

機関番号：34310

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750193

研究課題名 (和文) 金属酸化物系カソード触媒を用いた新規アルカリ形燃料電池の開発

研究課題名 (英文) DEVELOPMENT OF NEW ALKALINE FUEL CELLS WITH METAL OXIDE-BASED CATHODE CATALYSTS

研究代表者

齋藤 守弘 (SAITO MORIHIRO)

同志社大学・研究開発推進機構・准教授

研究者番号：20408719

研究成果の概要 (和文)：白金フリーなアニオン交換膜形燃料電池 (AMFC) の構成に向けて、ペロブスカイトや酸化物ナノシート構造体等のカソード触媒の創成とそれらの酸素還元反応 (ORR) 活性及び AMFC 発電特性を評価した。その結果、炭素担持ペロブスカイト $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{KB}$ にて最も高い活性 (ORR 開始電位：0.9 V vs. RHE、四電子還元選択率：>90%) を示し、最大約 92 mW cm^{-2} の高出力を得た。

研究成果の概要 (英文)：Perovskite, metal oxide nanosheet and hollandite-based catalysts were synthesized as the cathode of anion-exchange membrane fuel cells (AMFCs), and their oxygen reduction reaction (ORR) activities and AMFC performances were evaluated. As the results, a carbon-loaded perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{KB}$ exhibited the highest ORR activity (onset potential: 0.9 V vs. RHE, efficiency of 4-electron reduction of oxygen: >90%), and achieved a maximum power density of ca. 92 mW cm^{-2} .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：電池、燃料電池

1. 研究開始当初の背景

(1) AMFC の特徴と開発の意義

固体高分子形燃料電池 (PEFC) 及び直接メタノール形燃料電池 (DMFC) のような低温作動形プロトン伝導性電解質燃料電池では、Nafion[®]あるいは最近では炭化水素系の高分子膜など、超強酸性電解質膜を用いるため、カソード触媒として極めて高い酸耐性と ORR 活性を兼備することが要求され、現状としては白金触媒を使う以外になく、そのコストや資源量の観点から燃料電池の実用化及び普及を妨げる障害の一つとなっている。

これに対し、図1に示す AMFC では電解質膜が強塩基性のため、カソード触媒に銀やニッケル合金などが使用可能となり、また塩基下では一般に ORR が促進されるため、従来

にない安価で高性能な燃料電池の構成が可能になると期待される。さらに、水素の代わりにアルコールなどの液体燃料を用いた場合も、電荷担体の水酸化物イオンが液体燃料の電解質膜透過 (クロスオーバー) と逆向きに移動するため、酸形燃料電池に対して有利である。そのほか、電池構成部材のセパレータにステンレスなどの汎用金属を使用しやすく、燃料電池の更なる低コスト化や量産化にも寄与できると考えられる。

(2) AMFC 実用化に向けた課題

これまで AMFC の研究は、電解質膜として必ずしも十分な性能を持つアニオン交換膜が開発されていないことや空気中の炭酸ガスによる電解質膜の pH 低下への危惧から、

実際の研究例が少ないのが現状である。したがって、AMFC の早期開発及び実用化には AMFC に適した新規電極触媒の開発を進めると同時に、従来の白金触媒を用いた AMFC 実セルにて炭酸ガスが発電特性へ及ぼす影響を詳細に解析し、AMFC に適した触媒層や MEA 構造の設計指針を確立することが肝要である。

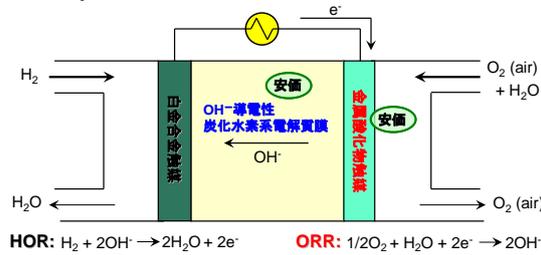


図1 AMFCの発電原理

2. 研究の目的

本研究では、上記の研究背景に基づき、以下に示す2つの目的を以って開発を進めた。

(1) ペロブスカイト、酸化物ナノシート乱積層体、ホランダイト等の種々のマンガン酸化物からなる AMFC カソード触媒の探索と創成

(2) モデルとして白金を両極電極触媒に用いた AMFC 実セルによるカソード供給ガスの空气中炭酸ガスの発電特性に及ぼす影響の調査と、その結果を踏まえた触媒層、MEA 構造の最適化のための設計指針の確立

