

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760731

研究課題名(和文)高出力な金属空気電池のための空気極のナノ材料設計

研究課題名(英文) Nano-materials Design for High Performance Metal-Air Batteries

研究代表者

湯浅 雅賀 (YUASA, Masayoshi)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・助教

研究者番号：50404075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：La-Mn系ペロブスカイト型酸化物を電極触媒とした金属空気電池用空気極の酸素還元電位を向上するために、酸化物組成およびPtとLaMnO<sub>3</sub>の共担持の効果について検討を行った。LaMnO<sub>3</sub>にCa,Feを置換し、酸素還元活性を調べた結果、酸素還元活性はMnサイトの酸化数に依存する傾向にあることがわかった。また、ペロブスカイト型酸化物中のAサイト欠陥が酸素還元活性の向上に寄与している可能性が示唆された。LaMnO<sub>3</sub>ナノ粒子と微量のPtとをカーボン担体に共担持した酸素還元触媒を合成し、その特性を調べた結果、Ptが空気極の浸漬電位の向上に、LaMnO<sub>3</sub>が過電圧の削減に有効に作用することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the electrode potential for the oxygen reduction reaction of a ir electrode, the effect of the composition of La-Mn based perovskite-type oxides on the oxygen reduction activity and the effect of the doubly loading of LaMnO<sub>3</sub> and Pt on the carbon-support were investigated. As the result of substituting Ca and Fe for LaMnO<sub>3</sub> nanoparticles, the optimum oxygen reduction activity was obtained at Ca=0.4 and Fe=0.1 because the valence state of B-site in the perovskite-type oxide was well optimized. The doubly loading of LaMnO<sub>3</sub> and Pt on the carbon-support revealed that Pt is effective to improve the on-set potential for the oxygen reduction reaction, and that LaMnO<sub>3</sub> is effective to reduce the overpotential for oxygen reduction reaction.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：電池 酸素還元 触媒 ペロブスカイト型酸化物 ナノ粒子

## 1. 研究開始当初の背景

金属空気電池は、電池外の空気中の酸素正極活物質とするため高い理論エネルギー密度を有し、かつ低環境負荷であるため、次世代の電池として注目されている。しかし、電池に酸素を取り込むための空気極(電極触媒を担持したカーボンで構成される)において大きな過電圧が生じるため、空気極の酸素還元電位が理論値より大幅に卑になり、電池出力に大きなロスが生じることが課題である。

## 2. 研究の目的

空気極における酸素還元電位を貴にするためには、酸素還元活性の高い酸素還元触媒のナノ粒子を合成し、得られた触媒ナノ粒子をカーボン担体に微細に分散する必要がある。これまでに研究実施者は、酸素還元触媒として La-Mn 系ペロブスカイト型酸化物 ( $La_{1-x}A_xMn_{1-y}B_yO_3$ , A:アルカリ土類金属, B:遷移金属) に着目し、20nm 程度のサイズの La-Mn 系ペロブスカイト型酸化物ナノ粒子をカーボン上に微細分散した触媒を逆ミセル法で合成し、酸素還元特性を調べた。その結果、得られたカーボン担持 La-Mn 系ペロブスカイト型酸化物( $La_{1-x}A_xMn_{1-y}B_yO_3/C$ )触媒は高電流密度(100mA/cm<sup>2</sup>以上)において、高価なカーボン担持 Pt 触媒 (Pt/C) に匹敵する貴な電極電位を有することを明らかにしている。しかしそれでも依然、 $La_{1-x}A_xMn_{1-y}B_yO_3/C$  触媒は酸素還元反応の理論値よりも 0.2V 以上卑な電位にある。

そこで本研究では、 $La_{1-x}A_xMn_{1-y}B_yO_3/C$  触媒を用いた空気極の電極電位をより理論値に近づけるために、以下の3点について検討を行った。

### (1) LaMnO<sub>3</sub> ナノ粒子の合成

LaMnO<sub>3</sub> をカーボン担体に従来より微細に分散し、より高活性な電極表面を構築するために、20nm 以下のサイズの LaMnO<sub>3</sub> ナノ粒子の合成法について検討した。LaMnO<sub>3</sub> の生成には高温を要し、高温での熱処理により LaMnO<sub>3</sub> が熱凝集し、カーボン上での分散度が低下するため、LaMnO<sub>3</sub> 相の生成温度を低減可能なナノ粒子合成法が必要である。本研究では、La、および Mn の金属塩もしくは金属錯体をアルキルアンモニウムを含有するグリコール系高沸点溶媒中にて加熱分解して得られる微粒子を前駆体とする、LaMnO<sub>3</sub> ナノ粒子の合成を試みた。

