

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：82670

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15223

研究課題名（和文）高性能な空気電池用空気極のための酸化物/ナノカーボン触媒のトップダウン製法の確立

研究課題名（英文）Development of a top-down preparation of oxide/nanocarbon catalysts for high performance air electrodes in metal-air batteries

研究代表者

立花 直樹 (Tachibana, Naoki)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・技術支援本部多摩テクノプラザ複合素材技術グループ・副主任研究員

研究者番号：60633526

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：理論エネルギー密度が大きな空気電池は次世代の電源として注目されているが、空気極の過電圧が大きい。本研究では白金代替触媒として酸化物/窒素ドーブカーボンを検討した。まず、高窒素濃度をもつドーブカーボンを合成した。熱処理法ではカーボンの酸素官能基量、メカノケミカル法ではボールミル処理時間で窒素量を制御できることを明らかにした。次に、酸化物に低エネルギービーズミル処理を施し、結晶に大きなダメージを与えることなく酸化物を分散することができた。窒素ドーブカーボン上に酸化マンガンを微分散担持したコンポジット触媒を用いたマグネシウム空気電池は極めて大きな最高出力（170 mW/cm²）を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒素ドーブカーボンを用いた実用触媒の開発には大量スケールで合成可能な手法でそのドーブ量を制御できる製法の確立が不可欠である。我々は、熱処理法においては出発原料のカーボンの酸素官能基量、メカノケミカル法においてはミル処理時間で、窒素ドーブ量を制御できることを見出した。また、この窒素ドーブカーボンに酸化マンガンを微分散担持したコンポジット触媒を用いたマグネシウム空気電池は極めて大きな出力を得ることができた。したがって、酸化マンガンを微分散担持したコンポジット触媒を用いたマグネシウム空気電池は極めて大きな出力を得ることができ、本研究は電化がますます進む社会において空気電池の普及に資するものである。

研究成果の概要（英文）：Metal-air batteries have attracted attention as a next-generation power source because of their high theoretical energy density. However, the overvoltage of the air electrode in the batteries is significant. In this study, oxide/nitrogen-doped carbon was investigated as a Pt-free alternative catalyst. First, nitrogen-doped carbon with high nitrogen content was synthesized. It was found that the amount of nitrogen doping can be controlled by the amount of oxygen functional groups in the starting material in the heat treatment method, and by the ball milling treatment time in the mechanochemical method. Then, low-energy ball milling treatment was performed on the oxide. The oxide was dispersed while suppressing damage to the crystal structure. A magnesium-air battery with manganese(IV) oxide/nitrogen-doped carbon composite showed a high maximum power output (170 mW/cm²).

研究分野：電気化学

キーワード：酸素還元 空気電池 窒素ドーブカーボン ボールミル ビーズミル 空気極

1. 研究開始当初の背景

空気電池は空気中の酸素を正極活物質として用いるため、現行のリチウムイオン電池と比較しても大きな理論エネルギー密度を有することから、次世代の電源としての応用が期待されている。正極となる空気極に使用される白金やイリジウム等の貴金属触媒は、酸素還元反応や酸素発生反応に対して極めて高い活性を示すが、資源に限られコストが高い。低コストな窒素ドープカーボン (NC) 触媒は、炭素六角網面中にドープされた窒素によって活性サイトが形成されて比較的、優れた酸素還元活性を示すため、近年、注目されている。真空装置が不要でスケールアップに適した熱処理法は、酸化グラフェンやカーボンナノチューブ等の種々の炭素材料に対する簡便な窒素ドープ法として幅広く利用されているが、カーボンブラック等の多孔質カーボンに対するドープ量は僅か1%程に限られる [1]。また、マンガンやニッケルの酸化物は酸素還元反応や酸素発生反応に対する触媒として作用することが知られているが、合成時の高温焼成によって容易に凝集して大きな塊になってしまうという課題がある。NC と酸化物を組み合わせることで得られるコンポジット触媒は NC より良好な活性を示すことが報告されているが、これらの課題のために高い活性を得られていないと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、高い窒素濃度をもつ NC と微分散した酸化物からなるコンポジット触媒を得ることを目指した。まず、高窒素濃度 NC を得るために熱処理法およびメカノケミカル法による窒素ドープ量の制御について検討した。次に、トップダウン製法であるビーズミルによる酸化物の分散を検討した。最後に NC 上に酸化物を微分散担持させて複合化したコンポジット触媒の活性に寄与する因子について検討し、コンポジット触媒を空気極に用いたマグネシウム空気電池を評価した。