3. 研究の方法

実際の実験としては、以下の手順により、目的の触媒試料の合成、ORR 活性の測定、AMFC 発電試験の実施を行い、系統的かつ効率的に各試料の AMFC カソード触媒としての可能性を評価した。

(1) ペロブスカイト $\text{LaSr}_x\text{MnO}_3$ (LS_xM , $x=0.3-0.5$)、酸化マンガンナノシート乱積層体、ホランダイト $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 等の液相合成及びキャラクタリゼーション ($\text{LS}_{0.4}\text{M}$ においては、炭素担持触媒 $\text{LS}_{0.4}\text{M/C}$ も調製)

(2) 回転リングディスク (RRDE) を用いた対流ボルタンメトリー (HV) 測定による各試料の ORR 活性の評価

(3) (2) において高い ORR 活性を示した試料について膜電極接合体 (MEA) の作製と AMFC 単セル試験による評価

(4) 白金触媒を用いた AMFC 実セルにおける炭酸ガスの発電特性に及ぼす影響の調査とその結果の考察

4. 研究成果

(1) 触媒試料の合成とキャラクタリゼーション

① ペロブスカイト LS_xM ($x=0.3-0.5$)

図2に、ペチニ法にて合成したペロブスカ

イト LS_xM ($x=0.3-0.5$) の X 線回折 (XRD) パターンを示す。図より、すべての組成において目的の試料が単相で得られることがわかる。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察及び BET 比表面積測定より、いずれの試料も粒径 50 nm 以下、比表面積約 $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、市販の白金触媒 (Pt/C) の粒径 3~5 nm、比表面積 $70-90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ には劣るが、酸化物粒子としては極めて小さいナノ粒子を得ることに成功した。

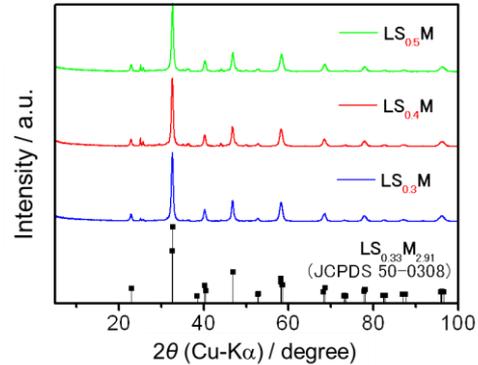


図2 LS_xM の XRD パターン

② 酸化マンガンナノシート乱積層体

一方、液相合成法による酸化マンガンナノシート乱積層体 (Na^+ 型: $\text{Na}^+\text{-RE(Mn)}$, H_3O^+ 型: $\text{H}_3\text{O}^+\text{-RE(Mn)}$) についても、同様に XRD 分析より (図3) 目的の化合物が合成されていることが確認された。特に、 $\text{H}_3\text{O}^+\text{-RE(Mn)}$ は $\text{Na}^+\text{-RE(Mn)}$ の層間の Na^+ を塩酸による酸処理にて H_3O^+ にイオン交換して調製するが、この際にナノシートの凝集体が再分散され、一部溶解もして微粒子となるため、約 $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と大きな比表面積を示し、触媒として有利な特徴を有することがわかった。

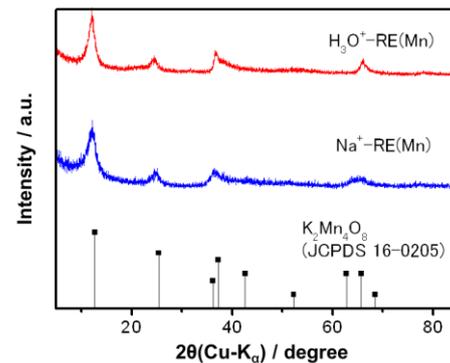


図3 酸化マンガンナノシート乱積層体の XRD パターン

③ ホランダイト $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

ホランダイト Mn 酸化物は、共沈法 (CP) と水熱法 (HT) の 2 種類の液相法にて $\text{K}_{0.14}\text{MnO}_2 \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$ (KMO-CP) と $\text{K}_{0.12}\text{MnO}_2 \cdot 0.06\text{H}_2\text{O}$ (KMO-HT)、さらに Co 部分置換体 $\text{K}_{0.11}(\text{Mn}_{0.88} \text{Co}_{0.12})\text{O}_2 \cdot 0.16\text{H}_2\text{O}$

