

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870899

研究課題名(和文) マンガン酸化物をベースとした新規高活性・高機能空気極触媒の開発

研究課題名(英文) Development of New Highly Active and Multi-functional Air Electrode Catalysts Based on Manganese Oxides

研究代表者

齋藤 守弘 (Saito, Morihiro)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：20408719

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：アニオン交換膜形燃料電池(AEMFC)やLi空気二次電池(LAB)といった次世代発電・蓄電デバイスの構築へ向けて、ペロブスカイト $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSO.4M)や MnO_2 ナノシート(MnNS)とナノカーボン(ケッチェンブラック(KB)、カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェン(GP))を組合せた新規空気極触媒の合成と、その酸素還元・酸素発生活性並びに酸化腐食耐性の評価を行った。その結果、いずれの系においても比表面積が大きく且つ黒鉛化度が高いCNTと組合せたLSO.4M/CNT及びMnNS/CNTが触媒活性と耐久性の双方の面で最もバランスの良い性能を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：New air electrode catalysts composed of a manganese oxide (perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSO.4M) or MnO_2 nanosheet (MnNS)) and nano-carbon materials (Ketjen black (KB), carbon nanotube (CNT) and graphene (GP)) were synthesized, and their oxygen reduction/evolution activities and durability against oxidative corrosion were evaluated for the development of next-generation energy conversion and storage devices such as anion-exchange membrane fuel cells (AEMFC) and Li-air secondary batteries (LABs). As a result, LSO.4M/CNT and MnNS/CNT catalysts using the CNT support with high specific surface area and high graphitization degree were found to exhibit the best balanced performances for both catalytic activity and durability.

研究分野：電気化学、燃料電池、リチウム電池

キーワード：高機能触媒 エネルギー変換

1. 研究開始当初の背景

近年、次世代発電・蓄電デバイスとして、アニオン交換膜形燃料電池(AEMFC)や Li 空気二次電池(LAB)等の開発が進められており、その空気極触媒となる安価・高活性・高機能な電極触媒の創製が急務となっている。とりわけ、LAB では従来研究例の比較的多い ORR 活性の向上だけでなく、逆反応である酸素発生反応(OER)活性の付与とその性能アップも望まれる。更に、これらのデバイスでは空気極側は充電時に 1 V vs. RHE (4 V vs. Li/Li⁺) 以上の貴な電位に晒されるため、同時に極めて高い酸化腐食耐性も必要である。そのような背景のなか、これまで我々の研究室ではペロブスカイト La_{1-x}Sr_xMnO₃ 担持ケッチェンブラック(LS_xM/KB)、MnO₂ ナノシート(MnNS)、ホランダイト K_xMnO₂ · yH₂O 等の種々の Mn 酸化物触媒に着目し、実用化へ向けた研究に取り組んできた。

2. 研究の目的

一般に、種々の Mn 酸化物はアルカリ水溶液中にて高い酸素還元反応(ORR)活性を示すことが知られており、資源的にも豊富で優位性がある。また、電極触媒としては大きな比表面積と高い電子導電性を有する触媒形態であることも併せて重要である。そのような観点から、本研究では上記の触媒のうち特にこれらの条件を改善・改良し易い、ペロブスカイト LS_xM/KB と MnNS 触媒の 2 つに絞って更なる触媒活性の向上と高耐久化を目指した。特に、Mn 酸化物の根本的課題は電子導電性が不十分であることである。そこで、LS_xM/KB では組成を ORR 活性の最も高い La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(LS_{0.4}M)に固定し、これをカーボンナノチューブ(CNT)やグラフェンなど KB 以外のカーボンへの担持(Fig. 1)を、MnNS では KB や CNT との複合化(Fig. 2)を行った。また、得られた触媒のキャラクタリゼーション、OER を含む触媒活性の評価、酸化腐食耐性等について詳細に検討した。

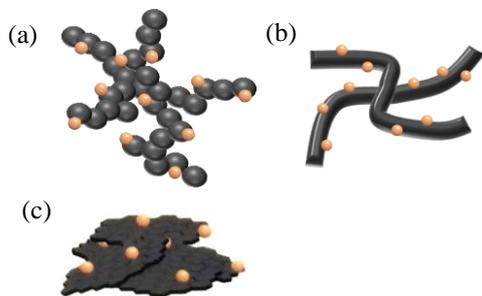


Fig. 1. Schematic illustrations of LS_{0.4}M/C catalysts. (a) LS_{0.4}M/KB, (b) LS_{0.4}M/CNT and (c) LS_{0.4}M/GP.

