

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19077

研究課題名（和文）全バイオマス由来ナノ血炭電極触媒の創製と次世代電池への展開

研究課題名（英文）Creation of nano blood charcoal electrodes from biomass resources and application to next generation batteries

研究代表者

藪 浩（Yabu, Hiroshi）

東北大学・材料科学高等研究所・教授

研究者番号：40396255

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、資源制約がなく、産業廃棄物として捨てられているバイオマス資源であるホヤ殻由来CNFと血粉を混合し、焼成してヘテロ元素ドーピング炭素を作製することで、高性能で安価なORR/OER両性触媒を実現することである。ホヤ殻由来CNF、乾燥血粉、およびビタミンB12（シアノコバラミン）を混合して焼成し、ナノ血炭触媒を調製した。これをバインダーと混合し、溶剤に分散させて正極材料を開発した。3Dプリンタで作成したセルを用いて、亜鉛空気電池の正極触媒としての実証実験を行い、このカーボンアロイ触媒が十分な放電性能と短期的な充放電特性を持つことを証明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、ナノ血炭触媒が、酸素還元反応（Oxygen Reduction Reaction, ORR）触媒としての機能と、酸素発生反応（Oxygen Evolution Reaction, OER）触媒としての両方の特性を持つことに起因することを明らかにした点である。このことはホヤ殻由来のバイオマス由来材料から作製した正極触媒が、金属空気電池の触媒として十分機能することを示した初めての例である。社会的な意義は、廃棄されるバイオマスから、機能性材料を創製する一つの例となることであり、資源循環社会の実現に貢献する。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to develop a high-performance and cost-effective ORR/OER bifunctional catalyst by using heteroatom-doped carbon derived from a mixture of CNF from ascidian shells, a biomass resource discarded as industrial waste, and blood meal. The nanoblood carbon catalyst was prepared by mixing CNF from ascidian shells, dried blood meal, and vitamin B12 (cyanocobalamin), followed by calcination. This catalyst was then mixed with a binder and dispersed in a solvent to develop a cathode material. Using a cell created with a 3D printer, demonstration experiments were conducted to test its performance as a cathode catalyst in a zinc-air battery. The results proved that the carbon alloy catalyst provided sufficient discharge performance and short-term charge-discharge characteristics.

研究分野：材料科学

キーワード：バイオマス 金属空気電池 セルロースナノファイバー 電極触媒

1. 研究開始当初の背景

次世代の蓄電池として期待される金属空気電池の代表的なボトルネックの一つは高性能な正極触媒を実現することである。正極においては、酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction, ORR) により放電を、酸素発生反応 (Oxygen Evolution Reaction, OER) により充電を行うが、その両方の過電圧を低下させる電極触媒が必須である。ORR においては白金炭素 (Pt/C) が、OER においては酸化イリジウム炭素 (IrO₂/C) 等の触媒が通常用いられているが、これらの貴金属・金属酸化物触媒は高価で資源制約がある上、それぞれ ORR 性能・OER 性能のどちらかに特化しており、金属空気二次電池の正極としては使用できないなどの課題があった。

ORR/OER 両性電極触媒の実現には、酸素の酸化還元電位を挟んで ORR 開始電位が高く、OER 開始電位が低い触媒が求められている (図 1)。これまで炭素に窒素 (N) やリン (P) などがドーパされたヘテロ元素ドープ炭素が着目され、中でも鉄を 4 つのピリジン環で錯化した FeN₄ 構造を持つ炭素は高い触媒活性があることが知られている。しかしながら石油化学製品を焼成することで得られるこれらのヘテロ元素ドープ炭素の合成には多大なエネルギーと CO₂ 排出を伴う。そこで、バイオマス資源を炭素源として使用することで、環境負荷なくヘテロ元素ドープ炭素が作製できるのではないかと考えた。

