

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：84431

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14020

研究課題名（和文）金属空気二次電池用金属酸化物触媒の高活性化および利用率向上

研究課題名（英文）Improvement of catalytic activity and utilization of metal oxide for metal-air batteries

研究代表者

西村 崇 (Nishimura, Takashi)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員

研究者番号：20372138

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、電解法（電気化学的手法）を応用することで、LaMn系およびLaCo系金属酸化物の析出および組成制御を行い、更に導電助剤であるカーボン粉を触媒形成時に同時に固定させることで、高性能金属空気二次電池用正極触媒層の創製に成功した。本手法で得られた触媒層は、触媒粉末とカーボン粉を混練して固定する従来手法で作製した触媒層に比べ、反応抵抗が低く、充放電反応である酸素還元反応および酸素発生反応において高活性であることも明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で用いた電解技術（電気化学的手法）は、従来の触媒層作製方法と比べ、安価でかつ容易な手法であり、更に本手法を用いて作製した触媒層は高活性を示す。つまり、本研究成果を発展させることにより、金属空気二次電池の正極の高性能化や製造コストの削減が可能となり、金属空気二次電池の実用化に大きく貢献できる。また、電解技術（電気化学的手法）は、一般的にはめっき技術として発展してきたが、めっき技術は成膜を目的としており、触媒層を作製する観点での研究はあまり行われなかった。本技術を完成させることは電解技術の新たな分野の開拓としても重要である。

研究成果の概要（英文）：In this study, we succeeded in creating a high-performance positive electrode catalyst layer for metal-air batteries by applying an electrolysis technique (electrochemical method) to deposit and control the composition of LaMn- and LaCo-based metal oxides, and by simultaneously fixing carbon powder as a conductive assistant during catalyst formation. we also found that the catalyst layer obtained by this method has lower reaction resistance and is more active in oxygen reduction and oxygen evolution reactions during charging and discharging, than the catalyst layer prepared by the conventional method, in which catalyst powder and carbon powder are mixed and fixed.

研究分野：電気化学

キーワード：電解 触媒 金属空気二次電池 正極

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、電気自動車や電子機器の発展に伴い、高性能電池の開発が急務とされている。そこで、理論的に大容量化が可能な金属空気二次電池が注目されている。金属空気二次電池は、正極活物質として空気中の酸素を用いるため容量は負極のみで決まり、高エネルギー密度を達成可能である。また、負極にリチウム、亜鉛、またはアルミニウムなどを用いるため安価で、かつ開放構造となるため安全で、理想的な電池を実現できる。しかし、金属空気二次電池の実用化には多くの課題がある。その最も大きなものの一つとして、高性能正極触媒が開発されていないことが挙げられる。この金属空気二次電池用正極触媒として、現在、金属酸化物系触媒が多く研究されているが、充放電反応の活性が低い、触媒層の反応抵抗が高い、数十回程度の充放電サイクルで劣化するなどの課題がある。そのため、正極触媒の早急な開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、電解法を応用することで、高性能金属空気二次電池用正極触媒を創製する。特に、触媒としては、アルカリ水溶液中で酸素発生および酸素還元の高活性が高いことで知られる La 系金属酸化物に着目した。電解法では、析出電位などの条件により析出物の組成を変化させることができるため、その性質を利用し、LaMn 系および LaCo 系金属酸化物 [ここでは、LaMn、LaSr(or Ca)Mn、LaCo、LaSr(or Ca)Co 酸化物] の組成制御を行う。更に、金属酸化物触媒の析出時に、導電助剤のカーボン粉も同時に固定させることで、反応抵抗が低い触媒層の実現を目指す。

3. 研究の方法

本方法では、電解により多孔体電極(カーボンペーパー TGP-H-030、東レ製)表面の pH をコントロールすることで、金属酸化物を析出させた。溶液として、LaMn 系金属酸化物を作製する場合には硝酸ランタンと硝酸マンガン混合水溶液を、LaCo 系金属酸化物を作製する場合には硝酸ランタンと硝酸コバルトの混合水溶液を用いた。また、更にこれらの金属酸化物に Sr を少量導入する場合は硝酸ストロンチウムを、Ca を少量導入する場合は硝酸カルシウムを各溶液に加えた。

