

令和 6 年 5 月 14 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04780

研究課題名（和文）バナジウム酸塩ガラスによる金属空気二次電池用の新規触媒の開発

研究課題名（英文）Development of new catalysts using vanadate glasses for metal-air secondary batteries

研究代表者

岡 伸人（Oka, Nobuto）

近畿大学・産業理工学部・教授

研究者番号：80570209

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）：金属空気電池の空気極における触媒材料として、これまでランタンなどの希土類元素を含むペロブスカイト型酸化物などが報告されてきた。本研究では、希少金属である希土類元素を使用せず、さらに特定の結晶構造を必要としない「ガラス」により新しい触媒材料を創出することを目的とした。その結果、10 mol%以下のCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を添加したバナジウム酸塩ガラス空気極触媒を開発し、従来の結晶性触媒を上回る触媒性能を実現した。ガラス骨格中に適切な触媒元素（Coなど）を均一に配置できるため、電極反応をスムーズに進行させることができたと考えられる。さらに原子サイズの微細構造（触媒活性点など）が強く影響していることも示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

脱炭素社会の実現だけでなく、社会インフラを効率的に管理するスマートシティなど多くの分野の技術革新が、高容量電池を無くして成立しえない。現在のリチウムイオン電池を超える高いエネルギー密度が期待される金属空気電池の実現に向けて、高効率な空気極触媒の開発が不可欠である。本研究では、希少金属である希土類元素を使用しないガラス材料により新たな空気極触媒を開発した。

研究成果の概要（英文）：Perovskite-type metal oxides containing rare earth elements such as lanthanum have been reported as catalytic materials for the air-electrode of metal-air battery. The goal of this research was to create new catalytic materials using "glass" that does not contain rare earth elements, which are rare metals, and also does not require a specific crystalline structure. As a result, the air-electrode catalysts using vanadate glasses containing Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were developed, and their catalytic performance was superior to that of conventional crystalline catalysts. The homogeneous arrangement of catalytic elements (e.g., Co) in the glass should result in a highly efficient electrode reaction. The atomic-scale microstructure (e.g., catalytically active sites) was also indicated to have a strong influence on catalytic performance.

研究分野：材料科学

キーワード：空気極触媒 バナジウム酸塩ガラス 金属空気電池

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属空気電池は大気中の酸素を正極活物質として用いるため、高いエネルギー密度を有する。現在の主流である鉛蓄電池や Ni-Cd 電池の数十倍、Li イオン電池の数倍に達する。正極活物質として酸素を利用する金属空気二次電池は、空気極（正極）において酸素の還元反応（放電： $O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$ ）・酸素発生反応（充電： $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+$ ）が起こることで、充放電が可能となる。金属空気電池の性能向上のためには、空気極における放電・充電の電極反応を促進させる優れた触媒（二元機能空気極触媒）が必要とされる。

これまでランタンなどの希土類元素を含むペロブスカイト型酸化物などが、触媒として報告されてきた。しかしそれらの触媒の一部は電気伝導性を有さず、カーボン（導電助剤）を担持することが求められる。担持カーボンは空気極の電位が高くなると、酸化反応が進行するため、空気極の耐久性を低下させるという問題が知られている。さらに触媒には希少金属である希土類元素を使用するため原料コストが高くなるリスクがあり、また特定の結晶構造に限定されるため製造プロセスの高度化が求められる。

そこで我々は希土類元素を使用せず、特定の結晶構造に限定されないガラス触媒材料を開発してきた。この研究では  $V_2O_5$  を主成分とする導電性バナジウム酸塩ガラス ( $20BaO \cdot 10Fe_2O_3 \cdot 70V_2O_5$ ) をベースに触媒を開発している。この種のバナジウム酸塩ガラスは、ガラス転移温度または結晶化ピーク温度以上の熱処理により、構造的な歪みを任意に幅広く制御できる。つまり適切な熱処理により、金属空気電池の触媒に適したガラスの局所構造に調整できる可能性を有する。また熱処理により  $10^{-6} \sim 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$  の範囲で任意の電気伝導性を持たせることが可能であるため、空気極の触媒として使用する場合、カーボン（導電助剤）を担持する必要がない。我々はこのガラス材料が二元機能空気極触媒として優れた性能を示すことを発見した。さらに 5 mol% 程度の  $MnO_2$  と  $NiO$  を添加することで、触媒性能がさらに向上することも報告してきた。

