

令和元年6月28日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05941

研究課題名(和文) 貴金属フリーな次世代燃料電池用電極触媒の合成と高性能化のための合成指針の確立

研究課題名(英文) Preparation of noble metal-free electrocatalysts for the improvement in cathode electrode performance of alkaline fuel cells

研究代表者

松永 直樹 (Matsunaga, Naoki)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：40405543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：ニッケル-コバルト複合水酸化物のアルカリ水溶液中での還元反応は、水酸化コバルトと水酸化ニッケルの還元反応に起因していることがわかった。湿式法で調製したマンガン酸化物はMn3O4が主な相であり、アルカリ溶媒の濃度を高くすると不明相が現れた。市販のマンガン酸化物の中で、原子価が固定されたMnO、Mn2O3およびMnO2相よりも混合原子価状態のMn3O4相で高い酸素還元活性を示す傾向があった。白金触媒をマンガン酸化物に担持させた電極触媒の触媒活性は、合成手順に依存し、Ptとマンガン酸化物の同時還元で調製したPt/Mn3O4が高い活性を得るのに効果的であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルカリ形燃料電池は、白金使用量の低減の可能性がある。近年、水酸化物イオン伝導性膜の開発が進み、大気中の二酸化炭素の電解質への溶解と発電性能の低下の原因となる電解質中での炭酸塩形成の抑制が解消できるようになってきた。高性能非貴金属触媒の開発が行われているが、白金代替材料を見出すには至っていない。

申請者らは、急速加水分解法による試料調製とアルカリ水溶液中での酸素還元活性の評価を行うことで、塩基性条件下で安定に作動する燃料電池用電極触媒の設計指針の確立を目指す。本研究の成果は、アルカリ形燃料電池用電極触媒の基礎研究となり、エネルギー分野の企業への波及と需要を想定している。

研究成果の概要(英文)：Reduction reaction of nickel-cobalt complex hydroxide in alkaline solution was found to be originated from the reduction reaction of NiOOH to Ni(OH)₂ and CoOOH to Co(OH)₂. Main phase of manganese oxide precursors prepared by hydrolysis was Mn₃O₄ phase, however, when the concentration of alkaline media was high, unknown phase was appeared. Among various state of commercial manganese oxides, Mn₃O₄ showed slightly high activity for oxygen reduction reaction in alkaline solution. The electrocatalytic activity of platinum supported on manganese oxide for oxygen reduction reaction depended on the synthesis route, i.e., simultaneous reduction of Pt and manganese oxide support was effective to obtain fairly high activity.

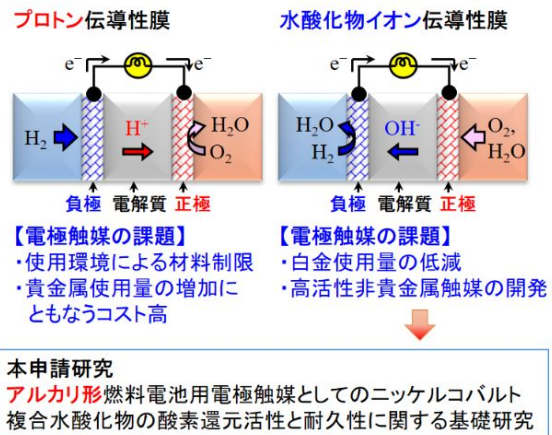
研究分野：無機材料化学

キーワード：電極触媒 アルカリ形燃料電池 酸素還元活性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アルカリ膜形燃料電池は、従来のアルカリ形燃料電池のアルカリ溶液隔膜をアルカリ形イオン交換膜（アニオン交換膜）に代替した燃料電池である。利点は、電解質への二酸化炭素の溶解を抑制し、電解質中での炭酸塩形成による発電特性の低下を防ぐことにある。さらに、塩基性条件下ではカソード電極触媒における酸素還元反応 ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) の過電圧低下が期待される。つまり、白金以外の電極触媒の使用が可能となる。近年、アニオン交換膜の開発により、アルカリ膜形燃料電池の発電特性が報告された。この報告ではカソード電極触媒に白金を使用している。次の課題として、白金触媒量の低減や高性能非貴金属触媒の開発が挙げられる。