金属酸化物触媒の作製に用いたセルを図 1 に示す。電解液中に分散したカーボン粉の粒子それぞれに通電し、酸化物を析出させることは困難である。そのため、本研究では、カーボンペーパーを陰極兼フィルターとし、吸引ろ過器を利用して、カーボン粉(人造黒鉛 SGP-10、SEC カーボン製)を分散させた電解液を通過後、陰極表面にカーボン粉を接触させ、酸化物と共に固定した。また、析出時の陰極電位は -2.3 V (vs. Ag/AgCl)とし、 1000 mC の電気量を通电して試料(面積 3.14 cm^2)を作製した(この作業を1回の析出とする)。なお、作製した試料は、それぞれ特性評価の前に、 800°C の不活性雰囲気中で4時間焼成後、PTFE 分散液(ポリフロン PTFE D-210C、フジキン製)を用いて撥水処理を行った。

触媒の充放電特性は、ハーフセルを用いて行った。溶液には 4 M 水酸化カリウム水溶液(室温、空気飽和)を用い、参照極には Hg/HgO を、対極にはカーボンペーパーを用いた。なお、充放電は、 5 mA/cm^2 で行い、放電時の電位で評価した。また、目標値は、初期特性(初期電位)が 0.3 V 以上、100回充放電を繰り返した後の電位が 0.35 V 以上とした。

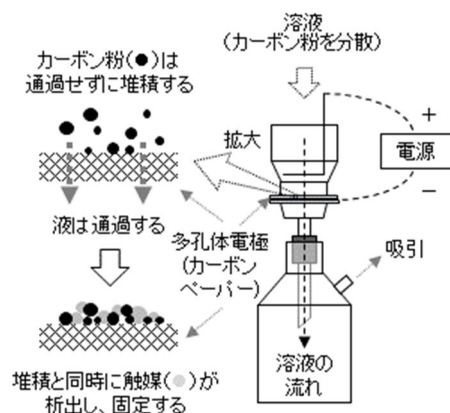


図1 電解セルの模式図

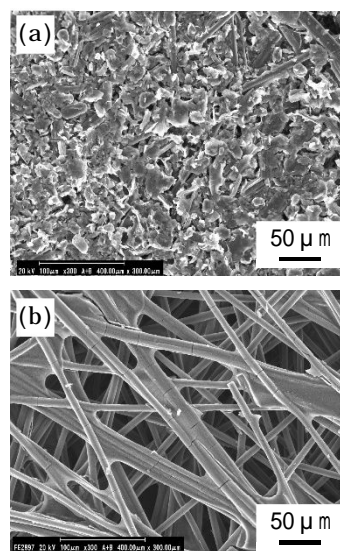


図2 作製した触媒層表面のSEM写真
(a)カーボン粉有、(b)カーボン粉無

4. 研究成果

(1) 研究結果

図 2(a)に、本方法で作製した触媒層の表面の SEM 写真を示す。比較として、カーボン粉を添加せず酸化物のみを析出させた場合の SEM 写真を図 2(b)に示す。カーボン粉を添加しない場合、カーボンペーパー上に酸化物が膜状に析出するのみであるが、図 2(a)のとおり本方法を用いることでカーボン粉を同時に析出させることに成功した。更に、析出した酸化物の組成金属原子数比を La : Sr(or Ca) : Mn(or Co) = x : y : z とすると、溶液中の硝酸塩の濃度を変化させることにより $0 < (x+y)/z < 1$ 、 $0 < y/(x+y) < 30$ の範囲で酸化物の組成を制御することが可能となった。表 1 に作製条件の一例を示す。

従来の触媒層は、焼成により作製した粉末触媒とカーボン粉を混練して固めて作製する。そのため、従来法で作製した触媒層は、触媒粒子同士および触媒粒子とカーボン粉の接触抵抗が大きくなる [図 3(a)] 一方、本方法を適用すると、電流が流れる部分のみで触媒の析出が起るため、触媒上およびカーボン粉上で連続的に触媒が形成され、粒子間の接触抵抗が低くなると考えられる [図 3(b)] その結果、触媒表面での反応が起こりやすくなる（反応抵抗が低くなる）と考えられる。