### 2. 研究の目的

従来材料を上回る触媒機能を有し、さらに希土類元素を使用せず、特定の結晶構造に限定されない、低原価かつ量産性に適したガラス空気極触媒を新しく開発することを目的とした。

### 3. 研究の方法

3d ブロック元素酸化物の添加量や合成条件を最適化することで、従来材料を上回る触媒性能を有するガラス材料を開発する。本研究では 3d ブロック元素酸化物として、特に  $Co_3O_4$  ( $Co^{II, III}$ ) に注目した。

#### (1) バナジウム酸塩ガラスの合成

原料  $BaCO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ 、 $V_2O_5$  を混合して、 $1100^\circ\text{C}$  で 2 時間熔融した。その後、急冷して  $20BaO \cdot xCo_3O_4 \cdot (10-x)Fe_2O_3 \cdot 70V_2O_5$  ( $x = 0 \sim 10$ ) もしくは  $yBaO \cdot 5Co_3O_4 \cdot 5Fe_2O_3 \cdot (90-y)V_2O_5$  試料 ( $y = 10 \sim 25$ ) を作製した。さらにガラス骨格の歪みを適切に緩和するために、作製した試料の一部に  $450^\circ\text{C}$  で 15~300 分間の熱処理を行った。作製した試料は、X 線回折 (XRD) による構造の同定、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法による比表面積測定、直流 4 端子法による電気伝導度の測定などを行った。

#### (2) 電気化学セルの作製、および電気化学測定

作製した試料を粉砕し、7.5 mass% のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) と混合して膜状の試料を得た。その膜状試料を Ni メッシュ上にガス供給層と共にホットプレスをして、空気極を作製した。空気極の酸素還元能・酸素発生能は、電解液に 8 mol/L KOH、対極に Pt メッシュ、参照電極に Hg/HgO 電極を用いた電気化学セルにより評価した。また回転リングディスク電極を用いた対流ボルタムメトリーにより、空気極表面の酸素還元における反応電子数を評価した。

### 4. 研究成果

今回合成した Co を添加したバナジウム酸塩ガラス空気極触媒は、いずれも酸素還元反応 (放電) および酸素発生反応 (充電) を促進する二元機能触媒として使用できることが実証された。さら

に添加量および合成条件・熱処理条件を最適化することで、触媒能を向上させることに成功した。

(1) Co 添加量の最適化： $20\text{BaO} \cdot x\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot (10-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 0 \sim 10$ )

作製したいずれの材料も二元機能触媒としての機能を有し、特に  $20\text{BaO} \cdot 5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$  ガラス ( $x = 5$ ) が最も優れた触媒性能を示した。そこで  $20\text{BaO} \cdot 5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$  ガラスに注目し、ガラス材料への熱処理が酸素還元能・酸素発生能へ及ぼす影響を評価した。Fig. 1 の縦軸の電位の絶対値が小さいほど、優れた触媒性能を有することを意味する。酸素発生反応においては熱処理の有無にかかわらずほぼ一定の性能を示した。一方で酸素還元反応においては熱処理なしのガラスが最も優れた性能を示した。電気伝導度測定の結果、熱処理時間とともに電気伝導性が向上することがわかり、電極性能とは結果は逆の傾向となった。また対流ポルタンメトリー（酸素還元反応）により評価した反応電子数は、熱処理の有無によって大きな変化は観察されなかった。酸素還元反応では、それぞれ  $\text{O}_2$  吸着、OH 発生反応、OH 脱離の3プロセスを経る。反応電子数に大きな変化がないことから、吸着および脱離のプロセスによる影響が大きいものと考えられる。そのため熱処理により、ガラス骨格構造や酸素欠陥量などの変化や Co や V、Fe の表面分布に偏りが生じることによりガラスの表面における触媒活性点が減少し、酸素還元能が低下したのではないかと考えられる。

(2) 主成分  $\text{V}_2\text{O}_5$  と BaO の組成比最適化： $y\text{BaO} \cdot 5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (90-y)\text{V}_2\text{O}_5$  ( $y = 10 \sim 25$ )