3. 研究の方法

NC は熱処理法およびメカノケミカル法により合成した。熱処理法では、まず市販のカーボンブラック (ケッチェンブラック EC600JD、ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ、平均粒子径: 34 nm) を 40、60、80 もしくは 100°C の硝酸中で 3 時間、処理した。次に、この酸処理したカーボンブラック 1 g を純水中に分散させ、窒素源として 50 wt% シアナムイド水溶液を 40 mL 添加した後、攪拌しながら蒸発乾固した。得られた粉末を窒素フロー下で 550°C、4 時間保持してカーボンナイトライド (C₃N₄) をカーボンブラック表面で重合させ、続けて 1000°C、4 時間の熱処理を行って C₃N₄ を完全に分解させて NC を得た。メカノケミカル法では、ジルコニア製のボールミル容器 (80 mL) に空気雰囲気下で市販のカーボンブラック (TOKABLACK#3845、東海カーボン、平均粒子径: 40 nm) 1 g と直径 2 mm のジルコニア製ボール 100 g を入れ、遊星型ボールミル (フリッチュ、P-7) にこの容器をセットして 300 もしくは 600 rpm でミル処理を行って NC を得た。次に低エネルギービーズミル法により酸化物粒子を分散した。直径 30 μm のジルコニア製ビーズ 361 g と酸化物粉末 0.464 g を 130 mL のエタノール中に混合、分散させてスラリーを得た。このスラリーをビーズミル装置 (アシザワ・ファインテック、ラボスターミニ) を用いて、周速 6 m s⁻¹ で 3 時間、ミル処理した。材料評価に X 線光電子分光分析装置 (Ulvac-phi、QuanteraII)、X 線回折装置 (リガク、Smartlab) およびガス吸着測定装置 (マイクロトラック・ベル、Belsorp Max) を使用した。

調製した各触媒を塗布した回転ディスク電極を作用極、白金線を対極、Ag/AgCl を参照電極としてポテンショスタット (北斗電工、HZ-7000) を用いて触媒活性を評価した。電解液は酸素飽和の 0.1 mol L⁻¹ リン酸緩衝液 (pH7.0) を用いた。次にマグネシウム空気電池を作製した。空気極は既報の方法により作製した [2]。ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を 30 wt% 添加した触媒粉末とガス拡散層粉末 (疎水性カーボン (デンカ、Li-400) +40 wt% PTFE) をともに Ni フォーム (住友電気工業、セルメット) 上に積層して空気極 (13.3 cm²) を得た。作製した空気極およびマグネシウム合金板 (AZX612、厚さ 2 mm) を金属極として用いたマグネシウム空気電池セルを構築し、電解液として 1 mol L⁻¹ 食塩水を注水して 1 時間経過した後、電流-電圧特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 高濃度窒素ドープカーボンの合成

図 1 にカーボンブラックの表面酸素濃度の酸処理温度依存性を示す。酸処理温度の増加に伴って、表面酸素濃度が増加した。この酸処理カーボンブラックを用いて合成した NC の N1s XPS スペクトルを図 2a に示す [3]。いずれの NC においても各窒素の比率に大きな違いはなく、quaternary N の比率が最も高かった。これらの NC の窒素濃度は、酸処理カーボンブラックの酸

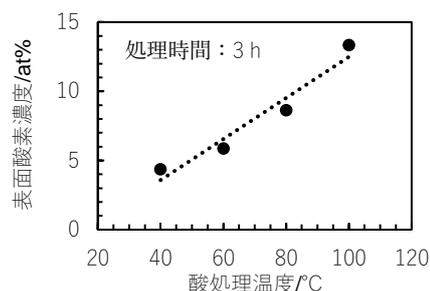


図1 カーボンブラックの表面酸素濃度の酸処理温度依存性。

素濃度に従って増加した (図 2b [3])。Li らの窒素ドーピング還元型酸化グラフェンに関する先行研究によると、昇温過程に酸化グラフェンの酸素官能基が脱離してドーピングサイトになることが報告されている [4]。したがって、酸処理で付与されたカーボンブラック表面の酸素官能基が熱処理で脱離してドーピングサイトとなったため、得られた NC の窒素ドーピング量が増加したと考えられる。図 2c に NC のメソ細孔分布を示す [3]。NC (40°C)、NC (60°C) および NC (80°C) の細孔分布はほとんど変化しなかったが、NC (100°C) は明らかにメソ細孔が減少した。これは 100°C の高温の硝酸処理で、カーボンブラックの特徴的な細孔構造が部分的に破壊されてしまったためであると考えられる。