R. Subbaraman らは、単結晶白金(111)面上にマンガン、鉄、コバルトおよびニッケルのオキシ水酸化物を担持させた電極触媒を調製し、アルカリ水溶液中での酸素発生反応 ($4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$) の過電圧を報告している。この中で、ニッケルとコバルトのオキシ水酸化物を担持した電極触媒の酸素発生過電圧は375と450 mVであり、白金触媒の酸素発生過電圧(675 mV)よりも低い値を示す。この過電圧の違いは、担持したオキシ水酸化物のアルカリ水溶液中での水酸化物イオンとの親和性に関係しているのではないかと報告している。我々は、この報告から水酸化ニッケル、水酸化コバルトまたはニッケル - コバルト複合水酸化物に酸素還元活性があるのではないかとこの着想に至った。我々は、急速加水分解によって $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える高比表面積な水酸化ニッケル ($Ni(OH)_2$) を調製している。さらに、この調製手法は第2成分の高濃度ドーピングが可能であり、実際に仕込み量 10-20% のスズまたはチタンを水酸化ニッケルにドーピングすることに成功している。これらの知見を基に、高比表面積なニッケル - コバルト複合水酸化物を調製し、塩基性条件下での電気化学特性を調べ、酸素還元反応に対する触媒活性の有無を検証した。また、材料調製と塩基性条件下での電気化学特性を議論することで、アルカリ形燃料電池用電極触媒の酸素還元活性を向上させるための設計指針を構築できるのではと考えた。

2. 研究の目的

アルカリ形燃料電池の開発と普及には、カソード電極の白金量を大幅に低減した電極触媒の開発が必要である。そのためには、酸素還元活性を向上させるための材料設計指針を明らかにしていく必要がある。我々は調製したコバルト - ニッケル複合水酸化物の塩基性条件下での電気化学特性を調べたところ、還元反応に起因する電流を示すことがわかった。ただし、コバルト - ニッケル複合水酸化物の還元電流が酸素還元反応に起因しているのかは明らかではない。本研究では、塩基性条件下でのコバルト - ニッケル複合水酸化物の酸素還元反応に対する触媒活性の有無を検証した。また、マンガン酸化物および鉄、コバルト、ニッケルの水酸化物を調製し、それらを白金板上に塗布した試料の酸素還元活性を調べた。この結果に基づき、マンガン酸化物の調製方法を議論し、白金担持マンガン酸化物の調製と塩基性条件下での電気化学特性を調べた。これらの検討から、アルカリ形燃料電池用電極触媒の酸素還元反応に対する触媒活性を向上させるための材料設計指針の構築を目指した基礎研究を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

種々の割合で混合した塩化コバルトと塩化ニッケルの混合水溶液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、急速加水分解させてることで高比表面積な粉末試料の調製を試みた。得られた粉末試料は、窒素吸脱着法によって比表面積を算出し、XRD 測定によって結晶構造を調べるとともに、0.1 M KOH 水溶液中での電気化学特性を評価した。

塩化マンガン水溶液と塩化鉄水溶液についても同様の急速加水分解を行い、粉末の調製を試みた。調製粉末は白金板上に塗布して 0.1 M KOH 水溶液中で電気化学特性を調べた。測定結果に基づき、マンガン酸化物の調製法を詳細に議論するとともに、還元処理によって白金微粒子を担持させ、白金の酸素還元活性に対する影響を調べた。

4. 研究成果

本研究の申請段階では、電極触媒の候補材料としてニッケル - コバルト複合水酸化物に着目し、粉末調製と塩基性条件下での電気化学測定を行った。図 1 に 0.1 M KOH 水溶液中のニッケル - コバルト複合水酸化物のサイクリックボルタモグラムを示す。水酸化ニッケルの CV 曲線 (図 1a) には、0.26 V (vs Hg/HgO) に還元電流のピークを持つ還元電位を示した。K. Provazi らは、1 M KOH 水溶液中において水酸化ニッケルのオキシ水酸化ニッケルへの還元反応 ($Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$) が 0.05 V (vs Ag/AgCl) であること報告している (J. Power Sources 102 (2001) 224-232)。この値は 0.21 V (vs Hg/HgO) に対応しており、本研究の測定値とかなり近

