

平成 30 年 6 月 17 日現在

機関番号：87402

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17899

研究課題名(和文) 脱カーボン高耐久複合酸化物による白金代替電極触媒の創製および機能解析

研究課題名(英文) Development of non platinum group carbon free cathode catalyst with using high-durability composite oxide and its functional analyses

研究代表者

大城 善郎(OHGI, Yoshiro)

熊本県産業技術センター(ものづくり室、材料・地域資源室、食品加工室)・その他部局等・研究主任

研究者番号：00636277

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：風力等の再生可能エネルギーの主力電源化を進める上で、気象条件による発電変動リスク解消には、蓄電池が担う役割は大きい。金属空気電池はリチウムイオン電池の10倍程度の体積エネルギー密度が見込まれるため期待されている。正極の触媒には少資源な白金、担体には導電性は高いが低い耐久性のカーボンが一般に用いられる。しかし、担体のカーボンは発電中に容易に消失してしまう。本研究では、電池の究極的な高耐久化のため、脱カーボン化を掲げ、正極全てを化学的に安定な酸化物とした白金代替正極触媒を開発した。高性能化のため、担体には触媒作用と電子伝導の二機能性を発現させることで、電池全体での高耐久化が見込めた。

研究成果の概要(英文)：To promote renewable energy such as wind power, the storage battery plays a large role in solving power generation fluctuation risk based on weather conditions. Metal air batteries are promising technology because the battery could indicate ca. 10 times of volumetric energy density comparing with lithium ion batteries. A major challenge for cathode development of the battery is to replace both platinum catalyst and carbon support with oxides that indicate high catalytic activity and high stability. The oxide support in this research showed functionality, that is the support assume a new role as both catalyst and electro-conductive material. The battery can show high durability by replacing all of cathode materials with the oxides.

研究分野：電気化学

キーワード：金属空気電池 正極 酸化物触媒 酸化物担体 耐久性

1. 研究開始当初の背景

風力等の再生可能エネルギーの主力電源化を進める上で、気象条件による発電変動リスクの解消には、蓄電池が担う役割は大きい。蓄電池である金属空気電池(MAB)は、リチウムイオン電池の10倍程度の体積エネルギー密度が見込まれるため期待されている。MAB正極の触媒には資源的制約があり高価な白金、担体には導電性は高いが低い耐久性のカーボンが用いられるが、正極の強烈な腐食環境下では、担体カーボンは容易に腐食し、電池全体の性能を著しく落としてしまう。よって、電池の低コスト化・高耐久化のためには、正極の全てを化学的に安定な酸化物とするのが究極的理想である。

2. 研究の目的

MAB正極(触媒/担体)の全てを酸化物とし、主触媒である酸化物触媒を補助するため、担体には二機能性(触媒作用・電子伝導)を発現させる。これらの複合酸化物による脱カーボン正極の創成を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 二機能性を示す繊維状酸化物担体開発

MAB正極では外部から空気を取込むため、正極マクロ構造としてガス拡散用の空間が必要である。そのため、担体の幾何構造は繊維状とした。繊維状の担体を得るため、電気紡糸法(図1)を採用した。

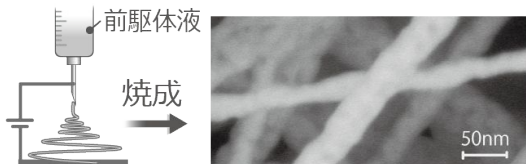


図1 繊維状酸化物の合成法(電気紡糸法)

酸化物担体に二機能性を発現させるには、結晶構造への酸素欠陥の導入が必要不可欠である。そのアプローチとして、A) 異元素添加、B) 繊維直径のナノサイズ化、の2手法を選択した。酸化物の幾何形状をナノサイズ化することで酸素欠陥が導入される(T. Mitsuhashi, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1974)ことを利用する。担体のナノサイズ化にあたり、担体の繊維平均直径の目標は10nmに定めた。この実現のため、繊維状担体の合成装置は市販品ではなく、研究期間中に独自に製作した。担体材料はニオブ添加チタニア(Nb添加TiO₂)とし、前述のA) B)により二機能性を発現する担体の性能向上に取り組んだ。

酸化物触媒の活性点の詳細は不明であるが、今までに蓄積した研究成果から、意図的に結晶構造内に導入した酸素欠陥や導入したことで歪んだ構造が関係していると推定している。合成した材料の構造を精密に解析するため、表面形態は走査型電子顕微鏡、繊維状担体の繊維径は小角X線散乱法、結晶構造は高輝度放射光による粉末X線回折を用いて解析を行った。