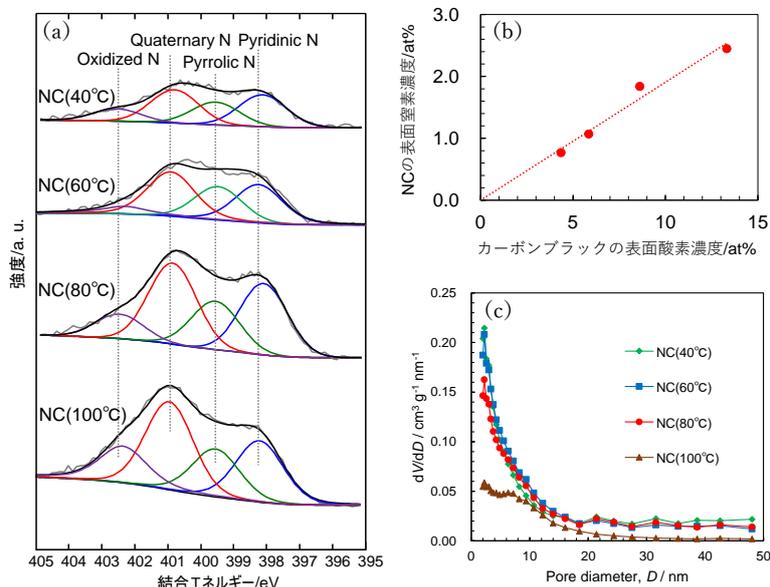


図 2 (a) 熱処理法で合成した NC の N1s XPS スペクトル、(b) NC の表面窒素濃度の酸処理カーボンブラックの酸素濃度依存性、(c) NC の細孔分布。

また、トップダウン的手法であるボールミルを用いた固体 (カーボンブラック) -気体 (窒素) メカノケミカル反応による窒素ドーピングについても検討した。回転数を 300 rpm として 60 分のミル処理した後のカーボンブラック表面には窒素を検出できなかったが、600 rpm での処理後はその表面に窒素がドーピングされていることを確認した (図 3a)。このメカノケミカル反応による窒素ドーピングは、ミル処理時間が 120 分になるまで進んだ (図 3b)。測定した X 線回折パターンの解析結果から、300 rpm でミル処理した後の結晶子径は出発原料のカーボンブラックから変化しなかったが、600 rpm での処理後は小さくなった。したがって、600 rpm でのミル処理では C-C 結合が破壊され、ダングリングボンドをもつ C 原子が表面に大量に生成し、これが空气中的窒素と反応して窒素がドーピングされたものと推測される。

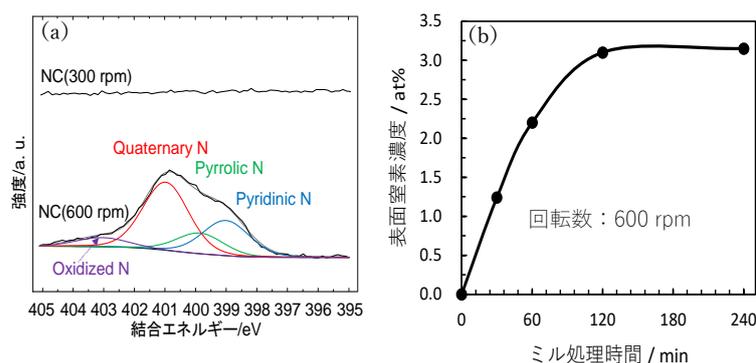


図 3 (a) メカノケミカル法で合成した NC (ミル処理時間: 60 min) の N1s XPS スペクトル、(b) NC の表面窒素濃度のミル処理時間依存性。

以上のように、熱処理法では出発原料として用いた酸処理カーボンブラックの酸素官能基量、メカノケミカル法ではミル処理時間がドーピングされる窒素量の主要なパラメータであることが明らかとなり、多孔質カーボンに対する窒素ドーピング量制御の指針を確立することができた。

