoring the Catalytic Properties of Fe-N-C Electrocatalysts by a Microwave-assisted Synthesis Approach,” ACS Fall 2023, Moscone Center, San Francisco, 2023年8月17日.

<海外学会・招待講演>

Isao Ogino “Enhancing Catalytic Performance through Selective and Rapid Heating for the Synthesis of Heteroatom-doped Carbon Catalysts” 2023 Taiwan International Conference on Catalysis, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, 2023年6月29日.

6 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

化学工学会 第54回秋季大会のスライド抜粋

Enhancing the catalytic performance of Fe-N-C oxygen reduction electrocatalysts through selective and rapid heating

YUSAKU YAMAZAKI, SHIN MUKAI, ISAO OGINO

GRADUATE SCHOOL OF CHEMICAL SCIENCES & ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
HOKKAIDO UNIVERSITY

CONTRIBUTION OF CHEMICAL ENGINEERING TO INNOVATIVE
"CONVERSION, STORAGE & UTILIZATION" TECHNOLOGY OF MATERIAL & ENERGY (ST-23)
SCEJ 54th AUTUMN MEETING
SEPTEMBER 13, 2023, 1:20 – 1:40 PM in ROOM 526, 2ND FLOOR, BLDG 8
FUKUOKA UNIVERSITY

Conclusion

MW heating of Fe-N-C catalysts at 900 °C for ≤10 s significantly reduced H₂O₂ formation to the lowest level reported so far, while maintaining the primary reaction path to H₂O at its original rate.

MW heating reduced surface oxygen functional groups more than conventional heating.

Working hypothesis: MW selectively heats Fe sites above 900 °C, removing nearby oxygen functional groups, reducing metal-free H₂O₂-generation sites, and hindering H₂O₂ formation at Fe sites via reduced proton transfer.

謝辞：本研究は公益財団法人JKAの機械振興補助事業を通じて実施されました

発表プログラムのWebリンク (https://www4.scej.org/meeting/54f/prog/session_ST-23.html)