(2) 正極の電極反応解析

MAB発電時の正極では、図2に示す酸素還元反応(ORR)が起こる。ORRには酸素から直接OH⁻までいく4電子反応と中間生成物を経由する2電子反応がある。正極触媒として2電子反応より4電子反応の比率が多いほど性能が高い。触媒の性能を精密に評価するため、回転リング・ディスク電極による対流ポルタンメトリー法を用いれば、試験電極近傍の環境を任意に制御できる。また、同一実験で得られたリングとディスクの測定電流をDamjanovic-Hsuehモデル(A. Damjanovic, et al., *J. Chem. Phys.*, 1966およびK. L. Hsueh, et al., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1983)を適用した解析を実施すれば、全ORRの中で占める4電子・2電子反応の比率を推定することができる。本研究で開発した正極では、触媒・担体ともに触媒作用を示すため、前述手法により個別に触媒性能の評価を行った。

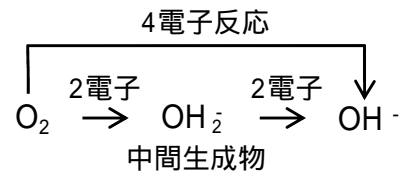


図2 アルカリ電解質中での酸素還元反応(Damjanovic-Hsuehモデル)

4. 研究成果

(1) 二機能性を示す繊維状酸化物担体開発酸化物繊維の表面形態:

電気紡糸法による酸化物繊維の合成には、事前に調製したNb未添加またはNb添加アルコキシド前駆体液をシリンジに充填し、シリンジとグラウンド板間に高電圧を印加して繊維を合成し、その後本焼成して得た。2種試料の違いは、Nb添加の有無だけである。

図3には、得られた酸化物繊維の走査型電子顕微鏡像を示す。図3より、Nb添加に関わらず、数nm程度の粒子が附着して巨視的には繊維の形態をなしているようである。繊維直径は概ね揃っていた。

他方、Nb添加TiO₂(図3(b))では、TiO₂(図3(a))に比べ、Nb添加以外の合成条件は同一としたが、粒の形態を殆ど残したものが散見された。表面の凹凸はあるものの、繊維直径が10nm程度の細かい繊維も見受けられたが、そのばらつきは大きいようである。

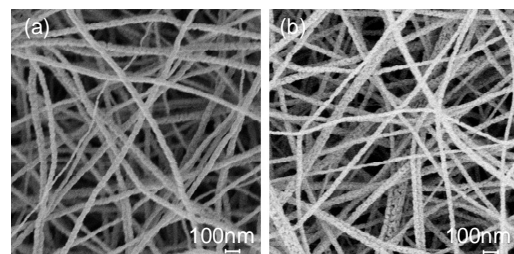


図3 TiO₂(a)およびNb添加TiO₂(b)の走査型電子顕微鏡像

酸化物繊維の繊維径：

酸化物繊維の平均直径や分布を定量評価するため小角 X 線散乱測定を実施した。本測定により、試料の周期的な構造の他に、散乱体の大きさ、形状等を求めることができる。

図 4 には、作製した酸化物繊維の小角 X 線散乱プロファイルを示す。図 4 より、 2θ が 2° 以下の範囲でのプロファイルに僅かな違いがあった。この 2θ 範囲には対象試料のサイズに起因する情報が埋もれている。プロファイルの僅かな違いを埋もれた情報から引き出すため、Rigaku 社製解析ソフト NANO-solver を用い、 TiO_2 (Anatase) 円柱を仮定して繊維径分布および平均直径を算出したのが図 5 である。図 5 の横軸は対数軸とした。

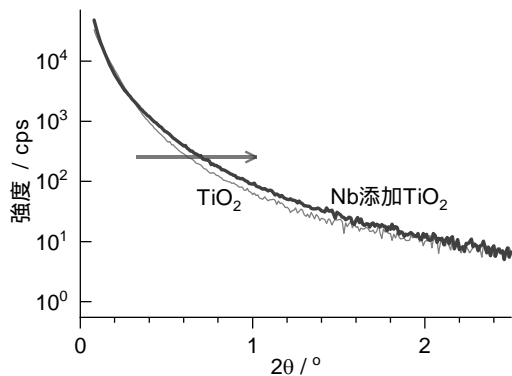


図 4 酸化物繊維の小角 X 線散乱プロファイル

図 5 より、Nb 未添加の TiO_2 の繊維径分布は、分布中央値付近に頻度が集中しており、繊維直径のばらつきが小さいといえる。一方、Nb 添加 TiO_2 では、分布は左に裾を引いており、ばらつきは大きいようである。繊維径のばらつきは大きいものの、Nb 添加により、数 nm 程度の繊維も作製できている。繊維の平均直径としては、 TiO_2 で 16.3 nm、Nb 添加 TiO_2 で 10.5 nm であり、目標として定めた繊維直径を達成したと自己評価する。