宮城県の特産物であるホヤの非可食部であるホヤ殻は年間 7,000 トン以上もの産業廃棄物となり、その処理が問題となっていた。ホヤは動物で唯一セルロースを産生しホヤ殻には大量のセルロースが含まれている。海洋生物由来のセルロースは木質セルロースよりも結晶性が高く、炭化することで良質の炭素を得ることができる。また、炭に血液をかけて焼成したものは「血炭」と呼ばれ、古くから窒素・FeN₄ に基づく触媒作用があることが知られている。研究代表者の藪は FeN₄ 構造を持つ様々な原料の探索を行っていた過程で、ヘモグロビン中のヘム鉄が同様の構造を持つことに気づき、食肉加工の過程で年間 20,000 トン以上生じる廃棄血液を乾燥させた血粉を利用することに至った。そこで血粉とホヤ由来 CNF を組み合わせれば、燃料電池正極として期待される N・P・FeN₄ ドープ炭素を合成できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、資源制約がなく、産業廃棄物として捨てられているバイオマス資源であるホヤ殻由来 CNF と血粉を混合し、焼成してヘテロ元素ドープ炭素にすることで、高性能で安価な ORR/OER 両性触媒を実現することを目的とした (図 2)。研究期間内に (1) CNF と血粉の混合比

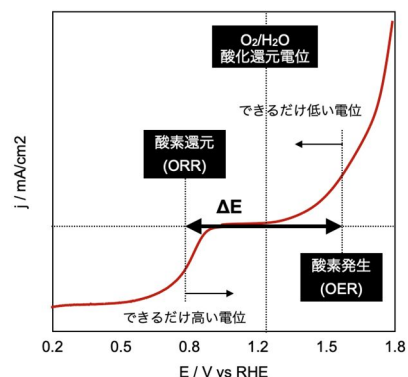


図 1. 理想的な ORR/OER 両性触

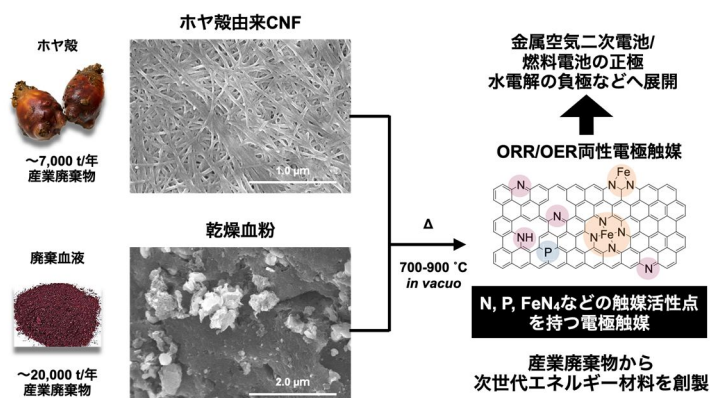


図 2. 本研究の目的：バイオマス資源を用いたヘテロ元素ドープ「ナノ血炭」両性炭素電極触媒の創製

率と得られる炭素の組成制御、(2)組成と ORR/OER 電極触媒としての相関解明、および(3)金属空気二次電池への実装を行うことにより、次世代エネルギー材料の候補である高効率な金属空気二次電池の実現を目指した。

3. 研究の方法

以下の3つの課題を系統的に行うことで、ナノ血炭触媒の合成とその性能評価を行った。

(1) ホヤ殻由来 CNF と血粉の混合比の変化による炭素の組成制御

ホヤ殻由来 CNF と血粉の混合比率を変えて焼成した電極触媒を合成し、その組成がどのように変化するかを明らかとする。血粉からはヘム鉄やタンパク由来して、ORR 活性に有効な FeN₄ 構造や N 構造の導入が期待される。また、リン脂質なども含むため OER 活性に有効な P の導入も期待できる。これらの導入比率を現有のフーリエ変換赤外分光器 (FT-IR)、X 線光電子分光 (XPS) 装置、エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) 等により測定する。炭素の欠陥率などもラマン散乱測定などの手法を用いて見積もる。

(2) 組成と ORR/OER 電極触媒としての相関解明

得られた炭素触媒の ORR/OER 性能を、金属空気電池で使用されるアルカリ電解質下の条件において現有の回転リングディスク電極を用いて測定し、(1)で明らかとした組成と性能の相関を明らかとする。ORR/OER の各過電圧の値、およびその差である ΔE 等のパラメータを抽出し、最適な組成とその性能発現の原理についてサイクリックボルタンメトリー (CV) などの電気化学測定により明らかとする。

(3) 金属空気二次電池への実装

(2)で得られた電極触媒を用いて、実際に亜鉛空気二次電池への実装を行う。現有の充放電評価装置やポテンショスタットを用いて、充放電特性や駆動電圧とその容量、耐久性などを明らかとする。