(2) 酸化物の分散

酸素発生活性を有する酸化物である LaNiO_3 の低エネルギービーズミル法による分散を検討した。ビーズミル処理した LaNiO_3 (BM- LaNiO_3) の X 線回折パターン (図 4a) において非晶成分に由来するハローパターンは観測されず、また、シェラー式より求めた結晶子径はミル処理前の 12.6 nm から 9.2 nm に減少していることがわかった。図 4b に窒素ガス吸脱着等温線を示す。ビ

ーズミル処理によって BET 比表面積は $12.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ から $116 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に大幅に増加した。したがって、低エネルギーのビーズミル処理によって、結晶に大きなダメージを与えることなく、 LaNiO_3 を分散できることがわかった。得られた BM-LaNiO_3 を $\text{NC} (80^\circ\text{C})$ に担持したコンポジット触媒を作製し、酸素発生活性の測定を試みたがアノード分極下で安定した電流を得ることができず、分極中にカーボン層の部分的な剥離を確認した。これは高温の硝酸処理によってカーボンの結晶性が低下し、酸素発生反応が進行する貴な電位において NC が容易に酸化されてしまったためであると推測される。

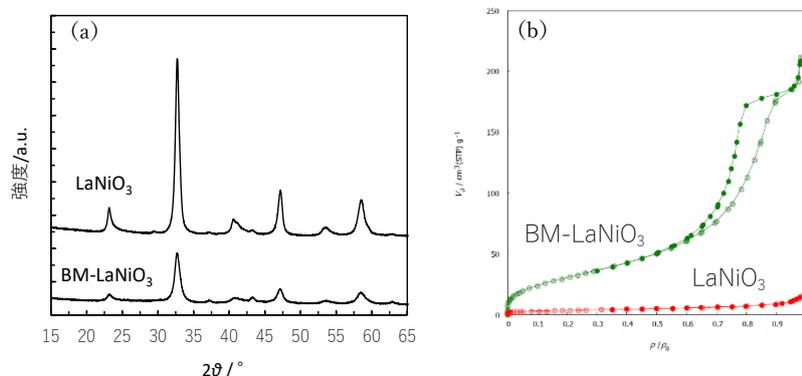


図4 LaNiO_3 および BM-LaNiO_3 の (a) X線回折パターンおよび (b) 窒素ガス吸脱着等温線。

(3) MnO_2 /窒素ドーパカーボンを空気極触媒として用いたマグネシウム空気電池の特性

まず、酸素還元活性を有する酸化物である MnO_2 を熱処理法で合成した $\text{NC} (80^\circ\text{C})$ 上に微分散担持したコンポジット触媒を作製し、回転ディスク電極上に塗布して三電極法により酸素還元活性を評価した。図 5a にリニアスイープボルタモグラムを示す [3]。 MnO_2 /カーボンの半波電位は -0.27 V 、Koutecky-Levich プロットの切片より算出した -0.20 V における活性化支配電流は 0.46 mA cm^{-2} であった。 $\text{NC} (80^\circ\text{C})$ の半波電位および活性化支配電流はそれぞれ -0.17 V および 5.44 mA cm^{-2} であり、 MnO_2 /カーボンより優れた酸素還元活性を示すことがわかった。 $\text{MnO}_2/\text{NC} (80^\circ\text{C})$ の半波電位および活性化支配電流はそれぞれ -0.12 V および 7.31 mA cm^{-2} であり、 $\text{NC} (80^\circ\text{C})$ よりさらに優れた酸素還元活性を示すことがわかった。 $\text{NC} (80^\circ\text{C})$ と $\text{MnO}_2/\text{NC} (80^\circ\text{C})$ は酸素還元開始電位がほとんど変わらなかったが、一方、Koutecky-Levich プロットの傾きより算出した -0.20 V における反応電子数が 3.64 から 3.94 に増加した。これは酸素の二電子還元により生成した HO_2 の電気化学的還元や接触分解の速度が向上したためであり、コンポジット中で MnO_2 は HO_2 の還元や分解を促進する触媒として働いていることが示唆された。

