

触媒粒子とカーボン粒子の複合化による 高性能酸素発生反応用触媒の開発

Preparation of the electrochemical catalyst for oxygen evolution reaction
by hybridization between the catalyst and the carbon particles

研究代表者 北見工業大学 応用化学系 教授 大野智也

Tomoya Ohno, Shigeto Hirai

In this research, the microstructure control of the air-electrode for metal-air rechargeable battery was attained by dispersion control of the electrochemical catalyst and the conductive carbon particles in the ink. The catalytic activity for oxygen evolution reaction (charging reaction) of the prepared air-electrode was improved by dispersion control of the catalyst particles in the air-electrode which could be due to the increasing of the electrochemical surface area although the same catalyst was applied. In addition, the reasonable dispersion condition in the ink was changed by changing the particle ratio between the electrochemical catalyst and the conductive carbon particles diameters.

要旨

本研究では、金属空気二次電池の空気極作製を指向した、高性能電気化学触媒と導電助剤の複合化による酸素発生反応（充電反応）への触媒活性の向上を試みた。その結果、ナノ粒子触媒として一般的な $Mn_{3-x}Co_xO_4$ と粒径がほぼ同程度の導電助剤となるカーボンブラック粒子を複合化させる際、インク中でそれぞれの粒子をヘテロ凝集させる事で、空気極を想定した構造中で、触媒粒子が分散した構造を採る事を確認した。これにより、電気化学的有効表面積(ECSA)が向上し、触媒材料自体は変化していないため過電圧は変化しないものの、電流密度が大幅に増加、すなわち触媒活性が向上した。また電気化学触媒粒子と導電助剤粒子の粒径比により、インク内での最適な分散制御条件が異なる事も示した。

1. 緒言

近年エネルギー貯蔵の観点から大容量二次電池の開発が盛んに行われており、特に全固体型リチウムイオン二次電池の開発が急速に進んでいる⁽¹⁾。さらに空気中の酸素が活物質として利用可能であるため、カソードの制限がなくなることから、エネルギー密度がリチウムイオン二次電池以上になると想定される金属空気電池についても、注目が集まっている⁽²⁾。しかし金属空気電池の現状は、放電のみ可能な一次電池が販売されているが、充電可能な二次電池は生産されていない。これは、金属空気電池の充

電反応である酸素発生反応(OER)に対して有効な電気化学触媒が現在も多くの研究グループによって研究中であるためである。

我々の研究グループでは、このような酸素発生反応触媒の探索を先行研究として実施しており、3d遷移金属酸化物の中から電子局在性と電子遍歴性を考慮した結果、 $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ (CSRO)が優れたOER活性を示す電気化学触媒である事を報告している⁽³⁾。またCSRO触媒のインク中での分散制御を実施する事で、空気極を想定した構造体を作製した際、CSRO触媒粒子の空気極内での分散性が改善され、電気化学的有効表面積(ECSA)が向上したため、OER活性が大幅に向上する現象について確認した⁽¹⁾。すなわち金属空気二次電池を作製する際、最適な空気極を設計するためには、電気化学触媒そのものの材料探索及び材料合成の他に、それら触媒材料や導電助剤となるカーボンブラック粒子の凝集・分散制御が必要不可欠であると結論付けた。

そこで本研究では、このような触媒粒子及び導電助剤粒子の最適な凝集・分散制御を実施する事で、CSRO触媒粒子以外の一般的な電気化学触媒であっても空気極の構造制御が可能であり、触媒活性の向上が期待できるかについて検討した。またこのような凝集・分散制御は、触媒粒子と導電助剤粒子の粒径比が異なる場合、凝集時のそれぞれの粒子の配位状態が異なるため、実装する触媒粒子の粒径によって最適分散条件が異なる事が予想できる。そのためカ

ーボンブラック粒子とほぼ同程度の粒径を持つ $\text{Mn}_3\text{-}_x\text{Co}_x\text{O}_4$ 触媒粒子, またカーボンブラック粒子よりも粒径が少し大きいサブミクロンサイズの平均粒径を有する $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO) 触媒粒子をモデル粒子として選択し, それぞれの場合における最適な凝集・分散制御の検討, またそれによる触媒活性への影響について評価した. そしてこれらの結果を取り纏め, 触媒粒子とカーボンブラック粒子の粒径比の違いによる最適な分散制御条件についても併せて検討した.