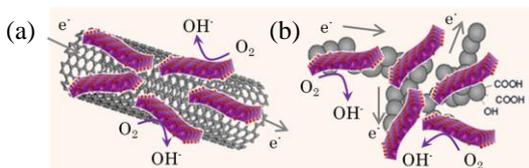


Fig. 2. Schematic illustrations of MnNS/C catalysts. (a) MnNS/CNT and (b) LS_{0.4}M/KB.

3. 研究の方法

(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_{0.4}M/C 触媒

ペロブスカイト粒子の逆ミセル法による合成(Fig. 3)は、まず金属源として Mn(NO₃)₂ · 六水和物(98%, 和光純薬)、Sr(NO₃)₂ · 六水和物(98%, 和光純薬)、La(NO₃)₃ · 六水和物(98%, 和光純薬)の各水溶液を化学量論比となるように調整・混合し、この溶液にシクロヘキサンと界面活性剤を添加・攪拌することで逆ミセル溶液(RM-A)を調製した。また、これとは別に KOH 水溶液、または KMnO₄ 水溶液にシクロヘキサンと界面活性剤を添加・攪拌した溶液(RM-B, RM-C)を、それぞれ作製した。本研究では、界面活性剤として分岐アルキル鎖を持つポリオキシエチレングリコール-モノ 4-ノニルフェニルエーテル(Fig. 4)を用いた。これら 3 つの溶液(RM-A, RM-B, RM-C)を所定の量で混合したのち、50 mL のシクロヘキサンに炭素担体(ケッチェンブラック (KB), カーボンナノチューブ (CNT), グラフェン (GP))を超音波分散した溶液を触媒粒子:カーボン担体 = 80 : 20 となるように混合し、水酸化物前駆体水を含む逆ミセル溶液を作製した。この前駆体溶液にメタノールを添加することで逆ミセルを破壊し、濾過・乾燥して水酸化物前駆体担持カーボンを得た。最後に、これを Ar 雰囲気下で所定の温度にて焼成し目的の触媒試料とした。得られた触媒試料は、X 線回折(XRD)分析より結晶構造の同定を、透過電子顕微鏡(TEM)観察にて LSM 粒子の各炭素担体上での分散状態を、TG-DTA 分析にて LS_{0.4}M 粒子の量を評価した。

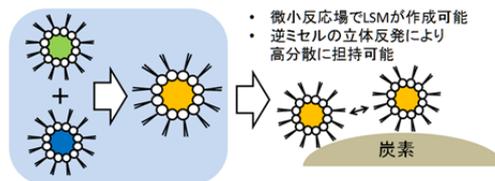


Fig. 3. Schematic illustration of a reversed micelle method.

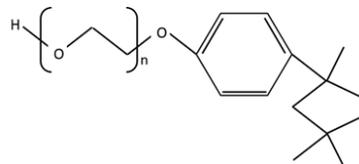


Fig. 4. Structural formula of polyoxyethylene glycol mono-4-nonylphenyl ether (n=5) as surfactant.

② MnNS/ナノカーボン複合触媒

MnNS は室温一段階溶液法にてコロイド溶液として合成した。この溶液に、カーボンナノチューブ(CNT, 20-30 nm)またはケッチェンブラック(KB, EC600JD)のエタノール分散溶液を混合後、LiCl 水溶液を添加・共沈させ、MnNS/ナノカーボン複合触媒(Mn/CNT, MnNS/KB)を得た。更に、MnNS の結晶性と

ナノカーボンとの接合性を向上するため、Ar 雰囲気下で熱処理(200°C~750°C)を施した。得られた触媒試料のキャラクタリゼーションは、LS_{0.4}M/C 触媒と同様に XRD 分析にて結晶構造の同定、TEM 観察で形状やナノカーボンとの混合・接合状態を評価した。