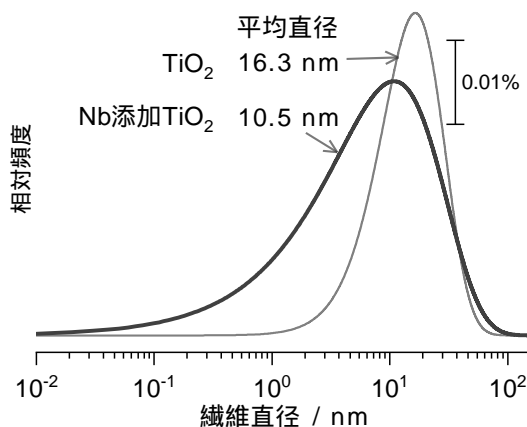


図 5 小角 X 線散乱解析による酸化物繊維の繊維径分布および繊維平均直径

酸化物繊維の結晶構造：

結晶構造は、材料の物理・化学的特性と関連性が強く、僅かな結晶構造の違いでも大きく特性が変化しうる。そのため、開発した材料の結晶構造を精密に決定し、後述の触媒性能と比較することで触媒として高性能化した要因がクリアになる。

図 6 上段には、酸化物繊維の放射光による粉末 X 線回折プロファイルを示す。下段には、Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) から参照した関連する構造のプロファイルを示す。本測定は、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターのビームライン BL07 に設置された大型デバイ・シェラー光学系を用い、測定試料はガラスキャピラリーに封入し、X 線波長 0.69825 \AA で行った (課題番号：1712132T)。

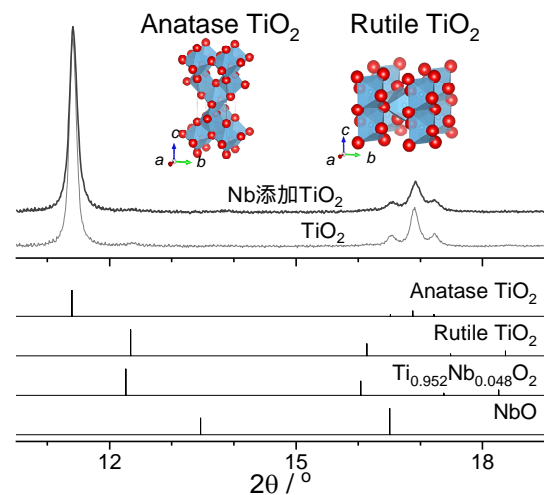


図 6 高輝度放射光による酸化物繊維の粉末 X 線回折プロファイル

合成した酸化物繊維の主相は、2 試料ともに TiO_2 (Anatase) であり、Anatase が 9 割以上を占めていることが精密構造解析により明らかになった。また、主相である TiO_2 (Anatase) の O サイト占有率が Nb 未添加より Nb 添加 TiO_2 の方が顕著に下がっていることを確認した。併せて、Nb 添加により TiO_2 (Anatase) の c 軸の方向に構造が歪んでいた。これらのことは、Nb 添加により、酸素欠陥が増加したことを示唆している。

粉末 X 線回折プロファイルには、Anatase 帰属の回折ピーク以外にも、 12° および 16° 付近に、不明瞭ながらも TiO_2 (Rutile) のような回折ピークが確認された。ICSD によれば、 TiO_2 の Ti サイトへの Nb 置換した構造の回折プロファイルは、Anatase ではなく、Rutile と類似している (図 6 下段)。酸化物がナノサイズであることも相まって、前述の不明瞭ピークが TiO_2 (Rutile) または $\text{Ti}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_2$ (Rutile) のどちらであるかは粉末 X 線回折だけでは区別がつかない。他方、放射光測定では、キャピラリーのプロファイルに隠れていたが、実験室での同測定では Nb 低次酸化物である

NbO 帰属の微小な回折ピークがみついている。過剰に添加した Nb 由来の回折ピークは NbO しか見つかっていないため、Nb の一部は rutile の Ti サイトに、残りは TiO₂ 構造の外で非晶質 Nb 酸化物として存在していると推定する。

以上より、酸化物繊維はナノサイズかつ Nb 添加により、酸素欠陥量が増加することが明らかになった。酸化物繊維は、秩序だった結晶だけではなく、非晶質相が混在し、系全体として複雑な構造が想定された。

(2) 正極の電極反応解析

図 2 に示したとおり、ORR には直接 OH⁻ までいく 4 電子反応と中間生成物を經由する 2 電子反応がある。4 電子反応の比率が高いほど触媒として性能が高い。Damjanovic-Hsueh モデルを適用して ORR に関する電極反応解析を行った。