2. 予想される結果

ナノ粒子同士のインク内での凝集・分散制御による, 得られた構造体の構造制御への影響については, 主に粉体工学の分野で研究が進められており, 特にスプレードライを用いた微構造制御について, Okuyama 等によって報告されている⁽⁴⁾. Okuyama 等の報告では, それぞれ複合化させる粒子同士をインク内でヘテロ凝集可能な状態にゼータ電位を制御する事で, 高度に複合化した複合粒子をスプレードライ法で作製可能であるとしている. しかし, 本研究で作製する空気極作製の場合, スプレードライ法に比べて乾燥速度が遅く, 乾燥時の毛管凝集力の効果が異なる事が予想できる. また本研究の予備研究である CSRO 触媒粒子を用いた検討では, インク内で CSRO 触媒粒子とカーボンブラック粒子がヘテロ凝集する条件ではなく, CSRO 粒子の静電反発力が増加する領域において最適な微構造を持つ空気極が得られた. これは CSRO 触媒粒子の粒径が数ミクロンと, カーボンブラック粒子の粒径 51 nm と比べて圧倒的に大きいため, それぞれの粒子の粒径比が 0.05 以下となり, 構造体を形成する場合, これらの粒子は平面的な配置である二配位が想定されるが, 実際の空気極は三次元であるため, カーボンブラック粒子がある程度凝集して, CSRO 粒子の粒子間隙に配置されたと考えた. すなわち, ヘテロ凝集によるそれぞれの粒子の複合化ではなく, 単純に CSRO 粒子の分散状態によって空気極の微構造が影響を受けた. しかし, カーボンブラック粒子と触媒粒子の粒径がほぼ同じ場合は, 構造体として想定されるそれぞれの粒子の配位数は, 8-12 配位となり立体的な配置が期待出来る. このような場合, 本研究の乾燥速度はスプレードライの場合とは異なるが, 理論的には Okuyama 等の報告と同

様の現象が起こると予想できる. すなわち, MCO 触媒及び CCO 触媒を用いた場合, カーボンブラック粒子と触媒粒子をインク内でヘテロ凝集させる事で, 空気極内で触媒粒子が分散して配置し, ECSA の大きな空気極の形成が可能であると着想した.

3. 実験方法

本研究で使用した MCO 触媒及び CCO 触媒はそれぞれ液相合成により調製した⁽⁶⁾. ここで MCO 触媒は共沈法により調製し, CCO 触媒は硝酸カルシウムと硝酸コバルトを出発原料としたクエン酸法により調製した. それぞれの粒子の粒度分布は ELSZ-1000 による後方光散乱法で, そしてゼータ電位は電気泳動により評価した. また得られた触媒粒子の粒子形状は走査型電子顕微鏡により観察した.

得られた触媒粒子とカーボンブラック粒子を分散させた空気極作製のインクは, ナフィオン, KOH, THF をそれぞれ 2:1:7 vol.% で混合した溶媒に, カーボンブラック粒子:触媒粒子が 1:5 wt.% となるように分散させた. またインク内のそれぞれの粒子のゼータ電位を制御するため, インクの pH を KOH の滴下により制御した. 作製したインクは超音波による分散を 1 分間実施する事で, インク内でそれぞれの粒子が比較的分散した空気極作製用インクを調製した.

作製した空気極は, 回転リングディスク電極を用いてバイポテンショスタット (Model 701E) により電気化学測定を行い, ECSA 及び酸素発生反応に対する触媒活性を評価した. 本研究では, 空気極を積層した回転リングディスク電極の電位を 0.1 M KOH 70 mL 中で, 参照電極 (Hg/HgO) (0.926 V vs. RHE) に対して掃引し, スキャン速度 10 mV/s, 測定範囲 0.3 - 0.9 V (vs. Hg/HgO) の条件で電気化学測定を実施した.

