

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420885

研究課題名(和文)高性能な金属空気二次電池用空気極のための触媒担持導電性酸化物の精密合成

研究課題名(英文)Efficient Synthesis of electrocatalyst loaded-conductive oxide for high-performance metal-air secondary batteries

研究代表者

湯浅 雅賀 (YUASA, Masayoshi)

近畿大学・工学部・講師

研究者番号：50404075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：充電可能な金属空気電池を構築するための、酸素発生反応(充電反応)に安定な電極材料の探索を行った。ニオブドープに酸化チタン(Nb-TiO₂)を検討した結果、Nb-TiO₂は充電電流に安定であり、これにLaNi_{0.5}Mn_{0.3}O₃を触媒として加えることで、酸素発生反応(放電反応)および酸素還元反応(充電反応)の両方の活性が向上した。グラフェンを検討した結果、グラフェンも酸素発生電流に対して安定であることを見出した。グラフェンの酸素発生活性の向上にはNiCo₂O₄が有効であった。

研究成果の概要(英文)：Stable electrode materials under oxygen evolution reaction (charging reaction of metal air battery) was investigated for the construction of metal-air secondary batteries. It was found that Niobium doped-TiO₂ (Nb-TiO₂) is stable under oxygen evolution reaction. LaNi_{0.5}Mn_{0.3}O₃ addition was effective for improving both the oxygen reduction reaction activity and oxygen evolution reaction activity of Nb-TiO₂. It was also found that graphene is stable for under oxygen evolution reaction. NiCo₂O₄ was effective for improving the oxygen evolution reaction activity of Nb-TiO₂.

研究分野：工学

キーワード：金属空気電池 二次電池 導電性酸化物 グラフェン

1. 研究開始当初の背景

金属空気電池は空気中の酸素を正極活物質とするため、電池内部には金属負極 (Zn, Al, Mg, Li 等)のみを保持する。そのため、金属空気電池はリチウムイオン電池をも凌ぐ高い理論エネルギー密度を有している (亜鉛空気電池: 1300 Wh/kg, リチウムイオン電池: 750 Wh/kg)。また、リチウムを負極とする場合以外は、水溶液電解液を用いるため、発火の危険が無く安全でもある。以上の利点により、金属空気電池はエネルギー問題解決に資する革新型電池として注目されており、特に高エネルギー密度な電源を要する電気自動車等への応用に大いに期待できる。しかし、カーボンに触媒担体 (導電補助剤)とした空気極を用いて空気電池の充電 (酸素発生)を行うと、カーボンが充電電流により酸化アノード酸化し分解を起こす。したがって、現行の金属空気電池は二次電池として機能しない。そこで、充電電流によるアノード酸化に耐性のある代替材料が必要とされている。カーボンの代替材料としてはアノード酸化に対する耐性の他に、電子導電性、放電反応 (酸素還元反応) および充電反応 (酸素発生反応) に対する活性、高比表面積が要求される。

2. 研究の目的

本研究では、アノード酸化による分解に耐性があり、かつ電子導電性を有すると考えられるニオブドープに酸化チタン (Nb-TiO₂) およびグラフェンをカーボン代替材料として着目し、これらの材料のアノード酸化に対する耐性を評価した。さらに、これらの材料の酸素還元特性と酸素発生特性を向上させるための触媒を検討し、充電・放電両方が可能かつ高性能な金属空気二次電池の構築を目指した。

3. 研究の方法

(1) Nb-TiO₂ の合成方法

Nb-TiO₂ のロッド状粒子を、Nb(OH)₅ 添加 TiO₂ 粉末の溶融塩処理により合成した。まず、市販の TiO₂ 粉末 (アナターゼ型、ルチル型、P25 (ルチル型とアナターゼ型が混在するナノ粒子)) を 7% アンモニア水溶液に分散させ、この溶液に塩化ニオブエタノール溶液 (0.37 M) をビュレットを用いて滴下することで、Nb(OH)₅ 添加 TiO₂ 粉末を作製した。得られた Nb(OH)₅ 担持 TiO₂ 粉末を、NaCl と Na₂HPO₄ の混合物 (重量比 4:1) に、TiO₂ と Na₂HPO₄ の重量比が 1:1 となるように混合した。その後混合物をアルミナるつぼに移し、箱形電気炉内で 825 °C で 12 時間の溶融塩処理を行い、Nb-TiO₂ を得た。自然放冷後、るつぼ内の試料に 0.1 M 塩酸および精製水を加えて NaCl, Na₂HPO₄ を除去し、Nb-TiO₂ を回収した。次に、得られた Nb-TiO₂ と NaBH₄ を重量比 1:8 で乳鉢で混合し、一軸加圧成型によりペレットを作製した。得られたペレットを窒素流通

下 365 °C で 20 時間加熱することで、Nb-TiO₂ の還元処理を行った。還元処理を施した Nb-TiO₂ ロッド状粒子には、触媒として LaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ を 30wt% 担持した。