($\text{KMC}_{0.12}\text{-CP}$)、 $\text{K}_{0.11}(\text{Mn}_{0.88}\text{Co}_{0.12})\text{O}_2 \cdot 0.08\text{H}_2\text{O}$ ($\text{KMC}_{0.12}\text{-HT}$)を合成した。これらについても、同様に XRD 分析及び SEM 観察を行ったところ、共沈法試料で長さ約 100~500 nm、水熱法試料で約 100~700 nm のいずれも直径数十 nm の針状のホランダイト結晶粒子であることがわかった。また、水熱法による試料の方が共沈法の試料に比較して結晶性が高いことも示唆された。

(2) RRDE 法による ORR 活性の評価

① ペロブスカイト LS_xM ($x=0.3\text{-}0.5$)

図 4 に、 LS_xM ($x=0.3\text{-}0.5$)の HV 測定の結果を示す。0.7 V vs. RHE における ORR 電流 i_D の大きさは、 $\text{LS}_{0.4}\text{M} \gg \text{LS}_{0.3}\text{M} \geq \text{LS}_{0.5}\text{M}$ の順であり、またリング電流 i_R の値はこの逆の傾向になることから、 $\text{LS}_{0.4}\text{M}$ の組成において最も高い ORR 活性を示すことがわかる。一般に、 LS_xM の系では $x=0.3\text{-}0.4$ 付近で電子導電性が最も高くなることが知られており、ORR 活性の結果はこの電子導電性の傾向と一致することが明らかになった。

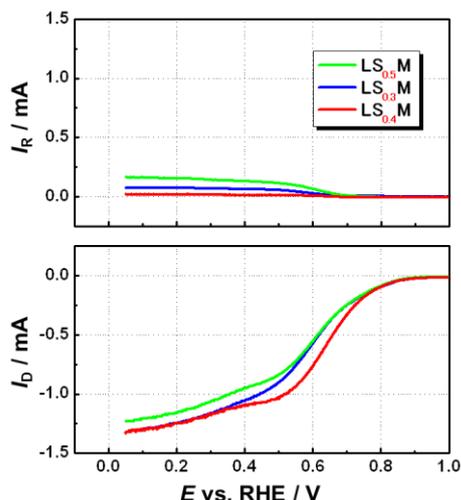


図 4 LS_xM ($x=0.3\text{-}0.6$)の HV 曲線

② 酸化マンガンナノシート乱積層体

酸化マンガンナノシート乱積層体において同様に ORR 活性を評価すると (図 5)、 $\text{Na}^+\text{-RE}(\text{Mn})$ に比較して酸処理を行った $\text{H}_3\text{O}^+\text{-RE}(\text{Mn})$ では ORR 開始電位が約 0.8 V から 0.9 V に向上し、ORR 電流も増大し、 i_R の値も減少した。したがって、このようなナノシート触媒では試料をプロトン化及び微細化することで ORR 活性が向上することが見出された。また、 $\text{H}_3\text{O}^+\text{-RE}(\text{Mn})$ では、ORR に必要なプロトンが触媒活性点の Mn サイト近傍に多く存在するため、物質輸送的に有利であることが一つの要因として考えられる。このことは、実際酸化チタンナノシートの系において、プロトン導電性の高い試料ほど、ORR 活性が高くなったことから支持された。