4. 結果

4. 1 触媒粒子の粉体特性

はじめにカーボンブラック粒子と本研究で使用したそれぞれの電気化学触媒粒子の SEM 観察像を図 1 に示す.

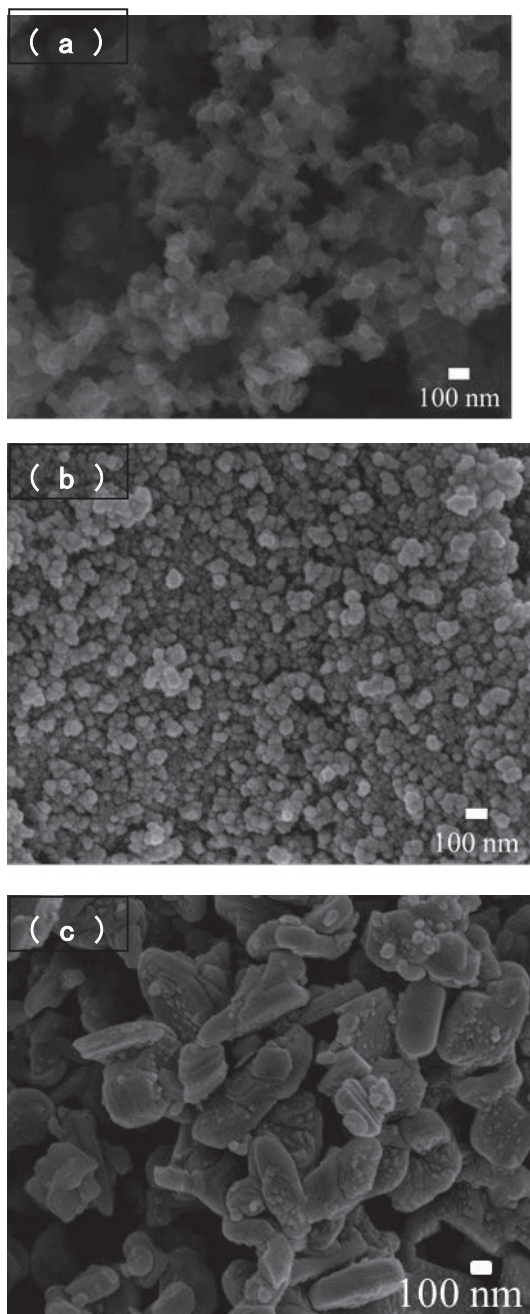


図1 本研究で使用した粒子のSEM観察像 (a) カーボンブラック粒子(導電助剤粒子), (b) MCO 触媒粒子, (c) CCO 触媒粒子

図1より、カーボンブラック粒子の粒径は51 nmであり比較的球状かつ単分散に近い分布を有する事を確認した。また複合化対象となる電気化学触媒粒子については、MCO 触媒粒子では52 nm程度の平均粒子径を持ち、カーボンブラック粒子と同様にほぼ球状かつ単分散に近い粒度分布であった。これに対してCCO粒子では、平均粒径は128 nm程度であったが、楕円形状かつ粒度分布が比較的広い事を確認し

た。しかしその粒度分布は、最大径で300 nm程度、最小径で100 nm程度となっており、カーボンブラック粒子との粒径比は0.51~0.17程度となり、これは6配位から3配位を採ると考えられる。また平均粒径128 nmで考察すると、粒径比は0.40となり、4配位が想定される。そこで本研究では、MCO触媒粒子は、カーボンブラック粒子と8配位を採り、CCO触媒粒子は4配位を採ると想定して、以降の凝集・分散に関する検討を行った。