(2) グラフェンの合成方法

グラフェンの合成は、グラファイトの化学剥離により合成した。まず、市販のグラファイト粉末を濃硫酸中に添加し、さらに過マンガン酸カリウムを加えることでグラファイトを酸化し、酸化グラファイトを得た。得られた酸化グラファイトを遠心分離と透析を繰り返すことにより洗浄した後、超音波 (45kHz) を 4 時間照射することで酸化グラフェンの層状構造を単層に剥離し、酸化グラフェン分散液を得た。得られた酸化グラフェン分散液を耐圧容器に入れ、120 °C で 40 時間加熱することで還元し、グラフェンを得た。グラフェンには、触媒として Ni₂CoO₄ を 30wt% 添加した。

(3) 電気化学特性の評価方法

Nb-TiO₂ ロッド状粒子の安定性は、試料を薄膜電極にして、サイクリックボルタンメトリーにより評価した。まず、Nb-TiO₂ ロッド状粒子とアニオン交換樹脂をイオン交換水に添加して試料インクを作製した後、試料インクを直径 4mm の金ディスク上に滴下、乾燥することで薄膜電極とした。得られた薄膜電極を 1 mol/L KOH 水溶液に漬けて、参照極を Hg/HgO 電極、対極を Pt 線として、電位 0 ~ 1 V vs. Hg/HgO にてサイクリックボルタンメトリーを行い、アノード電流の大きさの経時変化からアノード電流に対する安定性を評価した。

電極反応の起こる電極反応層と、電解液の漏洩を防ぐガス供給層の 2 層からなる空気極を作製した。電極反応層用の粉末は上記の方法で合成した Nb-TiO₂ にポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を混合することで作製した。ガス供給層用粉末は、疎水性アセチレンブラックに PTFE を混合して作製した。電極反応層用粉末、ガス供給層用粉末それぞれを Ni メッシュ上に冷間プレスしてシート状とした後、360 °C でホットプレスすることで両層を結着し、空気極とした。得られた空気極をテフロン製のセルに固定した後、電解液を 8M KOH (60 °C) 参照極を Hg/HgO 電極、対極を Pt メッシュとして、空気極背面に乾燥空気を供給しながら一定値のカソード電流 (酸素還元反応) およびアノード電流 (酸素発生反応) を印加しつつ、電極電位を計測することで分極曲線を作製し、空気極の酸素還元活性および酸素発生活性を評価した。

グラフェンについても、Nb-TiO₂ と同じ方法で薄膜電極および空気極を作成した。安定性の評価は、グラフェン空気極に 8mol/L KOH 水溶液を電解液として 100mA/cm² のアノード電流を印加し、グラフェン空気極 - Hg/HgO 参照電極間の電極電位の経時変化を計測す

ることを行った。酸素発生特性は、薄膜電極を 1mol/L KOH 水溶液に浸し、参照極を Hg/HgO、対極を Pt 線として電位 0 ~ 0.9 V vs. Hg/HgO の範囲でのリニアスイープボルタンメトリーにより評価を行った。

4. 研究成果

(1) Nb-TiO₂ の合成条件検討と電気化学特性

まず、原料として用いる TiO₂ の種類 (ルチル型、アナターゼ型、P25) により溶融塩処理で得られる Nb-TiO₂ の結晶相および形状の違いを比較した。X 線回折により溶融塩処理後の結晶相を調べた結果、Nb-TiO₂ の原料としてルチル型、アナターゼ型、P25 いずれの TiO₂ 粉末を用いた場合でも、溶融塩処理後はルチル型となることがわかった。しかし、原料の種類により粒子形状は大きく異なり、ルチル型を用いた場合は数十 μm の凝集体が、アナターゼ型を用いた場合は 50-100nm 程度の大きさの球状粒子が、P25 を用いた場合は直径約 100nm、長さ約 500nm のロッド状の Nb-TiO₂ 粒子が得られることがわかった。空気極への酸素の拡散性を考慮すれば、ロッド状粒子が空気極材料として適切であると考えられるので、P25 を原料として合成した Nb-TiO₂ ロッド状粒子を空気極材料として検討することとした。

得られた Nb-TiO₂ ロッド状粒子について、アノード酸化に対する安定性を評価した。従来の材料であるカーボンブラックは、電位 0 ~ 1.0 V vs. Hg/HgO の範囲にてサイクリックボルタンメトリーを行うと、酸素発生反応による電流値が電位サイクルを繰り返すとともに減少し、カーボンが酸素発生反応により分解することが確認された。一方で Nb-TiO₂

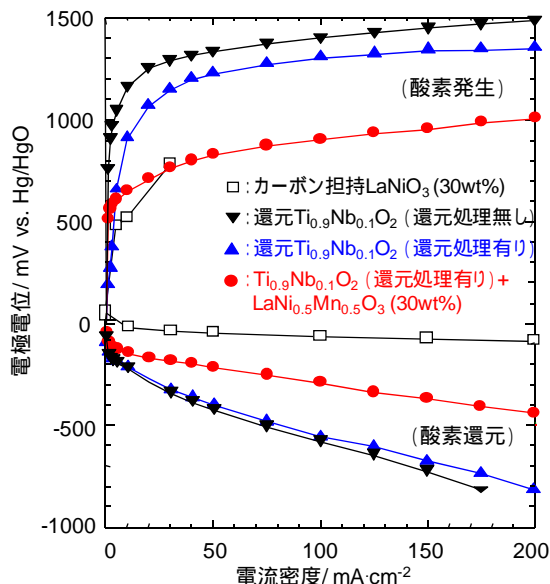


図 1 カーボンブラックおよび Nb-TiO₂ を用いた空気極の酸素還元反応 (放電反応) 特性と酸素発生反応 (充電反応) 特性

の場合は、20 サイクル後も酸素発生反応による電流値はほぼ変化しなかった。よって Nb-TiO₂ は酸素発生反応に対して安定であり、充電可能な金属空気電池の電極材料として有望であることが明らかとなった。