(2) RRDE 法による触媒活性の評価

触媒活性の評価には、回転リングディスク電極(RRDE)装置(日厚計測社製)を用い、対流ボルタンメトリー(HV)による ORR および OER 活性の評価を行った(Fig. 5)。1 mL の 1-ヘキサノールに 2 mg の触媒試料を超音波分散して得たスラリーをグラッシーカーボン(GC)ディスク電極上へ担持し、その上に 7 μL のアニオンバインダー (AS-4, トクヤマ社製)を塗布・乾燥して試験極とした。対極には Pt 線、参照極には標準水素電極(RHE)を用いた。また、電解液として酸素飽和の 0.1 M KOH 水溶液を用い、測定温度 50°C、試験極の回転数を 1600 rpm とし、ORR 活性は 0.05~1.0 V、OER は 1.0 V~1.6 V の電位範囲で走査することで HV 測定を行い、触媒活性を評価した。

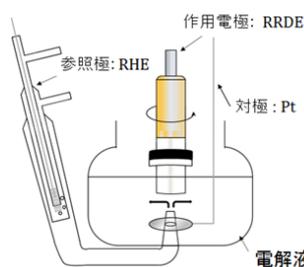


Fig. 5. Apparatus for RRDE measurement.

(3) 触媒試料の酸化腐食耐性の評価

(2) の触媒活性の評価と同様に RRDE 装置を用いて 1.0 V~1.5 V の電位範囲でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行い、1000 サイクル毎の電気二重層電流の変化率から触媒試料の酸化腐食による活性表面積の増加または減少から評価した。

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_{0.4}M/C 触媒

Fig. 6 に、各カーボン担体を使用して合成した LSM/C 触媒について、不純物相が現れない温度範囲で最も高温焼成にて得られた各触媒試料の XRD 分析の結果を示す。その結果、GP を担体とした場合に最も高温の 650°C での焼成が可能であり、続いて CNT(600°C)、KB(550°C)の順であることがわかった。これは、各炭素担体の黒鉛化度とも対応しており、より黒鉛化度の高いカーボン担体ほど焼成段階においてカーボンの燃焼による LSM の還元分解が進行しにくいことと相関性があるものと推察された。

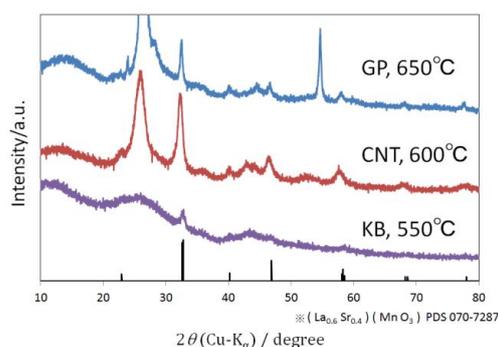


Fig. 6. XRD patterns of LS_{0.4}M/C catalysts using different carbon supports.

これらの触媒試料における LSM 粒子のカーボン担体への担持状態を観察すると(Fig. 7)、KB および CNT では担体上に LSM 粒子が比較的高分散に担持されていることが観察された。一方、GP では LSM 粒子が凝集しており、また比較的 Edge 部に多く担持されているように見受けられた。これは、平坦な Basal 面では LSM 粒子が物理的に吸着しにくいことに起因するものと考えられる。LSM 粒子の粒径は KB や CNT 担体ではそれぞれ 20~60 nm および 10~50 nm と小さく、一方 GP では 10~200 nm と比較的大きく、また分布に幅があることが確認された。すなわち、GP 担体は熱安定性の観点では優れているが、LSM 粒子を高分散に担持するという観点からは不利であることが示唆された。

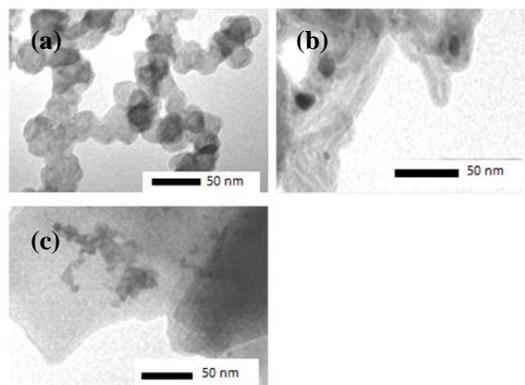


Fig. 7. TEM images of (a) LS_{0.4}M/KB, (b) LS_{0.4}M/CNT and (c) LS_{0.4}M/GP catalysts.