### (2) 触媒ナノ粒子の表面分析

これまでに、LaMnO<sub>3</sub> の A サイト (La サイト) に Ca 等の La よりも価数の低い元素を置換すると、LaMnO<sub>3</sub> の酸素還元活性が向上することがわかっている。そこで本研究では、Ca の置換により酸素還元活性が向上する要因と、高い酸素還元活性を引き出すための酸化物表面の設計指針について、X 線光電子分光法 (XPS) を用いた表面分析により検

討を行った。

### (3) Pt と LaMnO<sub>3</sub> の共担持の効果

LaMnO<sub>3</sub>/C 触媒と Pt/C 触媒を比較すると、高電流密度 (100mA/cm<sup>2</sup> 以上) では LaMnO<sub>3</sub>/C の方が、低電流密度 (100mA/cm<sup>2</sup> 以下) では Pt/C の方が高い電極電位を示すことがこれまでの実験データよりわかっている。そこで、Pt ナノ粒子と LaMnO<sub>3</sub> ナノ粒子とを同時にカーボン担体上に担持した触媒 (Pt-LaMnO<sub>3</sub>/C 触媒) の合成を行い、幅広い範囲の電流密度で良好な酸素還元特性を示す酸素還元触媒の構築を試みた。

## 3. 研究の方法

### (1) LaMnO<sub>3</sub> ナノ粒子の合成

まず、La アセチルアセトネートと Mn アセチルアセトネートをオレイン酸と混合して、La, Mn-オレイン酸錯体を生成した。得られた La, Mn-オレイン酸錯体をテトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH) を添加したトリエチレングリコール (TEG) 中に混合し、250 で 3 時間、加熱還流を行うことで、黒褐色の沈殿を得た。得られた沈殿を回収後、空气中 450 で 3 時間焼成し、得られた粉末の結晶構造を粉末 X 線回折 (XRD) にて調べた。

### (2) LaMnO<sub>3</sub> ナノ粒子の表面分析

$La_{1-x}Ca_xMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3/C$  を逆ミセル法により合成した。得られた  $La_{1-x}Ca_xMn_{0.9}Fe_{0.1}O_3/C$  触媒にて空気極を作製し、分極特性 (電流-電位特性) を調べた。得られた試料表面およびバルクの Mn イオンの価数および La, Ca, Mn, Fe の組成を XPS により調べた。

### (3) Pt と LaMnO<sub>3</sub> と共担持の効果

まず、ジニトロジアミン白金 (Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) を蒸留水に溶かし、エタノールを還元剤として還元することでカーボン担体上に Pt ナノ粒子を析出し、Pt/C 触媒を合成した。得られた Pt/C 触媒に逆ミセル法で LaMnO<sub>3</sub> ナノ粒子を担持することで、Pt-LaMnO<sub>3</sub>/C 触媒を合成した。得られた Pt-LaMnO<sub>3</sub>/C 触媒にて空気極を作製し、分極特性 (電流-電位特性) を調べた。また、Pt-LaMnO<sub>3</sub>/C 触媒を回転ディスク電極上に塗布して対流ボルタモグラムを測定することで、触媒上での酸素還元経路および触媒の酸素還元活性を調べた。

## 4. 研究成果

### (1) LaMnO<sub>3</sub> ナノ粒子の合成

図 1 に、La, Mn-オレイン酸錯体を TBAH と TEG の混合溶液中で加熱還流後、空气中 450 で焼成した試料の XRD パターンを示す。本合成法では、僅かに La<sub>2</sub>CO<sub>5</sub> 相が見られる

ものの、450 で  $\text{LaMnO}_3$  相を生成可能であることがわかった。また、シェラー式により  $\text{LaMnO}_3$  の結晶子径を調べた結果、14nm であり、比較的微細な  $\text{LaMnO}_3$  が生成していることがわかった。これまでに報告されている  $\text{LaMnO}_3$  ナノ粒子の合成法では、 $\text{LaMnO}_3$  相を生じるための焼成温度は 550 以上である。したがって本合成法は、 $\text{LaMnO}_3$  相の生成温度を従来より 100 ほど低下させることが可能であった。 $\text{LaMnO}_3$  相を生じるための焼成温度が低いほど、 $\text{LaMnO}_3$  粒子の熱凝集が起こりにくいため、 $\text{LaMnO}_3$  相の生成温度が低い本合成法は、 $\text{LaMnO}_3$  ナノ粒子合成に有効な合成法であると言える。今後、焼成前の前駆体粒子を現在より微細化することができれば、これまでより微細な、10nm 以下のサイズの  $\text{LaMnO}_3$  ナノ粒子が得られるものと期待される。