い値を示している。すなわち、得られた還元電位はオキシ水酸化ニッケルの水酸化ニッケルへの還元反応に起因した還元電位と考えられる。一方、水酸化コバルトの CV 曲線 (図 1e) は、0.61 V (vs Hg/HgO) に酸化電流のピーク値、0.46 V (vs Hg/HgO) に還元電流のピーク値を示した。ニッケル仕込み量 0, 20, 50% の試料では 0.37 V に還元電流のピーク値を示した。この電位はニッケル仕込み量に関係なく、ほぼ一定値を示していることから電極作製に使用した金属ニッケルメッシュの還元反応に起因していると考えられる。P. Elumalai らは、6 M KOH 水溶液中において水酸化コバルトのオキシ水酸化コバルトへの酸化反応が 0.5 V (vs Hg/HgO)、オキシ水酸化コバルトの水酸化コバルトへの還元反応が 0.3 V (vs Hg/HgO) に電流のピーク値を示すことを報告している (J. Power Sources 93 (2001) 201-208)。これらの値も本研究の測定値に近いことから、水酸化コバルトの酸化還元反応 ($\text{CoOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$) を反映した結果であることがわかった。また調製したニッケル - コバルト複合水酸化物の CV 曲線には、ニッケルとコバルトの混合割合に対応して酸化還元反応の電位が変化しており、ニッケル仕込み量が多いと水酸化ニッケルの酸化還元電位、コバルト仕込み量が多いと水酸化コバルトの酸化還元電位に近づくことがわかった。

したがって、図 2 のニッケル - コバルト複合水酸化物の I-V 曲線に見られる還元電流は、図 1 の CV 曲線からアルカリ水溶液中におけるオキシ水酸化ニッケルとオキシ水酸化コバルトの還元反応に起因する電流であり、酸素還元反応に起因した還元電流でないと考えられる。そこで、R. Subbaraman らの報告にあった 4 つの遷移元素のマンガン、鉄、コバルト、ニッケルを選択し、金属塩水溶液の加水分解による粉末調製と白金触媒の担持を試み、得られた試料粉末のアルカリ水溶液中での酸素還元反応に対する触媒活性を調べた。

平成 28 年度に、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルの金属塩水溶液の加水分解による微粒子調製を試みた。その結果、マンガン塩の加水分解によって Mn_3O_4 、鉄、コバルト、ニッケルの金属塩の加水分解によって FeO(OH) 、 Co(OH)_2 、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ が得られることがわかった。調製直後の粉末試料の比表面積は、 Mn_3O_4 が $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 FeO(OH) が $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 Co(OH)_2 が $77 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 β 型 Ni(OH)_2 が $199 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 β 型 Ni(OH)_2 以外はほぼ同程度の比表面積を示すことがわかった。調製粉末をグラッシーカーボン、Ni 板または Pt 板上にそれぞれ塗布して 0.1 M KOH 水溶液中での酸素還元活性を評価した。その結果、いずれの条件でも Mn_3O_4 塗布試料で高い酸素還元活性を示すことがわかった。ただし、 Mn_3O_4 以外の塗布試料の酸素還元活性と拮抗しているため、 Mn_3O_4 塗布試料の酸素還元活性を詳細に評価する必要がある。また加水分解生成物の一部を還元し、調製試料の酸素還元活性を調べた。還元できるか否かは加水分解生成物をエタノール中で溶媒熱処理することで調べた。XRD 測定により、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ は一部が Ni に還元することが確認できた。一方、 Mn_3O_4 、 FeO(OH) および Co(OH)_2 では金属への還元は確認できなかった。金属への還元が確認できた Ni-Ni(OH)₂ 複合体の酸素還元活性を評価したところ、Ni と Ni(OH)₂ 単体の酸素還元活性より低くなることがわかった。