図2に、それぞれの触媒粒子とカーボンブラック粒子のゼータ電位のpH依存性を示す。

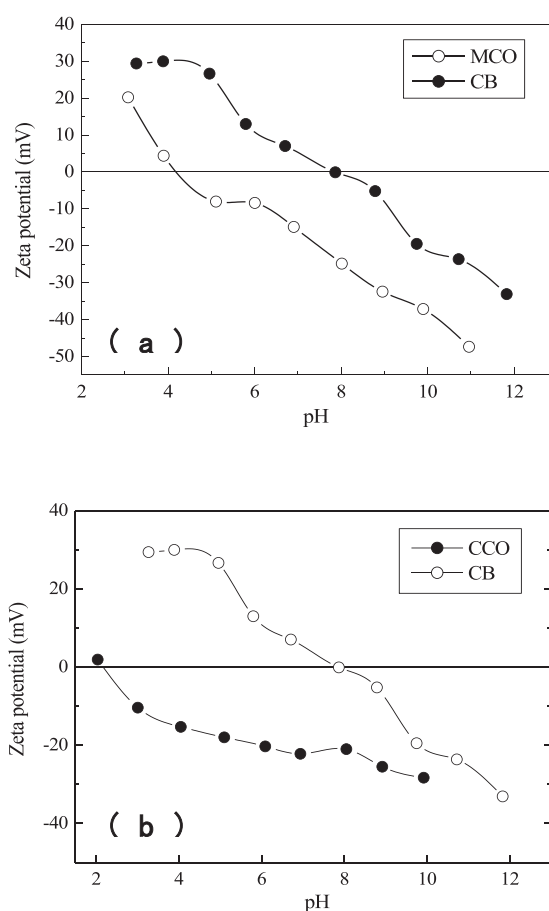


図2 それぞれの粒子のゼータ電位のpH依存性 (a) MCO 触媒粒子とカーボンブラック粒子, (b) CCO 触媒粒子とカーボンブラック粒子

図2より、カーボンブラック粒子とそれぞれの電気化学触媒粒子の等電点(ゼータ電位が0となる点)は異なっており、空気極作製用インクのpHを制御することで、それぞれの粒子をインク内でヘテロ凝集

させる事が可能な領域が存在している事を確認した。例えば、CCO 触媒粒子とカーボンブラック粒子を分散させたインクを調製した場合、インクの pH を 5 とする事で、インク内でカーボンブラック粒子のゼータ電位は負になるが、CCO 触媒粒子のゼータ電位は正となり、お互いにヘテロ凝集させる事が可能となる。これに対してインクの pH が 9 の場合では、それぞれの粒子のゼータ電位は負となり、全ての粒子がインク内で静電的に反発するため、分散状態を保ったインクを作製する事ができる。さらにインク pH が 8 の場合では、CCO 触媒粒子はインク内で反発しているが、カーボンブラック粒子は等電点のため静電反発力がなくなり凝集しやすい条件となる。本研究ではそれぞれの触媒粒子に対して、前述したヘテロ凝集領域、完全分散領域、カーボンブラック粒子の凝集領域の 3 点に特に注目して、インク内の各粒子の凝集分散制御による空気極の微構造への影響について検討した。

4. 2 MCO 触媒粒子を用いた空気極

はじめにカーボンブラックと 8 配位が想定される MCO 触媒粒子を用いた場合における、インク内の凝集分散制御による空気極の微構造及び特性への影響について示す。

一般的に構造内の粒子の分散状態は、表面積の測定もしくは EDS を用いた元素マッピングにより評価する。そこで本研究でもはじめに、上述した三領域の分散制御を実施して、それぞれのインクを用いて作製した空気極の元素マッピングを測定した。また一般的な空気極は、ナフィオンを用いて膜形成をするため、膜内部の粒子の構造を評価する事は出来ないため、EDS 測定に使用した空気極はナフィオンを添加せず、粒子のみで構成されている。結果を図 3 に示す。

図 3 では白が Mn 元素の位置を示しており、白部分が触媒粒子と考察できる。また図 2 の結果から、pH = 5 がヘテロ凝集領域、pH = 8 がカーボンブラック粒子が凝集領域、pH = 9 が完全分散領域である。図 3 より、pH = 5 及び 8 では、明らかに二次凝集粒子と思われる巨大な粒子の存在が確認できているが、分解能の問題からこれら二次凝集粒子内の構造を確認することが出来ない。