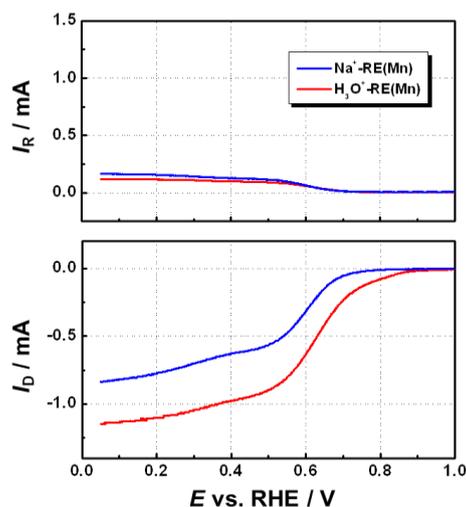


図 5 酸化マンガンナノシート乱積層体の HV 曲線

③ ホランダイト $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

図 6 に、共沈法および水熱法にて得た各試料の HV 測定の結果を示す。いずれの試料においても ORR 開始電位は 0.85 V 付近であり、0.7 V における ORR 電流 i_D の大きさは、 $\text{KM}_{0.12}\text{-HT} > \text{KMO-HT} \gg \text{KMC}_{0.12}\text{-CP} \geq \text{KMO-CP}$ の順となり、合成法では水熱合成による試料の方が、同じ合成法のなかでは Co で部分置換をした試料でより ORR 活性が高くなることがわかった。これらは、XRD 分析から水熱法による試料の方がより結晶の高い試料が得られることや、Co 置換により試料の電子導電性が向上したことが影響しているものと推測される。

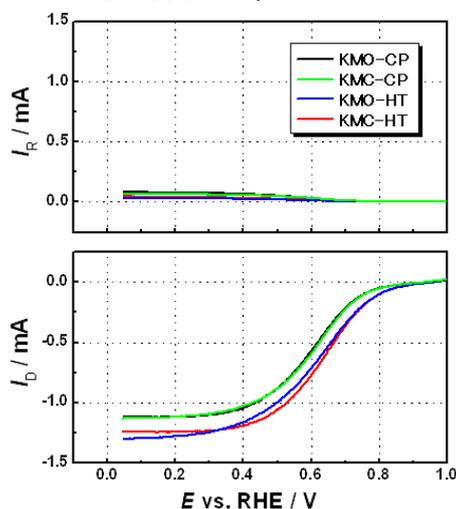


図 6 $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の HV 曲線

④ 炭素担持 $\text{LS}_{0.4}\text{M}$ 触媒

本研究では、さらに最も高い ORR 活性を示した $\text{LS}_{0.4}\text{M}$ について 2 種類の高比表面炭素粉末 (Cabot 社製 Vulcan XC-72R (VC)、ライオン(株)社製 ケッチェンブラック (KB) EC600JD) に担持し、46 wt% $\text{LS}_{0.4}\text{M}/\text{VC}$ と

45 wt% $\text{LS}_{0.4}\text{M}/\text{KB}$ を調製し、それらの ORR 活性を評価した。その結果 (図 7)、いずれの試料においても $\text{LS}_{0.4}\text{M}$ よりも貴な電位から大きな ORR 電流が流れることが確認され、カーボン担体に $\text{LS}_{0.4}\text{M}$ を高分散しつつ電子導電性を改善することで、さらに ORR 活性の高い触媒試料となることが明らかになった。

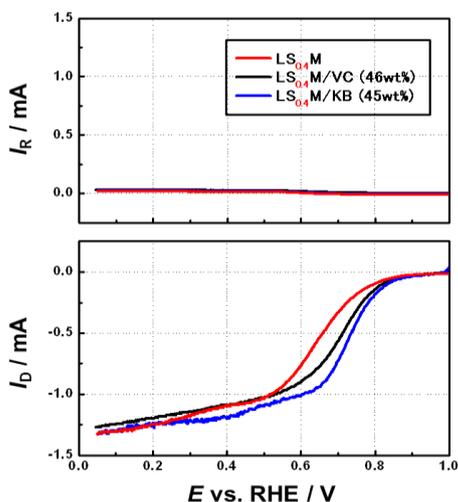


図 7 炭素担持 $\text{LS}_{0.4}\text{M}$ の HV 曲線

(3) 膜電極接合体 (MEA) の作製と AMFC 単セル試験による評価

① $\text{LS}_{0.4}\text{M}$ と $\text{H}_3\text{O}^+\text{-RE}(\text{Mn})$

図 8 に、RRDE 法にて高い ORR 活性を示した $\text{LS}_{0.4}\text{M}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+\text{-RE}(\text{Mn})$ 及び $\text{LS}_{0.4}\text{M}/\text{KB}$ を実際にカソード触媒に用いて AMFC 単セル試験を行った結果を示す。 $\text{LS}_{0.4}\text{M}$ では触媒担持量 1 mg cm^{-2} で約 36 mW cm^{-2} 、 $\text{H}_3\text{O}^+\text{-RE}(\text{Mn})$ においても担持量を 2 mg cm^{-2} に増加することで約 31 mW cm^{-2} の出力が得られ、いずれも単に $\alpha\text{-MnO}_2$ ナノ粒子を用いた場合 (17 mW cm^{-2}) よりも大きな出力が得られた。さらに、 $\text{LS}_{0.4}\text{M}$ をケッチェンブラックに担持した $\text{LS}_{0.4}\text{M}/\text{KB}$ では出力が約 46 mW cm^{-2} まで増大し、炭素担体に $\text{LS}_{0.4}\text{M}$ を高分散すると Pt/C などの従来の金属触媒と同様に発電特性が向上することがわかった。