平成 29 年度は、平成 28 年度までの結果を踏まえ、加水分解による Mn_3O_4 調製の再確認と、原料塩や加水分解時の水溶液への酸素供給による調製粉末の結晶構造への影響について調べた。その結果、塩化マンガンを用いた試料調製では主に Mn_3O_4 相を含む前駆体沈澱物が得られるのに対して、酢酸マンガンや硝酸マンガンを用いた試料調製では主に Mn_3O_4 相と MnO_2 相を含む前駆体沈澱物が混在しやすいことがわかった。また加水分解時に酸素を供給することで、 MnO_2 相が得られることを見出した。調製した 2 種類のマンガン酸化物 (MnO_2 , Mn_3O_4) は、同等の比表面積を有することがわかった。

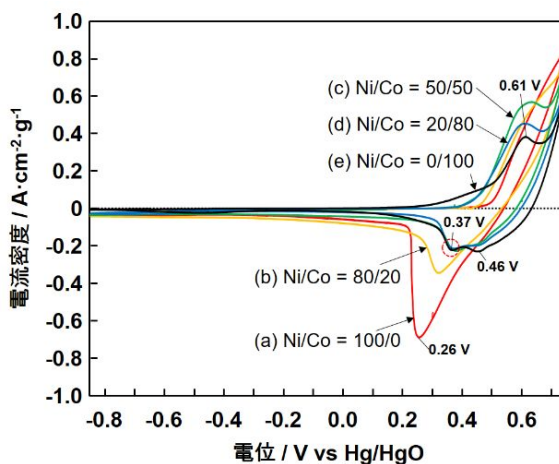


図 1 0.1 M KOH 水溶液中のニッケル - コバルト複合水酸化物のサイクリックボルタモグラム

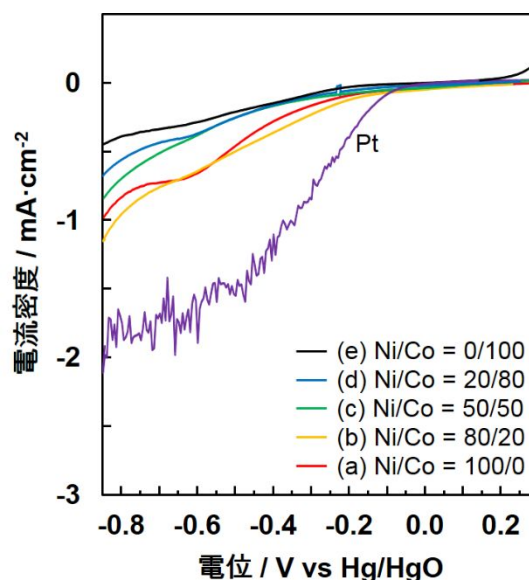


図 2 0.1 M KOH 水溶液中のニッケル - コバルト複合水酸化物と市販白金の I-V 曲線

次に、水素化ホウ素ナトリウムによる塩化白金酸の還元によってマンガン酸化物への白金担持を試みた。その結果、 Mn_3O_4 への白金担持(Entry 1)は達成できたが、 MnO_2 への白金担持は還元処理が強すぎたためか白金だけでなく MnO_2 も Mn_3O_4 に還元してしまうことがわかった(Entry 2)。これら調製履歴の異なる2つの白金担持 Mn_3O_4 の酸素還元活性を 0.1 M KOH 水溶液中で比較したところ、 MnO_2 の還元とともに白金の析出担持した試料の触媒活性は Mn_3O_4 上に白金の析出担持した試料の触媒活性より高いことがわかった(図3)。この結果は、 Mn_3O_4 上の白金の分散状態が異なることに起因していると考えている。

平成 30 年度は、マンガン酸化物前駆体沈澱物の結晶構造を調べるとともに、マンガン酸化物前駆体沈澱物の高比表面積化とアルカリ水溶液中での酸素還元活性について検討し、本研究の総括を行った。沈澱物の結晶構造を調べた結果、本調製法における加水分解時の酸素供給は沈澱物の結晶相には影響せず、主に Mn_3O_4 相を含む前駆体沈澱物(Entry 3)を生成することがわかった。また、この前駆体沈澱物を 800 °C 焼成にすると Mn_2O_3 に相転移することがわかった(Entry 4)。次に、アルカリ濃度を高くし、急速に加水分解することで沈澱物の微粒化とそれに伴う沈澱物の高比表面積化を試みた。沈澱物の XRD パターンからは、加水分解速度を上げても Mn_3O_4 相に帰属されるピークの半値幅は大きくなっておらず、結晶子径は低下していないと考えられる。さらに、 Mn_3O_4 相以外に同定できない不明相に帰属されるピークが確認された。この結果から、加水分解速度を上げると Mn_3O_4 が安定して生成しないことが考えられる。調製した Mn_3O_4 と焼成して得られた Mn_2O_3 とともに市販のマンガン酸化物を用いて 0.1 M KOH 水溶液中での電気化学特性を比べた(図4)。その結果、詳細な理由は判明していないが原子価が固定した MnO 、 Mn_2O_3 および MnO_2 相よりも混合原子価状態の Mn_3O_4 相で高い酸素還元活性を示す傾向があることがわかった。