本技術の効果を確認するために、以下の実験を行った。本方法で作製した試料を 2 つ準備し、一方は、そのまま試験に供し、もう一方は、析出物を掻き落として砕き、再度カーボンペーパー上に固定（従来の作製法を模擬した方法による）して試験に供した。これらの試料を用いて電気化学インピーダンス測定を行った。その結果をナイキスト線図にて図 4 に示す。電位は酸素還元反応が起こる電位（-0.1 V vs. Hg/HgO）に設定した。本方法で作製した試料(a)は、粉体を固めて作製した試料(b)に比べてプロットの円弧が小さく、酸素還元反応に対する抵抗が低いことが明らかになった。両試料は、金属酸化物の組成やカーボン粉との比

表 1 金属酸化物作製条件（例）

酸化物	溶液中の濃度 (mol/L)			
	Mn(NO ₃) ₂	La(NO ₃) ₃	Sr(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂
a La _{0.81} Mn	0.05	0.032		
b La _{0.70} Sr _{0.07} Mn	0.05	0.025	0.6	
c La _{0.75} Ca _{0.07} Mn	0.05	0.030		0.8
d Mn	0.05			
酸化物	Mn(NO ₃) ₂	La(NO ₃) ₃	Sr(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂
e La _{0.85} Co	0.06	0.067		
f La _{0.76} Sr _{0.05} Co	0.06	0.060	0.5	
g La _{0.81} Ca _{0.03} Co	0.06	0.060		0.4
h Co	0.06			

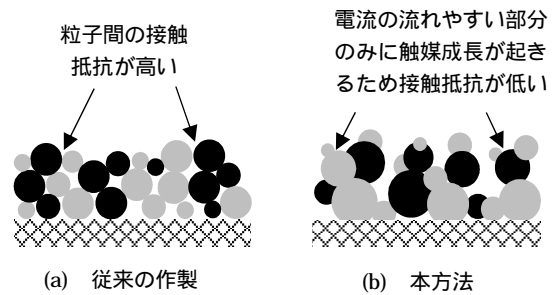


図 3 それぞれの方法で作製した触媒層の模式図

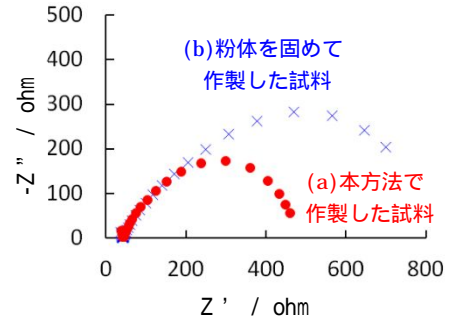


図 4 電気化学インピーダンス測定
設定電位：-0.1 (V vs.Hg/Hgo)

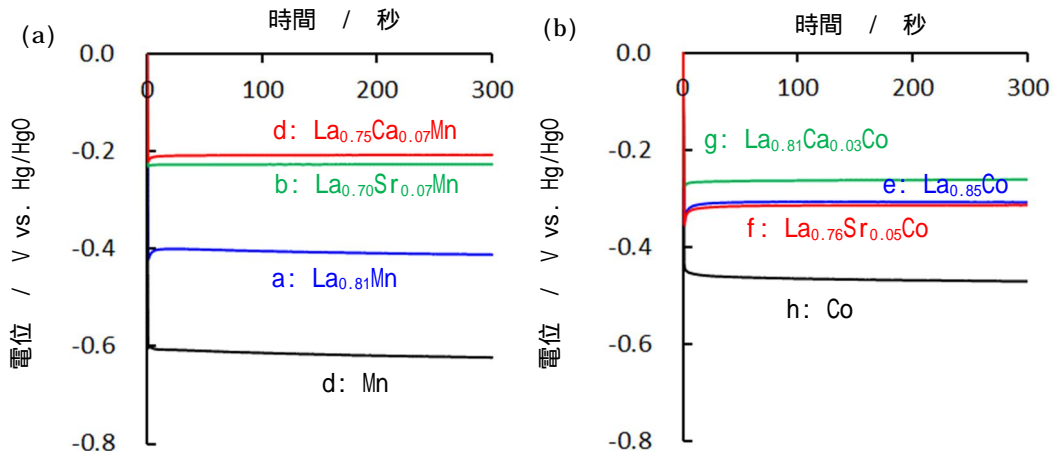


図 5 放電特性 放電電流 5 mA/cm²

率は同一であり、また見かけの表面積も同一にして測定したため、この酸素還元反応に対する反応抵抗の差は、粒子間の接触抵抗の差に起因すると考えられる。つまり、本方法を用いることにより酸素還元反応が起こりやすくなっていると言える。