② MnNS/ナノカーボン複合触媒

Fig. 8 に、未処理及び 400°C と 750°C にて熱処理温度にて得られた触媒試料の TEM 像を示す。未処理試料では、いずれも MnNS がシート状に広がった状態でナノカーボンと混在しており、比較的高比表面積を維持したまま複合されていた。このことは、200°C で熱処理した試料もほぼ同様であった。熱処理温度が 400°C に上昇すると、MnNS はナノカーボンを取り囲むように収縮し、次第にナノ粒子状に変化し、750°C では数十~数百 nm まで粗大化した。XRD 分析の結果、この粒子は Mn₃O₄ であると同定された。

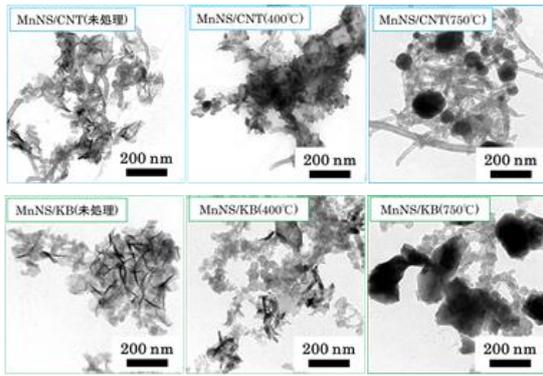


Fig. 8. TEM images of the MnNS/CNT and MnNS/KB composites without and with heat-treatment (400°C, 750°C) under Ar atmosphere.

(2) RRDE 法による触媒活性の評価

① ペロブスカイト $LS_{0.4}M/C$ 触媒

Fig. 9 及び Fig. 10 に、各触媒試料について HV 測定にて ORR 活性を評価した結果を示す。Fig. 9 は HV 曲線、Fig. 10 は ORR 電流が 100 mA 流れたときの電位を ORR 開始電位 E_{on} と定義してプロットした図である。その結果、ORR 電流としては LSM/KB が最も大きな値を示すが、 E_{on} としては LSM/CNT が最も高電位を示した。すなわち、CNT に担持された LSM 粒子は最も結晶性が良いため ORR 活性は高いが、粒子サイズも大きくなるため、KB 担持の LSM 粒子が結果的に最も大きな ORR 電流を流したものと考えられる。

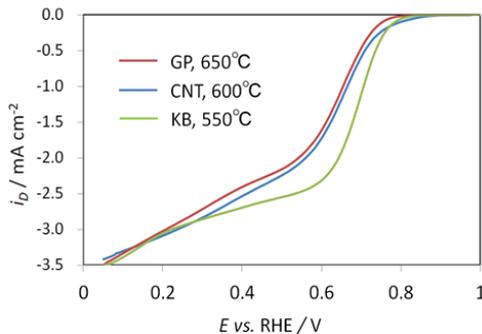


Fig. 9. HV curve of ORR for the $LS_{0.4}M/C$ catalysts using different carbon supports in O_2 saturated 0.1 M KOH at 50°C.

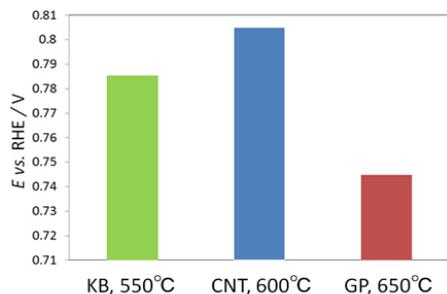


Fig. 10. Onset potential E_{on} of the $LS_{0.4}M/C$ catalysts for ORR.

Fig. 11 に、HV 測定の電位走査範囲を 1.0 ~1.6 V に変えて OER 活性を評価した結果を示す。OER 電流は ORR 電流と同様 KB 担持

にて最も大きいことがわかり、続いてかなり低活性ではあるが CNT、GP の順となることがわかった。すなわち、黒鉛化度が小さなカーボン担体ほど、OER 活性が高いことが示唆された。これらの電流値には高電位に晒されることによるカーボン担体の燃焼に起因する電流も含まれていると考えられるが、基本的には LSM 粒子の OER 活性はカーボン担体と比較してもそれほど高くなく、カーボンの比表面積や高活性な Edge 部分による OER やカーボン自身の腐食に由来する電流が見えているものと推測される。すなわち、実用化へ向けては LSM では OER 活性が不十分であり、異種金属元素置換などにより更なる高活性化が必要である。

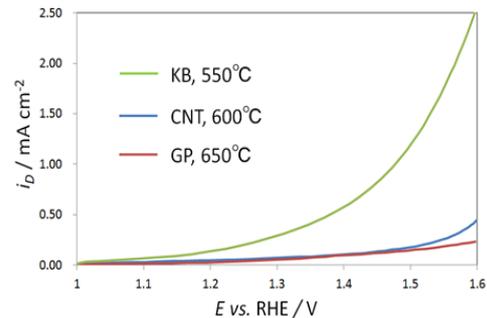


Fig. 11. HV curve of OER for the $LS_{0.4}M/C$ catalysts using different carbon supports in O_2 saturated 0.1 M KOH at 50°C.