以上の結果より、検討した遷移金属水酸化物と酸化物の中でマンガン酸化物がアルカリ水溶液中での酸素還元活性を示す傾向があり、さらに触媒活性の向上には混合原子価状態の Mn_3O_4 が好ましいことがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)
該当なし

〔学会発表〕(計 3 件)

松永直樹, 村富己央, 奥山勇治, 酒井 剛, 「白金担持マンガン酸化物の合成と評価」, 第55回化学関連支部合同九州大会, 2018年6月30日, 北九州国際会議場(福岡県, 北九州)

松永直樹, 猪狩裕樹, 進藤 寛, 奥山勇治, 酒井 剛, 「マンガン含有リン酸塩球状粒子の水熱合成とアルカリ水溶液中での電気化学特性」, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018 年 3 月 17 日, 東北大学(宮城県, 仙台)

松永直樹, 進藤 寛, 奥山勇治, 酒井 剛, 「マンガン含有リン酸塩球状粒子の合成と評価」, 第54回化学関連支部合同九州大会, 2017年7月1日, 北九州国際会議場(福岡県, 北九州)

〔図書〕(計 0 件)
該当なし

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

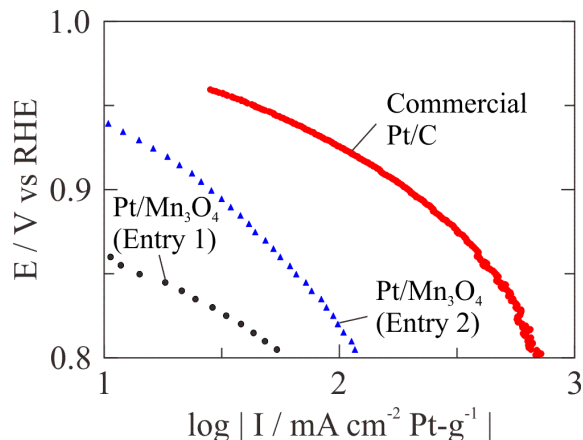


図3 0.1 M KOH 水溶液中の市販白金担持カーボンと調製粉末の酸素還元ターフェルプロット

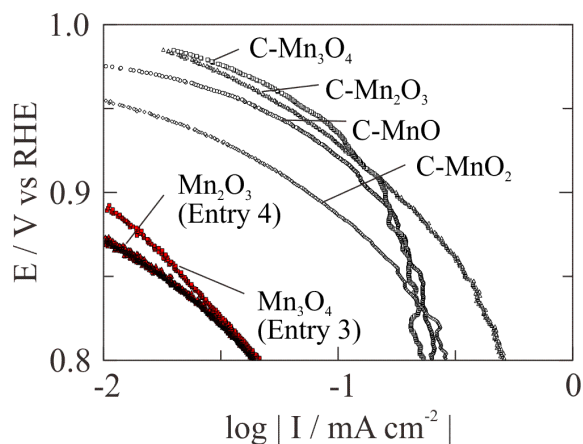


図4 0.1 M KOH 水溶液中の市販マンガン酸化物(C-MnO, C-Mn₂O₃, C-Mn₃O₄, C-MnO₂)と調製試料の酸素還元ターフェルプロット

該当なし

○取得状況(計 0 件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：酒井 剛

ローマ字氏名：SAKAI, Go

所属研究機関名：宮崎大学

部局名：工学部

職名：教授

研究者番号(8桁): 40284567

(2)研究協力者

該当なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。