表 1 に示した条件で作製した試料（1 回の析出で作製）について、放電特性を調べた。図 5(a) に LaMn 系（表 1 の a~d で作製したもの）(b) に LaCo 系（表 1 の e~h で作製したもの）の放電特性を示す。マンガンやコバルトのみからなる触媒（黒線）に比べ、ランタンを添加すると放電特性が大きく向上した（青線）。更にランタンの一部をストロンチウムやカルシウムに置き換えると放電特性がより向上した（赤、緑線）。これにより、目標値の一つであった初期放電特性-0.3 V 以上を達成できた（図 5 では b、d、g が達成）。

次に、充放電を繰り返した時の特性を調べた。ここでは、3 回の析出（1 回の析出を 3 回繰り返す）にて試料を作製した。LaMn 系の結果の例（ $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.07}\text{Mn}$ ）を図 6(a) に、LaCo 系の例（ $\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}$ ）を図 6 (b) に示す。 $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.07}\text{Mn}$ においては、初期放電特性（黒線）は $\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}$ より優れているが、回数を重ねるごとに放電電位が低下し活性が低下することがわかる。一方、 $\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}$ の放電電位については初期にわずかに低下するが、途中からはほぼ変化が無い。充放電を繰り返した後、両者の試料を確認すると、 $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.07}\text{Mn}$ では触媒が溶解していたが、 $\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}$ では溶解がほとんど確認されなかった。つまり、 $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.07}\text{Mn}$ は初期特性が優れるが充電活性が低く、更に劣化（溶解）しやすいため、耐久性には乏しい。一方、 $\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}$ は初期放電特性は $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.07}\text{Mn}$ に比べるとやや劣るが、充電活性が高く、耐久性にも優れていることが明らかになった。

LaMn 系および LaCo 系いずれの場合も、ランタンの一部をストロンチウムやカルシウムに置き換えると放電特性および耐久性が向上した。その結果、目標値である 100 回充放電を繰り返した後の放電電位が-0.35 V 以上を達成することができた。更に、充電特性に関して確認すると、ストロンチウムを添加していない $\text{La}_{0.81}\text{Mn}$ および $\text{La}_{0.85}\text{Co}$ では、10 サイクル目の充電電位はそれぞれ 0.859 V と 0.843 V で、 $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.07}\text{Mn}$ と $\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}$ [図 6(a)、(b) の黒点線の値] では 0.875 V と 0.732 V であった。これらを比較すると、ストロンチウムを添加することで Co 系では活性が向上するが、Mn 系ではやや低下した。しかし、60 サイクル目の充電電位を比較すると、 $\text{La}_{0.81}\text{Mn}$ および $\text{La}_{0.85}\text{Co}$ では、1.11 V と 0.913 V で $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.07}\text{Mn}$ と $\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}$ [図 6(a)、(b) の青点線] では 1.049 V と 0.753 V となり、Mn 系においても活性が高くなった。つまり、ストロンチウムを加えると充放電を繰り返した場合の充電電位の低下が抑制され、耐久性が向上することも明らかになった。

しかし、ストロンチウムやカルシウムの割合と特性に相関が見られないなど、特性向上の詳細なメカニズムはまだ明らかではない。今後、詳細な分析やカーボン粉と酸化物の割合などに係る検討を鋭意、継続する必要がある。