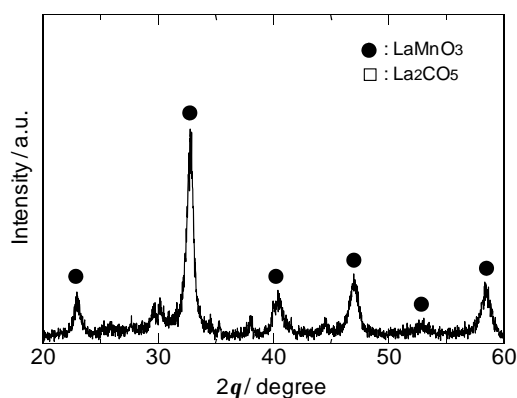


図1  $\text{La}_x\text{Mn}$ -オレイン酸錯体を TBAH と TEG の混合溶液中で加熱還流後 450 で焼成した試料の XRD パターン (X 線源:  $\text{Cu K}\alpha$ )

## (2) $\text{LaMnO}_3$ ナノ粒子の表面分析

合成した  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3/\text{C}$  を用いた空気極の酸素還元特性について、Ca 置換量  $x$  の依存性を調べた結果、 $x=0.6$  にて最も高い酸素還元活性を示した。そこで、 $x=0.6$  にて最も高い酸素還元活性が得られる要因を探るため、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  ナノ粒子の表面分析を XPS にて行った。Mn 2p および Mn 3s 軌道の XPS スペクトル測定の結果、Ca 置換量が多いほど、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  ナノ粒子中の Mn イオンが  $\text{Mn}^{3+}$  から  $\text{Mn}^{4+}$  へと酸化され、B サイトの平均価数が上昇する傾向にあることがわかった。また、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  ナノ粒子表面の Ca の一部は炭酸塩を形成し、それにより  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  表面は Ca サイトが欠損したペロブスカイト型酸化物を形成していることがわかった。さらに、この Ca サイトの欠損により  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  表面の Mn イオンが酸化され、B サイトの平均価数がバルクよりも高くなることがわかった。以上の結果から、 $x=0 \sim 0.6$  では、Ca の置換量が増加するほど Mn イオンの酸化数が上昇することで酸素還元活性が増加する。一方

で、 $x=0.6 \sim 0.8$  では、Ca 炭酸塩の生成が顕著になり、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$  の活性サイトを覆ってしまうため Ca 置換量が増加するほど活性が低下する。その結果、 $x=0.6$  にて最も高い酸素還元活性を示したと考えられる。

以上の検討から、高い酸素還元活性を有する La-Mn 系ペロブスカイト型酸化物表面を設計するためには、Ca 等の La よりも価数の低い金属カチオンを部分置換すること、もしくは、A サイトを欠損させることで、B サイト金属イオンを酸化することが重要であることがわかった。

## (3) Pt と $\text{LaMnO}_3$ の共担持の効果

図 2 に、 $\text{LaMnO}_3/\text{C}$ , Pt/C, Pt- $\text{LaMnO}_3/\text{C}$  を用いた空気極の分極特性を示す。Pt/C と Pt- $\text{LaMnO}_3/\text{C}$  は幅広い電流密度の範囲において、ほぼ同程度の酸素還元電位を示した。Pt/C における Pt 使用量は 28wt%、Pt- $\text{LaMnO}_3/\text{C}$  における Pt 使用量は 3wt% であり、Pt- $\text{LaMnO}_3/\text{C}$  は Pt/C に比べて Pt 使用量が極めて少量であるにもかかわらずほぼ同程度の酸素還元電位を示していることから、Pt- $\text{LaMnO}_3/\text{C}$  は Pt/C の安価な代替触媒として機能するといえる。