図 5b にマグネシウム空気電池の電流密度-電圧および出力特性を示す [3]。 MnO_2 /カーボンを用いたマグネシウム空気電池は電流密度の増加に従って過電圧が大きくなり、その最高出力は 118 mW cm^{-2} であった。 $\text{NC} (80^\circ\text{C})$ を用いたマグネシウム空気電池は電流密度の増加に伴う過電圧の増加が緩やかであり、最高出力は 151 mW cm^{-2} であった。 $\text{MnO}_2/\text{NC} (80^\circ\text{C})$ を用いたマグネシウム空気電池は、 $\text{NC} (80^\circ\text{C})$ を用いたものと比較して、電流密度全域においてさらに過電圧が小さかった。 $\text{MnO}_2/\text{NC} (80^\circ\text{C})$ を用いたマグネシウム空気電池はその優れた酸素還元活性によって、高電流密度 (264 mA cm^{-2}) で極めて大きな出力 (170 mW cm^{-2}) を得ることができたことから、 $\text{MnO}_2/\text{NC} (80^\circ\text{C})$ は空気極用触媒として適していることがわかった。

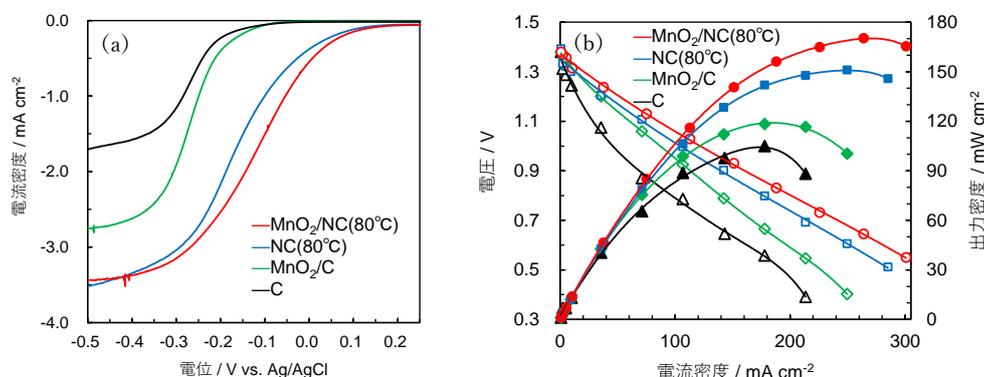


図5 $\text{MnO}_2/\text{NC} (80^\circ\text{C})$ 、 $\text{NC} (80^\circ\text{C})$ 、 MnO_2/C および C の (a) リニアスイープボルタモグラム (電極回転数: 900 rpm) および (b) マグネシウム空気電池の電流密度-電圧および出力特性。

<引用文献>

- [1] N. Tachibana, et al., Carbon. 115 (2017) 515.
- [2] M. Yuasa, et al., Chem. Mater. 25 (2013) 3072.
- [3] N. Tachibana, et al., J. Mater. Sci. 57 (2022) 15929.
- [4] X. Li, et al., J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 15939.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tachibana Naoki, Yukawa Yasuyuki, Morikawa Kazuo, Kawaguchi Masahiro, Shimanoe Kengo	4. 巻 3
2. 論文標題 Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon as efficient oxygen reduction catalysts synthesized via a simple alcohol reduction method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SN Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 338
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s42452-021-04343-8	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 Tachibana Naoki, Kanai Minoru, Kamezaki Yu, Somekawa Shoichi	4. 巻 57
2. 論文標題 Enhanced nitrogen doping in porous carbon and its composite with MnO ₂ as an efficient oxygen reduction catalyst for Mg-air batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 15929 ~ 15942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-022-07639-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 立花直樹, 染川正一
2. 発表標題 液相酸化処理したカーボンブラックの熱処理法による窒素ドーブとその酸素還元活性評価
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会 (電気化学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 立花直樹
2. 発表標題 東京都立産業技術研究センターの紹介とMg空気電池の開発
3. 学会等名 第33回 イオン交換セミナー (日本イオン交換学会) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 立花直樹, 金井稔
2. 発表標題 酸処理カーボンブラックを炭素前駆体とするMg空気電池用窒素ドーパカーボン触媒の開発
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 立花直樹
2. 発表標題 金属空気電池用窒素ドーパカーボン複合触媒の開発
3. 学会等名 令和3年度総会および第112回委員会(電気化学会 電解科学技術委員会) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 立花 直樹, 染川 正一
2. 発表標題 金属空気電池用ガス拡散型電極の拡散層の構造設計
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 立花直樹, 並木宏允, 染川正一
2. 発表標題 メカノケミカル処理による窒素ドーパカーボンブラック触媒の酸素還元特性
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 執筆者：75名、技術情報協会（11章2節を分担執筆）	4. 発行年 2022年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 738
3. 書名 二次電池の材料に関する最新技術開発	

〔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
---------	---------