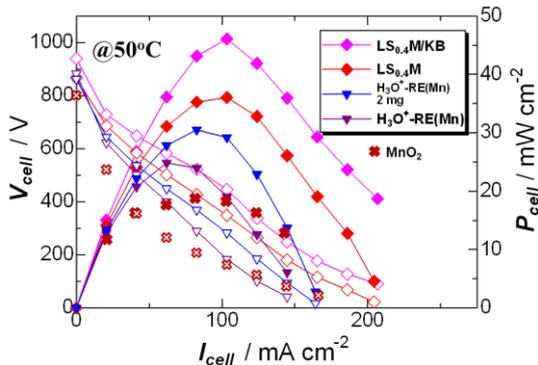


図 8 $\text{LS}_{0.4}\text{M}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+\text{-RE}(\text{Mn})$ 及び $\text{LS}_{0.4}\text{M}/\text{KB}$ の AMFC 発電特性

そこで、触媒層の作製法をこれまでのガス拡散層のカーボンペーパーへ触媒スラリーをスプレー担持する方法から、電解質膜へ直接スクリーン印刷する方法へ変更し、MEA 構成の改善を試みた。その結果 (図 9)、触媒層をスクリーン印刷法にて作製すると、より均一で多孔度の高い触媒層の形成が可能となり、 $28 \mu\text{m}$ の比較的厚い A201 膜を用いた場合でも約 80 mW cm^{-2} を示し、図 8 と同様に $10 \mu\text{m}$ 厚の薄い A901 膜では、スクリーン印刷の際のハンドリングの問題により過電圧がまだやや大きいものの最大約 92 mW cm^{-2} の高出力を得ることに成功した。したがって、今後さらに MEA 構成の最適化を進めることで十分に実用化を期待できる発電特性を望める可能性を示すことができたと考えられる。

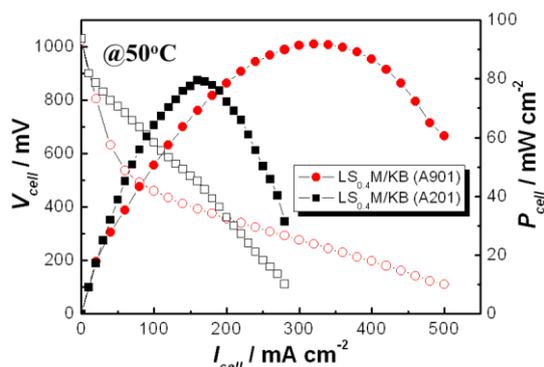


図 9 $\text{LS}_{0.4}\text{M}/\text{KB}$ カソードを用いた AMFC の MEA 構成の最適化

② ホランダイト $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

上記の触媒試料に対し、最近新たに開発を始めたホランダイト試料では、炭素担持前かつスプレー法による触媒層作製の段階で、 KMO-CP で約 52 mW cm^{-2} の高出力が得られることまで確認できており、今後炭素担持法の開発やスクリーン印刷法の適用により、さらに高出力な AMFC の構成が可能であると見込まれる。これについては、現在も検討を続けているところである。

(4) AMFC 実セルにおける炭酸ガスの発電特性に及ぼす影響の調査

一方、カソード供給ガスの空気中の炭酸ガスの影響を調べるため、両極に Pt/C 触媒を用いた AMFC モデルセルを構成し、種々の濃度の CO_2 を含む酸素ガスにて運転し、その挙動を検証した。その結果、 CO_2 濃度が高いほど AMFC 発電特性が低下し、特に電極反応に関わる活性化過電圧が大きくなることが示唆された。そこで、この活性化過電圧をさらにカソード分極とアノード分極に分けて評価したところ (図 10)、主にアノード分極の増加が出力低下に影響していることが明らかになった。すなわち、カソード近傍