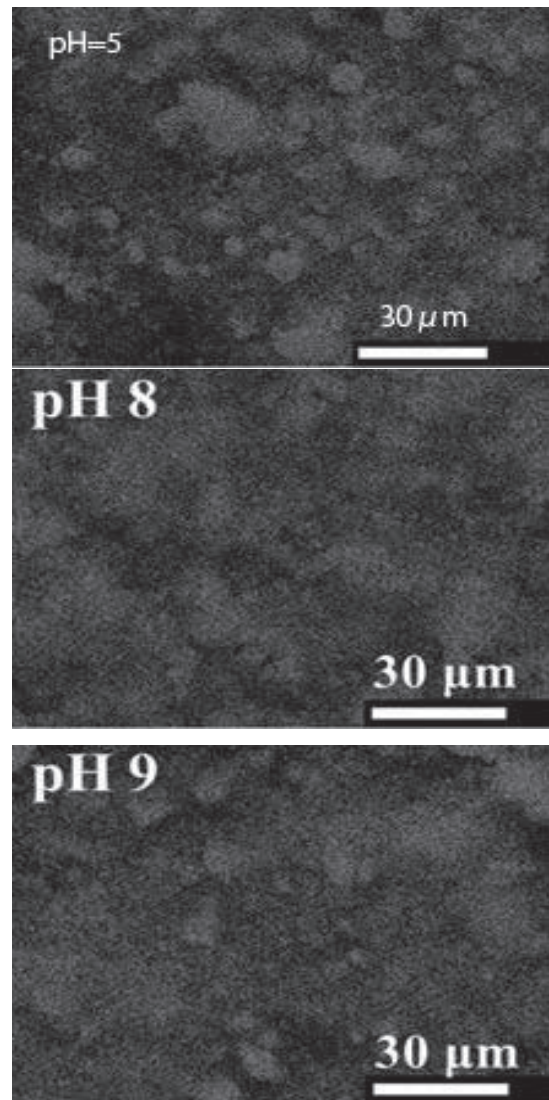


図 3 MCO 触媒粒子とカーボンブラック粒子で作製した空気極の EDS 測定結果 (白: Mn)

さらに EDS 測定は表面領域のみに対する測定であり、空気極内部の粒子構造の確認はできない。すなわち EDS の評価のみでは、空気極を構成する粒子の分散状態を完全に理解することが出来なかったため、表面積の測定から触媒粒子の分散性について評価する事を試みた。

ここで一般的に材料の表面積は窒素吸着法により評価される。しかし本研究の場合では、カーボンブラック粒子の表面積が大きいため、一般的な窒素吸着で表面積を評価した場合、カーボンブラック粒子の表面積の影響を大きく受けるため、触媒粒子のみの表面積の評価及び分散性について議論することが出来ない。そこで本申請研究では、電気化学測定に

よる電気化学的有効表面積(ECSA)の測定を行うことで、電気化学触媒粒子のみの表面積を可視化した。これは図4に示すように、カーボンブラック粒子は窒素吸着法で表面積を測定すると131 m²/gと大きな値を採るが、カーボンブラック粒子のみで構成した構造体の酸素発生反応に対する活性はほとんどない。すなわちカーボンブラック粒子は電気化学反応にほとんど寄与していないため、ECSAで評価される値は、電気化学触媒表面のみの値として見做すことが出来る。

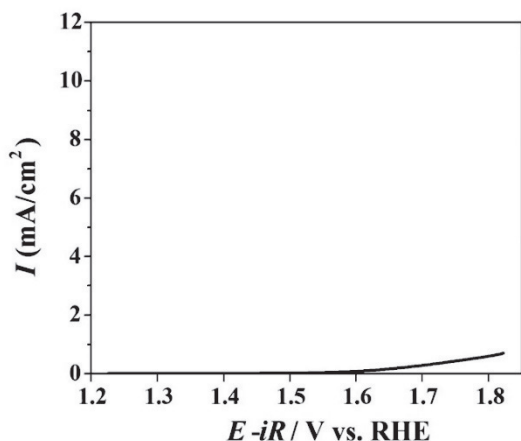


図4 カーボンブラック粒子のみで作製した構造体のOER 電流密度

しかし電気化学測定により ECSA の正確な値を決定する事は非常に困難である。そこで本研究では ECSA を可視化するため、電気二重層の容量の評価により、相対的に ECSA の大小について検討した。