4. 研究成果

ホヤ殻由来セルロースナノファイバー(CNF)の大量生産に向けて、解砕条件を検討し、キログラムスケールの分散液サンプルを得るプロセス開発を行った。また、ホヤ殻由来 CNF に加え、ワカメの不要部位からの CNF 抽出も試みた。走査型電子顕微鏡観察の結果、CNF 状のものも観察されたが、アルギン酸などの増粘多糖類成分との分離が難しいことが判明した。

ホヤ殻由来 CNF、乾燥血粉、およびビタミン B12 (シアノコバラミン) を混合して焼成し、ナノ血炭触媒を調製した (図 3)。これをバインダーと混合し、溶剤に分散させ、濾紙などに塗布することで紙と一体化した正極材料を開発した。

亜鉛やマグネシウムなどの負極金属と集電体でサンドイッチすることにより、塩水やアルカリ性の水を紙が吸い上げることで発電する「金属空気紙電池」の作製に成功した。本手法はナノ血炭だけでなく、炭素系の触媒材料一般に使用できることから、鉄アザフタロシアニンを炭素に担持した触媒系でも実証を行い、論文として報告した (図 4)。

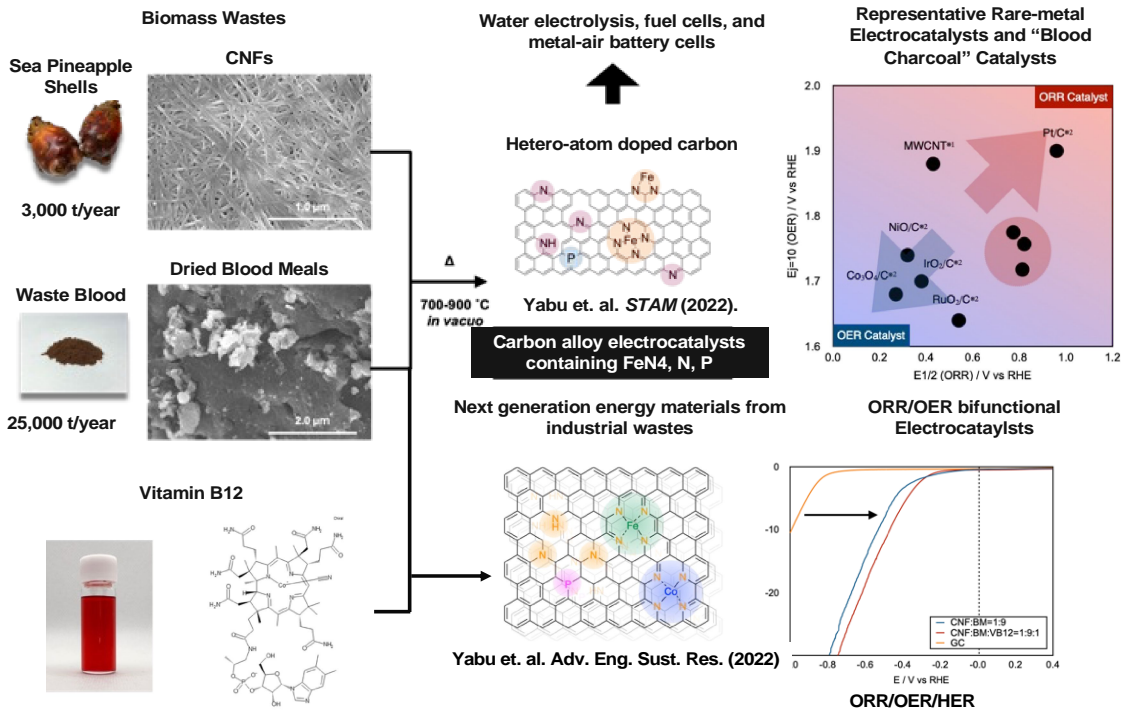
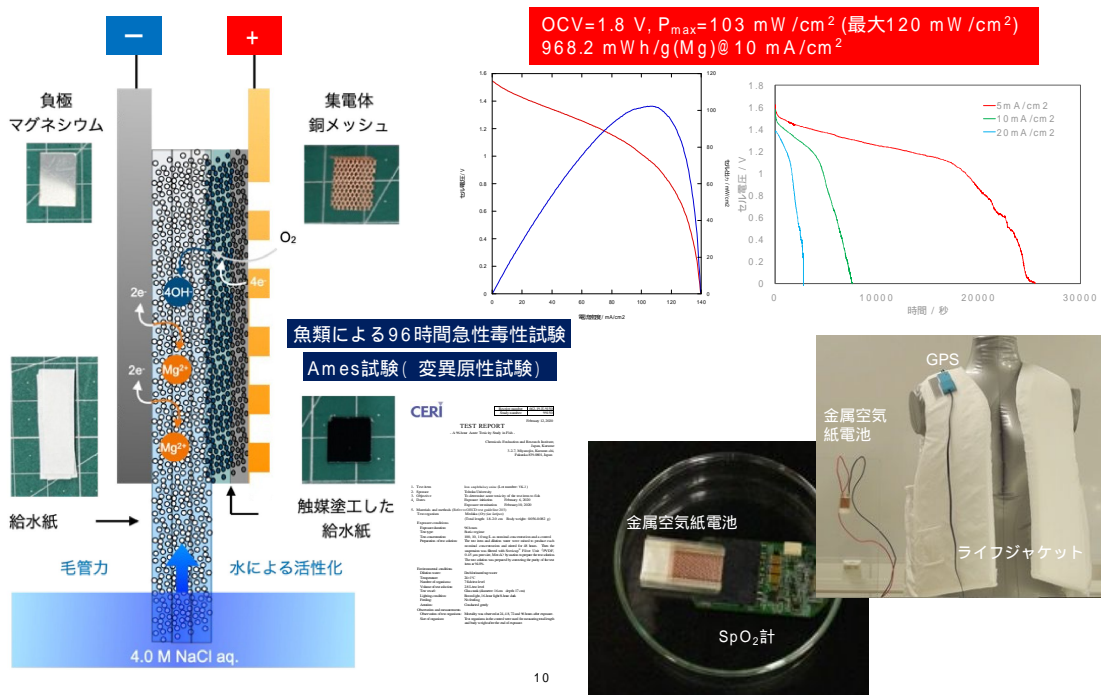