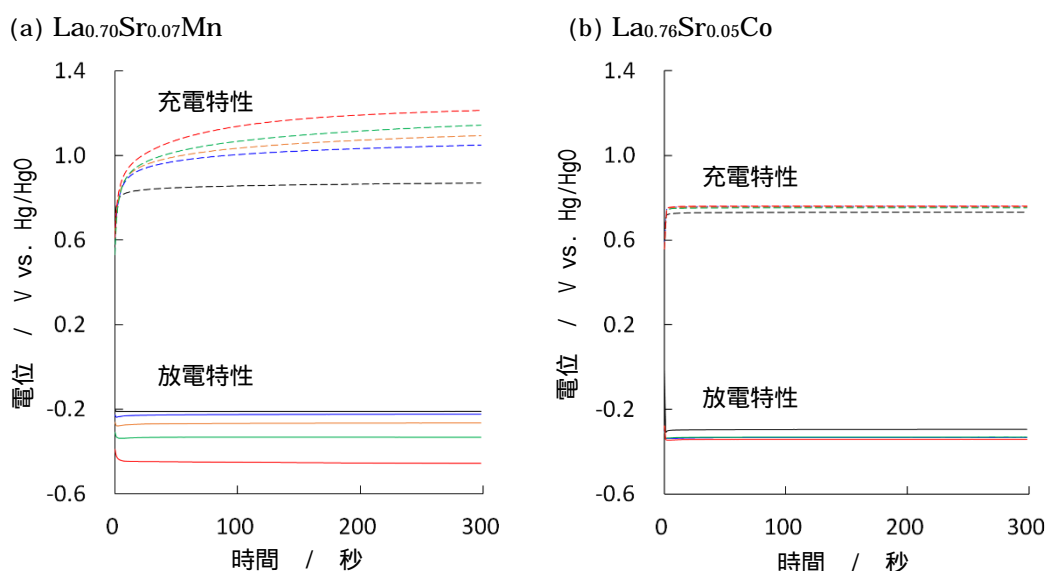


図 6 サイクルごと（10、60、70、80、90 サイクル目）の充放電特性

実線は放電特性で点線は充電特性を示す。

10 サイクル目 [-----]、60 サイクル目 [-----]、70 サイクル目 [-----]、
80 サイクル目 [-----]、90 サイクル目 [-----]

(2) 今後の展開

本研究では、La 系金属酸化物の析出と組成制御およびカーボン粉の同時析出を行った。しかし、触媒層内部の微細構造の詳細な検討は未解決である。そのため、次の段階では、カーボン粉種や触媒の析出量をコントロールすることで、触媒層内部の空隙や触媒とカーボンの比率を制御し、更なる触媒の活性効率向上を目指す。

本研究で得られた結果から、電極構造の制御についてさまざまに展開できる。本方法では、電解電位等の析出条件をコントロールすることで、触媒の組成を制御できる。そのため、例えば 2 層構造の触媒を作製し、一方で充電を、他方で放電を担うハイブリッド型の触媒層の作製も可能である。この構造では、放電用触媒層をガス拡散層側に配置することで、両側より酸素の供給が可能となり、効率の良い放電が実現できる。

また、電解技術は、これまで成膜方法として研究されてきたが、粒子または多孔質状の触媒作製に適用された報告は見当たらない。つまり、本研究で構築した方法は、電解技術の新たな幕開けを示し、更なる研究の進展により電解技術の重要な学術的かつ産業的課題となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西村 崇、斉藤 誠、中出卓男
2. 発表標題 電解技術を金属空気二次電池用電池電極の作製に応用
3. 学会等名 大阪産業技術研究所テクニカルレポート
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村 崇、斉藤 誠、中出卓男
2. 発表標題 電解法による金属空気二次電池用金属酸化物触媒の作製
3. 学会等名 表面技術協会第142回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村 崇、斉藤 誠、中出卓男
2. 発表標題 電解法による金属空気二次電池用触媒の創製
3. 学会等名 産業技術支援フェア in KANSAI 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村 崇、斉藤 誠、中出卓男
2. 発表標題 電解法を用いた金属空気二次電池用LaMn系酸化物触媒の作製
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西村 崇
2. 発表標題 電解法による金属空気二次電池用金属酸化物触媒の作製
3. 学会等名 第132回KYMFE例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西村 崇、斉藤 誠、中出卓男
2. 発表標題 電解法によるLaMn系金属酸化物触媒の作製とその触媒特性
3. 学会等名 表面技術協会第141回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村 崇、斉藤 誠、中出卓男
2. 発表標題 電解法を用いた金属空気二次電池用LaMnSrおよびLaMnCa酸化物触媒の作製
3. 学会等名 電気化学会 第87回大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------