本実験は、PINE Instruments 社の回転リング・ディスク電極（ディスク：グラッシーカーボン（GC）、リング：白金）を用いて実施した。酸素または窒素で十分に脱気した 0.1 mol/dm³ 水酸化カリウム水溶液中で、同一の試験電極に関して、回転数を 400、900、1200、1600、2500rpm と変えて、各回転数での触媒活性を評価した。

4 電子反応の反応速度定数を k_1 、2 電子反応の反応速度定数を k_2 とし、その比 k_1/k_2 を縦軸に、横軸に電極電位をとったのが図 7 および図 8 である。図 7 は、主触媒とした ZrO₂、図 8 は二機能性酸化物繊維の触媒性能を示している。

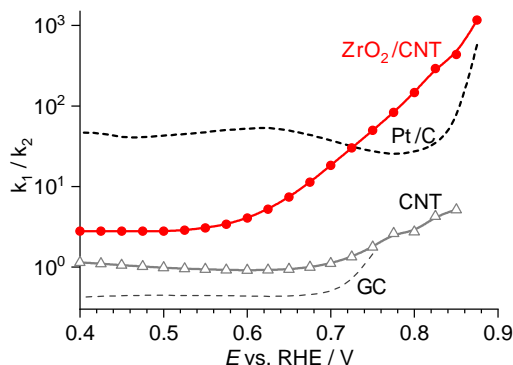


図 7 主触媒である ZrO₂ の電極電位と 4 電子/2 電子反応比 k_1/k_2 との相関

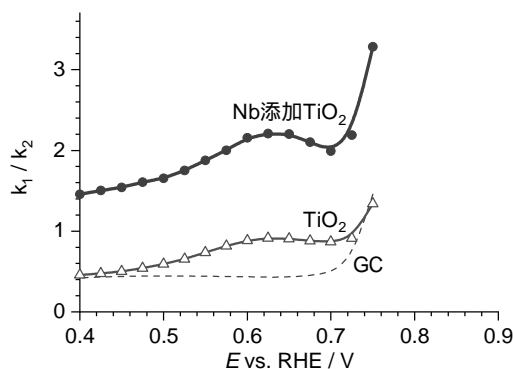


図 8 担体である二機能性酸化物繊維の電極電位と 4 電子/2 電子反応比 k_1/k_2 との相関

図 7 に示した主触媒 ZrO₂ の担体はカーボンナノチューブ（CNT）とした。ZrO₂/CNT で ZrO₂ を酸処理除去した担体 CNT のみ、ディスク電極の素地である GC、実触媒である Pt/C も図 7 中に併せて表示した。

主触媒である ZrO₂/CNT に関して、反応速度定数の絶対値として、ZrO₂/CNT は Pt/C に未だ及んでいないが、ZrO₂/CNT は ORR が理論上開始する電位である 1.23 V に近いほど 4 電子還元の高比率が高く、 k_1/k_2 値は Pt/C よりも高いという特徴を示した。ZrO₂ を除去した CNT や電極素地である GC は、アルカリ電解質中では、触媒作用を発現するものの、 k_1/k_2 値が 1 近傍であることから、4 電子反応より、2 電子反応の比率が高い。つまり、CNT や GC は触媒性能が低いことを意味する。よって、ZrO₂/CNT が示した触媒性能はカーボンの影響を受けているものの、4 電子反応を担っているのは、ZrO₂ であることがわかった。

繊維状担体に関して、図 8 より、TiO₂ の k_1/k_2 値はほぼ全電位範囲 1 を下回っているため、TiO₂ は 2 電子反応が支配的である。一方で、Nb 添加 TiO₂ の k_1/k_2 値は 1 を超えており、ZrO₂ 同様に、高電位ほど 4 電子反応の割合が高いことから、Nb 添加により 4 電子反応への触媒作用が発言したと推測する。

本研究では、究極的な金属空気電池の高耐久化のため、研究理念として“正極全体での脱カーボン化”を掲げ、正極全てを化学的に安定な酸化物として開発してきた。開発過程では、酸化物繊維直径の目標を 10 nm に定め、それを叶えるべく電気紡糸法による合成装置を独自に製造し、先行研究よりも 1 桁細いナノサイズ繊維状担体の合成を可能にした。Nb 添加したことで繊維状担体より細くなり、結果として担体中に酸素欠陥を形成させた。これにより二機能性（触媒作用/電子伝導）の発現を確認した。開発した繊維状酸化物の担体としての二機能性は未だ十分とは言えないが、今後更に知見を積み上げれば、電池全体での高耐久化を実現しうる。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 1 件)

大城善郎, 石原顕光, 永岡昭二, 太田健一郎, “金属空気電池用 4 族酸化物系カソード触媒の高活性化” 第 56 回電池討論会, 2015 年 11 月 11 日, 愛知県名古屋市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大城善郎 (OHGI, Yoshiro)

熊本県産業技術センター・材料・地域資源室・研究主任

研究者番号: 00636277