図 3 . ビタミン B12 を加えることで合成したナノ血炭触媒の性能



安全性と高出力・高容量を兼ね備えた金属空気紙電池を実現

図 4 . 金属空気紙電池とその性能および応用展開。

また、3D プリンタで作成したセルを用いて、亜鉛空気電池の正極触媒としての実証実験を行い、カーボンアロイ触媒として十分な放電性能と短期的な充放電特性が得られることを証明した。これはナノ血炭触媒が、酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction, ORR) 触媒としての機能と、酸素発生反応 (Oxygen Evolution Reaction, OER) 触媒としての両方の特性を持つことに起因することを明らかにした。このことは、ホヤ殻由来のバイオマス材料から作製した正極触媒が、金属空気電池の触媒として十分に機能することを示した初めての例である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 8件）

| | |
|--|---------------------------------|
| 1. 著者名 Ishibashi Kosuke, Grewal Manjit Singh, Ito Koju, Shoji Naoki, Matsuo Yasutaka, Yabu Hiroshi | 4. 巻 3 |
| 2. 論文標題 Trifunctional Rare Metal Free Electrocatalysts Prepared Entirely from Biomass | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Advanced Energy and Sustainability Research | 6. 最初と最後の頁 2200107 ~ 2200107 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aesr.202200107 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Grewal Manjit Singh, Kisu Kazuaki, Orimo Shin-ichi, Yabu Hiroshi | 4. 巻 25 |
| 2. 論文標題 Increasing the ionic conductivity and lithium-ion transport of photo-cross-linked polymer with hexagonal arranged porous film hybrids | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 iScience | 6. 最初と最後の頁 104910 ~ 104910 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.isci.2022.104910 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Ishibashi Kosuke, Ito Koju, Yabu Hiroshi | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 Rare-metal-free Zn-air batteries with ultrahigh voltage and high power density achieved by iron azaphthalocyanine unimolecular layer (AZUL) electrocatalysts and acid/alkaline tandem aqueous electrolyte cells | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 APL Energy | 6. 最初と最後の頁 16106 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0131602 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Liu Tengyi, Yabu Hiroshi | 4. 巻 5 |
| 2. 論文標題 Biomass Derived Electrocatalysts: Low Cost, Robust Materials for Sustainable Electrochemical Energy Conversion | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Advanced Energy and Sustainability Research | 6. 最初と最後の頁 2300168 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aesr.202300168 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名 Nishida Akihiro, Katayama Tsukasa, Matsuo Yasutaka | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Atomic layer deposition of Y2O3 films using a novel liquid homoleptic yttrium precursor tris(sec-butylcyclopentadienyl)yttrium [Y(sBuCp)3] and water | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 RSC Advances | 6. 最初と最後の頁 27255 ~ 27261 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ra05217f | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Nishida Akihiro, Katayama Tsukasa, Matsuo Yasutaka | 4. 巻 6 |