前項より空気極触媒能を最大化する  $\text{Co}_3\text{O}_4$  添加割合は 5 mol% であることがわかった。そこで  $\text{Co}_3\text{O}_4$  添加割合を 5 mol% に固定し、ガラスの主成分である  $\text{V}_2\text{O}_5$  と BaO の組成比を調整し、空気極触媒能の最大化を目指した。本項で作製したいずれの試料も酸素還元反応（放電）および酸素発生反応（充電）を促進する二機能性触媒としての機能を有し、その中でも  $20\text{BaO} \cdot 5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$  ガラス ( $y = 20$ ) が最も優れた空気極触媒能を示した。これは従来の結晶材料を上回る性能であった。また組成および熱処理時間により性能は変化し、特に組成の影響が大きいことが分かった。一般に酸化物ガラスではガラス骨格を形成する網目形成成分 (network former; NWF) と、その隙間に存在する網目修飾成分 (network modifier; NWM) が存在する。バナジウム酸塩ガラスにおいて  $\text{V}_2\text{O}_5$  は NWF、BaO は NWM の役割を果たす。触媒活性点が遷移元素とするならば NWM (BaO) /NWF ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 比が変化することで、触媒活性点数とガラス構造の二つが変化することを意味する。その結果、ガラス組成が空気極触媒性能に強く影響を及ぼすこととなったと考えられる。

### (3) 結論

本研究を通して 10 mol%以下という少量の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  添加、およびガラス骨格を形成する  $\text{V}_2\text{O}_5$  の含有率が、空気極としての酸素還元・酸素発生性能に大きく影響を及ぼすことがわかった。ガラス中では、触媒活性点は原子レベルで均一に分散していると考えられる。そのため、特に  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が 10 mol%以下という少量の添加でも、空気極触媒としての性能を著しく変化させたと考えられる。さらに原子サイズの微細構造（触媒活性点・ガラス構造など）が強く影響していることも示唆された。本研究で得られたバナジウム酸塩ガラスの空気極触媒に関する成果は、ガラス材料が有する特徴（原子レベルでの均一性など）を活用した機能性の創出に関する基礎的な知見となることが期待される。

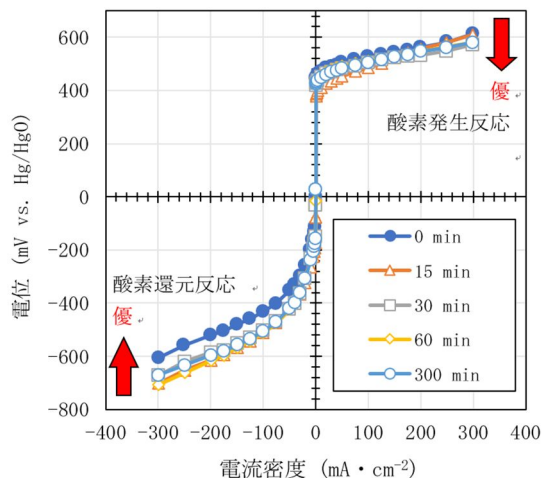


Fig. 1.  $20\text{BaO} \cdot 5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$  ガラスを用いて作製した空気極の酸素還元能・酸素発生能（図中の時間は  $450^\circ\text{C}$  での熱処理時間。0 min は熱処理未実施の試料。）

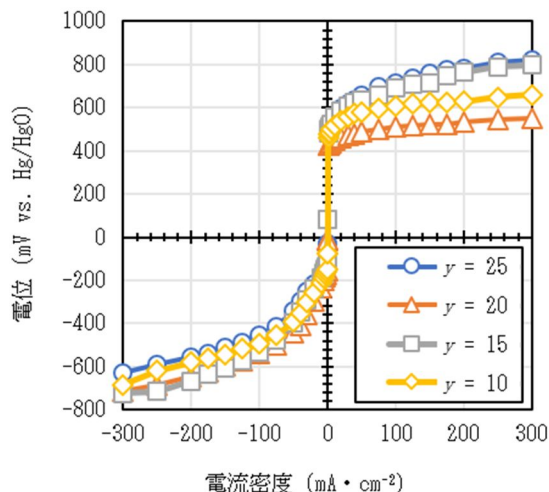


Fig. 2. 熱処理 300 min の  $x\text{BaO} \cdot 5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (90-x)\text{V}_2\text{O}_5$  試料 ( $y = 10 \sim 25$ ) を用いて作製した空気極の酸素還元能・酸素発生能