② MnNS/ナノカーボン複合触媒

Fig. 12 に、 $LS_{0.4}M/C$ 触媒と同様に HV 測定にて評価した MnNS/ナノカーボン複合触媒の ORR 開始電位 E_{on} (@5.0 mA mg^{-1})を示す。いずれの触媒も 300°C~500°C の熱処理で ORR 活性が向上し、それ以上の温度では却って活性が低下した。すなわち、500°C までは MnNS の結晶性やナノカーボンとの接合性が向上するが、更に温度を上昇すると MnNS の凝集や Mn_3O_4 への変質の影響が大きくなり、活性が低下した。Fig. 13(a) に、400°C で熱処理した触媒試料の HV 曲線を示す。結果として、特に MnNS/KB 複合触媒にて MnNS 単体や MnNS/CNT よりも高活性を示した。これは CNT 及び KB のナノカーボン単体の触媒活性として KB の方が高活性であることにも起因するが、ORR 電流が大きく増加していることから、KB との複合化により MnNS 自身の触媒活性が大幅に向上したものと推測される。しかしながら、OER 活性の評価(Fig. 13(b))では、同様により高活性であるものの MnNS/KB 複合触媒や KB では 1 V vs. RHE 付近より大きな KB の酸化電流が確認され、酸化腐食耐性としては MnNS/CNT の方が有利であることが示唆された。すなわち、比表面積の大きな KB では触媒活性に対し、黒鉛化度の高い CNT では酸化腐食耐性に対し、より優れていることが明らかになった。

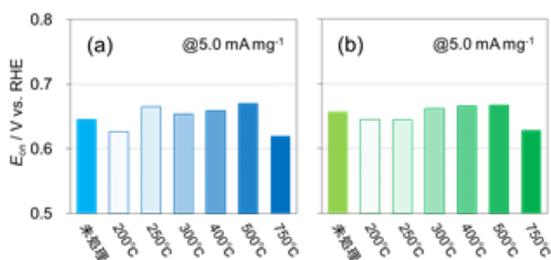


Fig. 12. Onset Potential E_{on} of ORR for the MnNS/nanocarbon composites in O_2 saturated 0.1 M KOH at 50°C. (a) MnNS/CNT and (b) MnNS/KB catalysts. Rotating rate: 1600 rpm.

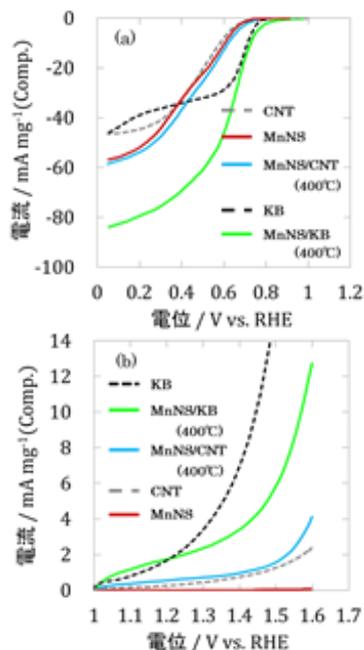


Fig. 13. HV curves of (a) ORR and (b) OER for the MnNS/nano-carbon composites heat-treated at 400°C under Ar atmosphere, MnNS, KB and CNT in O_2 saturated 0.1 KOH at 50°C.