| 2. 論文標題 Atomic Layer Deposition of HfO2 Films Using Tetrakis(1-(N,N-dimethylamino)-2-propoxy)hafnium [Hf(dmap)4] for Advanced Gate Dielectrics Applications | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials | 6. 最初と最後の頁 18029 ~ 18035 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.3c03319 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名 Suganami Yoshiki, Oshikiri Tomoya, Mitomo Hideyuki, Sasaki Keiji, Liu Yen-En, Shi Xu, Matsuo Yasutaka, Ijio Kuniharu, Misawa Hiroaki | 4. 巻 18 |
| 2. 論文標題 Spatially Uniform and Quantitative Surface-Enhanced Raman Scattering under Modal Ultrastrong Coupling Beyond Nanostructure Homogeneity Limits | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 ACS Nano | 6. 最初と最後の頁 4993 ~ 5002 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.3c10959 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Ishibashi Kosuke, Ono Shimpei, Kamei Jun, Ito Koju, Yabu Hiroshi | 4. 巻 1 |
| 2. 論文標題 Rare-metal-free high-performance water-activated paper battery: a disposable energy source for wearable sensing devices | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 RSC Applied Interfaces | 6. 最初と最後の頁 435 ~ 442 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D4LF00039K | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 2件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 藪浩 |
| 2. 発表標題 アザフタロシアニン系材料を用いた非白金触媒の開発と高活性化 |
| 3. 学会等名 燃料電池用触媒の非白金、低白金化技術（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 藪浩 |
| 2. 発表標題 生物に学び、生物を超える材料を作る：メタバイオ材料 |
| 3. 学会等名 2022年度繊維学会 第51回繊維学会 夏季セミナー（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroshi Yabu |
| 2. 発表標題 High Performance Electrocatalysts Based on Metal Azaphthalocyanine Derivatives and Biomass Resources |
| 3. 学会等名 SmaSys2022（招待講演）（国際学会） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 藪浩 |
| 2. 発表標題 燃料電池・金属空気電池の高性能化に向けたAZUL触媒の開発 |
| 3. 学会等名 化学工学会エレクトロニクス部会幹事会（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 敷浩 |
| 2. 発表標題 金属アザフトロシアニン顔料のエネルギー材料への展開 |
| 3. 学会等名 第46回顔料物性講座（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 敷浩 |
| 2. 発表標題 廃棄バイオマスを用いた電気化学触媒の合成 |
| 3. 学会等名 変容する社会課題の解決への挑戦 -食料・エネルギー・生態系サービスの未来を見据えて-（招待講演） |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroshi Yabu |
| 2. 発表標題 Biomass Upgrading: Toward Sustainable Electrocatalysts for Energy Conversion |
| 3. 学会等名 IPC2023 Lunch-on Seminar（招待講演）（国際学会） |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 齋藤瞭汰，古谷浩志，大須賀潤一，豊田岐聡，松尾保孝 |
| 2. 発表標題 ナノ加工技術を用いたソフトイオン化支援基板の開発 |
| 3. 学会等名 第71回質量分析総合討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 齋藤瞭汰, 古谷浩志, 大須賀潤一, 豊田岐聡, 松尾保孝 |
| 2. 発表標題 レーザーソフトイオン化を支援するナノピラー構造作製 |
| 3. 学会等名 日本分析化学会 第72年会 |
| 4. 発表年 2023年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|---|
| Research Map https://researchmap.jp/hiroshiyabu YABU Laboratory http://yabulab.wp.xdomain.jp |
|---|

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|--|---|----|
| 研究分担者 | 庄子 真樹 (Shoji Naoki) (70505073) | 宮城大学・研究推進・地域未来共創センター・准教授 (21301) | |
| 研究分担者 | 松尾 保孝 (Matsuo Yasutaka) (90374652) | 北海道大学・電子科学研究所・教授 (10101) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|