## 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 0件）

1. 著者名 Matsusako Shunsuke, Masuda Sayaka, Matsuo Saeko, Imamura Ryota, Sakuragi Takahisa, Inada Honami, Hayakawa Hikaru, Nishida Tetsuaki, Oka Nobuto	4. 巻 244
2. 論文標題 CrIII-doped vanadate glass: characterization and application as a cathode active material for lithium-ion batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Hyperfine Interactions	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10751-022-01812-3	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 -

1. 著者名 Tetsuaki Nishida, Shiro Kubuki, Nobuto Oka	4. 巻 32
2. 論文標題 Local structure, glass transition, structural relaxation, and crystallization of functional oxide glasses investigated by Mossbauer spectroscopy and DTA	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science: Materials in Electronics	6. 最初と最後の頁 23655, 23689
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10854-021-06855-w	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11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 中原日向, 櫻木貴久, 松尾紗絵子, 福地彩夏, 森元悠真, 湯浅雅賀, 西田哲明, 岡伸人
2. 発表標題 コバルト含有バナジウム酸塩ガラスを空気極触媒とする金属空気電池の開発
3. 学会等名 セラミックス協会九州支部2022秋季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 N. Oka, T. Nishida
2. 発表標題 Vanadate glasses containing different metal oxides applied to rechargeable batteries
3. 学会等名 TCM-TOE02022 (8th International Symposium on Transparent Conductive Materials & 12th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1 . 発表者名	S. Matsuo, T. Sakuragi, A. Fukuchi, H. Nakahara, Y. Morimoto, M. Yuasa, T. Nishida, N. Oka
2 . 発表標題	Oxygen reduction and evolution reactions on the electrocatalyst of Co-containing vanadate glass developed for metal-air battery
3 . 学会等名	TCM-TOE02022 (8th International Symposium on Transparent Conductive Materials & 12th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics) (国際学会)
4 . 発表年	2022年

1 . 発表者名	A. Fukuchi, Y. Fujita, N. Yamaguchi, S. Shiba, S. Matsuo, H. Nakahara, Y. Morimoto, S. Kubuki, T. Nishida, N. Oka
2 . 発表標題	Substitutional Effect of Tin or Indium on Highly Conductive Barium Iron Vanadate Glass: Structure and Electrical Conductivity
3 . 学会等名	TCM-TOE02022 (8th International Symposium on Transparent Conductive Materials & 12th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics) (国際学会)
4 . 発表年	2022年

1 . 発表者名	N. Oka, T. Nishida
2 . 発表標題	Application of Vanadate Glasses Containing Different Metal Oxides to Rechargeable Batteries
3 . 学会等名	International Symposium on the Industrial Applications of the Mossbauer Effect (ISIAME2022) (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年	2022年

1 . 発表者名	S. Matsuo, T. Sakuragi, H. Nakahara, A. Fukuchi, Y. Morimoto, M. Yuasa, T. Nishida, N. Oka
2 . 発表標題	Development of Air-Electrode Catalyst using CoII,III-containing Vanadate Glass for Rechargeable Metal-Air Battery
3 . 学会等名	2022 Spring Meeting - European Materials Research Society (E-MRS) (国際学会)
4 . 発表年	2022年

1. 発表者名 櫻木貴久、松尾紗絵子、今村涼太、松迫駿介、中原日向、湯浅雅賀、西田哲明、岡伸人
2. 発表標題 バナジン酸塩ガラス空気極触媒の酸素還元反応メカニズムの解明
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松尾紗絵子、櫻木貴久、今村涼太、松迫駿介、中原日向、湯浅雅賀、西田哲明、岡伸人
2. 発表標題 金属空気二次電池用のコバルト添加バナジン酸塩ガラス二元機能空気極触媒の開発
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松尾紗絵子、櫻木貴久、今村涼太、松迫駿介、中原日向、湯浅雅賀、西田哲明、岡伸人
2. 発表標題 金属空気二次電池用に開発したバナジン酸塩ガラス空気極触媒におけるCoIII添加効果
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Sakuragi, S. Matsuo, R. Imamura, S. Matsusako, M. Yuasa, T. Nishida, N. Oka
2. 発表標題 Elucidation of the mechanism of oxygen-reduction reaction in Co-doped air-electrode catalysts containing vanadate glass
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (MRM-2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松尾紗絵子、櫻木貴久、今村涼太、松迫駿介、湯浅雅賀、西田哲明、岡伸人
2. 発表標題 ColIII添加バナジン酸塩ガラスを用いた空気極触媒の開発
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022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
---------	---------