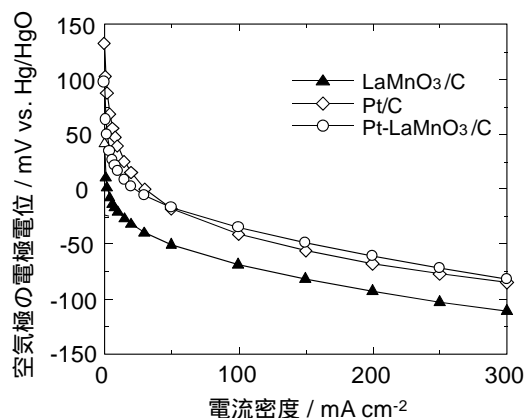
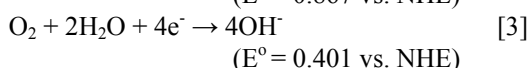
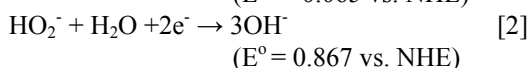
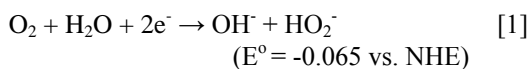


図2  $\text{LaMnO}_3/\text{C}$  ( $\text{LaMnO}_3$ : 30wt%), Pt/C (Pt: 28wt%), Pt- $\text{LaMnO}_3/\text{C}$  (Pt: 3wt%,  $\text{LaMnO}_3$ : 27wt%) を用いた空気極の分極特性 (電解液: 60 8M KOH 水溶液, 参照極: 水銀酸化第二水銀電極, 対極: 白金板, 供給ガス: 純酸素)

Pt- $\text{LaMnO}_3/\text{C}$  が高い酸素還元電位を示す要因を探るため、 $\text{LaMnO}_3/\text{C}$ , Pt/C, Pt- $\text{LaMnO}_3/\text{C}$  それぞれについて、回転ディスク電極を用いた対流ボルタモグラムの測定を行った。酸素飽和 KOH 水溶液中における対流ボルタモグラム測定より、酸素還元活性の大きさの指標である活性化支配電流  $i_k$  の大きさの序列は、 $\text{LaMnO}_3/\text{C} > \text{Pt-}\text{LaMnO}_3/\text{C} > \text{Pt/C}$  の順であることがわかった。したがって、 $\text{LaMnO}_3$  は Pt よりも酸素還元活性が高く、分極時 (電流印加時) における過電圧を Pt よりも抑制する効果があることがわかった。さらに、溶存酸素を除去し、過酸化水素を加えて  $\text{HO}_2^-$  を導入した KOH 水溶液中での対流ボルタモグラム測

定により、各触媒の  $\text{HO}_2^-$  に対する電気化学的活性の有無を調べた結果、 $\text{LaMnO}_3/\text{C}$  は  $\text{HO}_2^-$  に対する電気化学活性が無いことがわかった。一方で、 $\text{Pt}/\text{C}$  および  $\text{Pt-LaMnO}_3/\text{C}$  は  $\text{HO}_2^-$  の還元反応に対する活性を示した。アルカリ水溶液中における酸素還元反応は以下のよう記述することができる。



したがって、 $\text{Pt}/\text{C}$  および  $\text{Pt-LaMnO}_3/\text{C}$  は、カーボン上もしくは触媒上で[1]式の反応により生じた  $\text{HO}_2^-$  が、 $\text{Pt}$  上で他の反応よりはるかに電極電位の高い[2]式の反応で還元されるために、 $\text{LaMnO}_3/\text{C}$  に比べて貴な浸漬電位（電流密度  $0 \text{ mA}/\text{cm}^2$  における電極電位）を示したものと考えられる。

以上より、 $\text{Pt}$  に酸素還元における浸漬電位を貴にする効果が、 $\text{LaMnO}_3$  に分極時における反応過電圧を抑制する効果があるために、 $\text{Pt-LaMnO}_3/\text{C}$  は良好な空気極として機能したと考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Masayoshi Yuasa, Naoki Tachibana, Kengo Shimano, "Oxygen reduction activity of carbon-supported  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  nanoparticles", Chemistry of Materials, Vol 25, 2013, pp. 3072-3079. (査読有り)

〔学会発表〕(計 2 件)

Masayoshi Yuasa, "Air electrode using perovskite-type oxides for metal-air batteries", Collaborative Conference on Materials Research 2014 (Invited), June 23-27, 2014, Incheon, Korea.

Masayoshi Yuasa, Naoki Tachibana, Kengo Shimano, "Perovskite-type Oxide as an Electrocatalyst for The Metal-Air Battery", 7<sup>th</sup> Asian Conference on Electrochemical Power Sources (Invited), November 24-27, 2013, Osaka, Japan.

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

湯浅 雅賀 (YUASA Masayoshi)  
九州大学・大学院総合理工学研究院・  
助教  
研究者番号：50404075