次に、Nb-TiO₂ ロッド状粒子を用いて空気極を作成し、酸素還元特性 (放電反応特性) および酸素発生特性 (充電反応特性) を評価した。図 1 に、従来の材料であるカーボンブラックに LaMnO₃ 触媒を担持した空気と、Nb-TiO₂ (還元処理有り) と無し (還元処理無し) の 2 種類を用いた空気極、Nb-TiO₂ (還元処理有り) に LaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ 触媒を担持した空気極の酸素還元特性と酸素発生特性を示す。Nb-TiO₂ の用いた空気極はいずれも、カーボンブラックを用いた空気極とは異なり、酸素還元反応も酸素発生反応も安定に行うことができた。Nb-TiO₂ に対する還元処理の有無を比較すると、還元処理を行ったものの方が、酸素還元反応、酸素発生反応いずれに対しても高い活性を示しており、Nb-TiO₂ に対する還元処理には酸素還元反応と酸素発生反応の活性を高める効果があることが明らかとなった。Nb-TiO₂ (還元処理あり) に LaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ 触媒を担持した結果、酸素還元反応、酸素発生反応いずれにおいても Nb-TiO₂ のみの場合に比べて活性が向上しており、LaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ が二元機能触媒として機能することが明らかとなった。

(2) グラフェンの電気化学特性

カーボンブラックを用いた空気極とグラフェンを用いた空気極について、100mA/cm² のアノード電流の印加により酸素発生反応に対する安定性を調べた結果、従来の材料であるカーボンブラックを用いた空気極はアノード電流の印加後、ただちに電極電位が上昇し続け分解が進行したが、グラフェンを用いた空気極は 120 分経過後も電極電位の数値が安定しており、グラフェンがアノード電流に対して安定であることが明らかとなった。

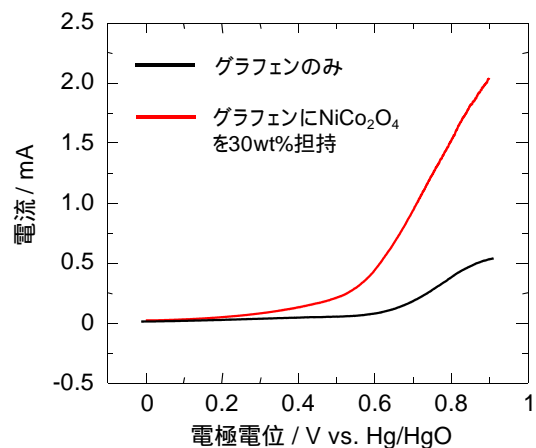


図 2 グラフェンおよび NiCo₂O₄ 担持グラフェンを用いた薄膜電極のリニアスイープボルタンメトリー

このグラフェンの酸素発生特性を向上させるため、 NiCo_2O_4 を酸素発生触媒としてグラフェンに担持し、これを薄膜電極にして酸素発生特性を測定した。その結果、 NiCo_2O_4 担持グラフェンはグラフェンのみ場合に比べて大きな酸素発生電流が得られており、 NiCo_2O_4 がグラフェンの酸素発生特性向上に有効であることが明らかとなった(図2)。

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 0 件)

[学会発表](計 4 件)

湯浅 雅賀, “酸化チタン微粒子を用いた金属空気二次電池用空気極の検討”, 日本セラミックス協会第29回シンポジウム, 2016年9月7~9日, 広島大学(広島県東広島市)

湯浅 雅賀, 未永 侑子, “金属空気電池の二次電池化に向けた電極材料の構築”, 第15回近畿大学環境科学研究会, 2016年8月8~9日, 近畿大学生物理工学部(和歌山県紀伊市)

Masayoshi Yuasa, “Carbon-supported perovskite nanoparticle catalyst for metal-air battery, fuel cell and brine electrolysis”, Joint International Symposium on 「Regional Revitalization and Innovation for Social Contribution」 and 「e-ASIA Functional Materials and Biomass Utilization 2015」 (Invited), October 1, 2015, Tagawa, Japan

Masayoshi Yuasa, Kengo Shimanoe, Airelectrode using perovskite-type oxide for metal air batteries, Collaborative Conference on Materials Research 2014 (Invited), 2014 June 23-27, 2014, Incheon, Korea.

6. 研究組織

(1)研究代表者

湯浅 雅賀 (YUASA, Masayoshi)

近畿大学・産業理工学部・講師

研究者番号: 50404075

(2)研究分担者

なし