では CO₂ が供給されるものの、ORR により常に水酸化物イオンが生成するため、触媒層中の pH はさほど大きく低下せず、一方アノードでは電解質を介して拡散してきた HCO₃⁻ や CO₃²⁻ が蓄積し、これらの還元反応が水酸化物イオンの還元反応と競争反応になっており、本来のアノード反応が阻害されていることが原因であると示唆された。したがって、今後如何にして、これらの炭酸系イオンを効率良くアノードから排出するかが、AMFC の高性能化のために重要な因子であることがわかり、そのような触媒層や MEA 構成に向けた具体的工夫やアイデアが必要であると言える。

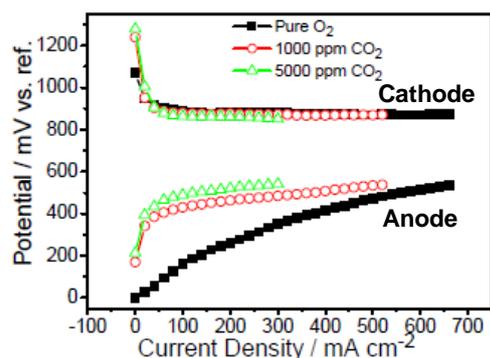


図 10 AMFC 実セルにおける各極の分極挙動

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Yu Matsui, Yu Matsui, Morihiro Saito, Akimasa Tasaka, Minoru Inaba, Influence of Carbon Dioxide on the Performance of Anion-Exchange Membrane Fuel Cells, *ECS Trans.*, **25**, No. 13, p. 105-110 (2010). 査読有
- ② Naotaka Ohno, Yuya Akeboshi, Morihiro Saito, Jun Kuwano, Hidenobu Shiroishi, Toyoki Okumura, Yoshiharu Uchimoto, Oxygen Reduction Electrode Properties of Oxide Nanosheet-Based Materials, *Topics in Catalysis*, **52**, 903-911 (2009). 査読有

[学会発表] (計 15 件)

- ① Morihiro Saito, Masato Akiyoshi, Tatsuya Takakuwa, Yu Matsui, Akimasa Tasaka, Minoru Inaba, Takeo Hatai, Jun Kuwano, Development of manganese oxide-based cathode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells, Pacificchem 2010 (15 December 2010, Hawaii, USA).
- ② Morihiro Saito, Masato Akiyoshi,

Tatsuya Takakuwa, Yu Matsui, Akimasa Tasaka, Minoru Inaba, Takeo Hatai, Jun Kuwano, Manganese Oxide-Based Cathode Catalysts for Alkaline Membrane Fuel Cells, 61st Annual ISE Meeting (30 September 2010, Nice, France).

- ③ Morihiro Saito, Masato Akiyoshi, Tatsuya Takakuwa, Yu Matsui, Akimasa Tasaka, Minoru Inaba, Takeo Hatai, Jun Kuwano, Development of Anion-exchange Membrane Fuel Cells with Metal Oxide-based Cathode Catalysts, NIMS Conference 2010 (13 July 2010, Tsukuba, Japan).
- ④ Kozue Kikuchi, Morihiro Saito, Naotaka Ohno, Takeo Hatai, Yoshinobu Saito, Takayuki Konishi, Hideki Kawai, Jun Kuwano, Hidenobu Shiroishi, Yoshiharu Uchimoto, Development of Metal Oxide-Based Cathode Catalysts for Alkaline Membrane Fuel Cells, ACEPS-4 (10 November 2009, Taipei).
- ⑤ Kozue Kikuchi, Morihiro Saito, Naotaka Ohno, Takeo Hatai, Yoshinobu Saito, Takayuki Konishi, Hideki Kawai, Jun Kuwano, Hidenobu Shiroishi, Yoshiharu Uchimoto, Development of Alkaline Membrane Fuel Cells with Metal Oxide-Based Cathode Catalysts, PBFC2009 (4 August 2009, Yokohama, Japan).

[図書] (計 1 件)

- ① Morihiro Saito, Jun Kuwano, Oxide Cathode Electrocatalysts for Fuel Cells, in *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences*, John Wiley & Sons, Inc., 2011 in press.

[その他]

ホームページ等

<http://kenkyudb.doshisha.ac.jp/rd/search/researcher/109196/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 守弘 (SAITO MORIHIRO)

同志社大学・研究開発推進機構・准教授

研究者番号：20408719