(3) ペロブスカイト $LS_{0.4}M/C$ 触媒の酸化腐食耐性の評価

Fig. 14 に、各 LSM/C 触媒の耐久性試験の結果を示す。KB 担体では、初期 1000 サイクルで電気二重層容量が約 60%も増加しており、酸化腐食の観点からはやはり耐久性が弱いことが示唆された。一方、黒鉛化度の高い CNT や GP では優れた耐久性を示し、特に GP では 5000 サイクル後でも 10%以内の比表面積の変化まで酸化腐食が抑制できることが明らかになった。すなわち、OER 活性まで考えると、LAB 用空気極触媒としては CNT や GP のような黒鉛化度の高く酸化腐食耐性の強いカーボン担体を使用し、且つ高い ORR 活性と OER 活性の双方を兼ね備えた触媒粒子をいかに高分散担持するかが肝であると言える。

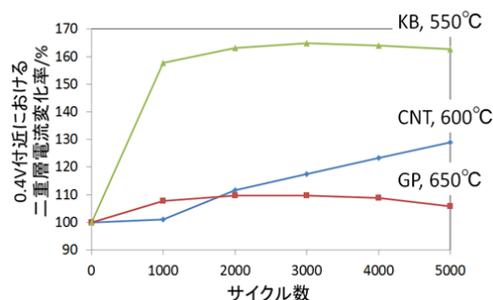


Fig. 14. Change in the electric double layer currents for the LSM/C catalysts using different carbon supports in N_2 saturated 0.1 M KOH at 50°C.

(4) 総括

本研究では、特にペロブスカイト $LS_{0.4}M/C$ 触媒と MnNS/ナノカーボン複合触媒を取り上げ、いずれもナノカーボンとの組み合わせによる触媒活性と酸化腐食耐性の向上について検討した。その結果、触媒活性に関しては ORR と OER 活性共にカーボン担体の比表面積が大きいことが有利に働き、担持される触媒粒子サイズや分散性を改善するなどの効果を示し、一方、酸化腐食耐性の面では黒鉛化度が高いことが重要であることが示唆された。結果として、いずれの触媒試料においても、CNT との組み合わせが最もバランスの取れた触媒となることを見出された。

今回自身の異動を挟み、新しい研究室を立ち上げる時期に重なり、一からの研究環境の整備ということもあり、実際に LAB セルや AEMFC 単セルへの応用展開まで進めることまでは至らなかったが、今後更にこれらの触媒系の研究を進展させ試作セルによる評価など実用化へ向けた検討を進めていく予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Takuya Kenko, Tatsuya Takakuwa, Morihiro Saito, Hideo Daimon, Akimasa Tasaka, Minoru Inaba, Yoshihiro Kadoma, Naoyuki Kumagai, Hidenobu Shiroishi, Takeo Hatai, Jun Kuwano, Oxygen Reduction Catalytic Activity of Hollandite-type Manganese Oxides, *Key Eng. Mater.*, **566**, 253-257 (2013). 査読有 DOI: 10.4028/www.Scientific.net/KEM.566.253

[学会発表] (計 16 件)

- ① Morihiro Saito, Shinpei Kosaka, Chiaki Tsukada, Hiroshi Suzuki, Hidenobu Shiroishi, Yumi Tanaka, Shiro Seki, New Air Electrode Catalysts Based on Mn Oxide Nanosheet/Nanocarbon Composite Materials for Li Air Batteries, 66th Annual Meeting on the International Society of Electrochemistry (5-7 October, 2015, Taipei, Taiwan).
- ② Morihiro Saito, Tatsuya Takakuwa, Takuya Kenko, Hideo Daimon, Akimasa Tasaka,

Minoru Inaba, Hidenobu Shiroishi, Takeo Hatai, Jun Kuwano, New Oxygen Reduction Electrocatalysts Based on Lanthanum Manganite Oxides and Their Application to the Cathode of AEMFCs, 222nd ECS meeting (30 October 2013, San Francisco, USA).

[図書] (計1件)

- ① 齋藤守弘, 現在、そして未来を支える蓄電池技術の動向と新しい蓄電デバイス創生へのチャレンジ, *ecom*, 25-27, 2015.

[その他]

- ① プロシーディングス
Morhiro Saito, Tatsuya Takakuwa, Takuya Kenko, Hideo Daimon, Akimasa Tasaka, Minoru Inaba, Hidenobu Shiroishi, Takeo Hatai, Jun Kuwano, New Oxygen Reduction Electrocatalysts Based on Lanthanum Manganite Oxides and Their Application to the Cathode of AEMFCs, *ECS Trans., Polymer Electrolyte Fuel Cells 13*, **58** (1) 1335-1345 (2013).
- ② 研究室ホームページ
<http://web.tuat.ac.jp/~saitoken/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 守弘 (SAITO MORIHIRO)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：20408719