図5に ECSA の評価のため、それぞれの空気極に対して可逆水素電位で 1.1 から 1.2 V の範囲でサイクリックボルタンメトリーを測定し、スキャン速度を 5 から 30 mV まで変化させた結果、そして可逆水素電位 1.15 V における電流密度とスキャン速度の関係を示す。

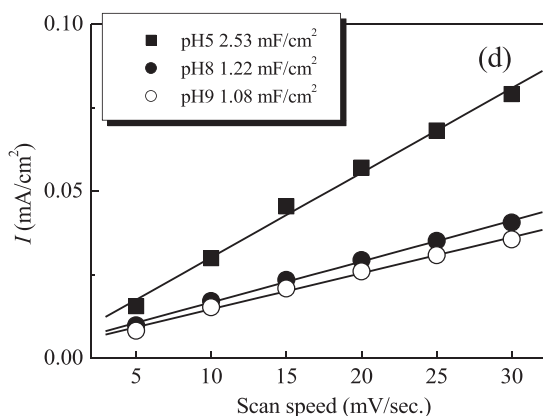
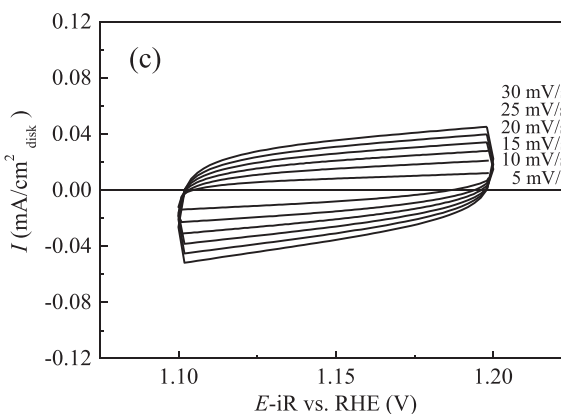
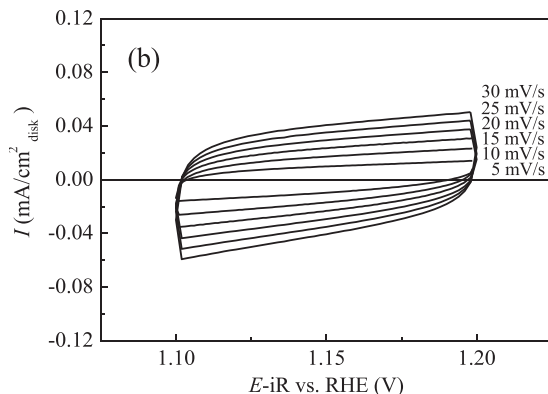
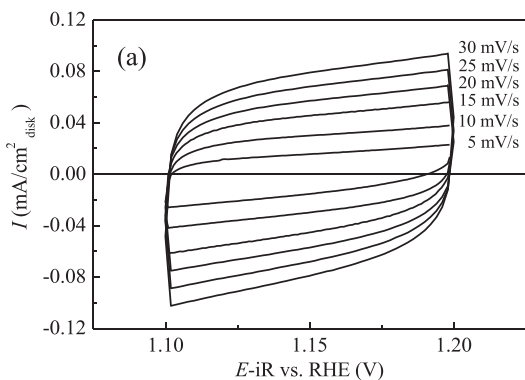


図5 それぞれの空気極における電気化学測定の結果 (a) pH = 5 のインクを用いた空気極, (b) pH = 8, (c) pH = 9, (d) 可逆水素電位 1.15 V における電流密度とスキャン速度の関係

図5(d)の傾きより電気二重層の容量を算出したところ、pH = 5 のインクを用いた空気極において最大の容量となる 2.53 mF/cm²となった。また ECSA はこの容量と比例するため、pH = 8 や 9 のインクで作製した空気極に比べて、pH = 5 のインクを用いた場合では約 2 倍の ECSA を有する、すなわち電気化学触媒粒子が空気極内で分散して存在していると結論づけ

た。また図3のEDSの結果では、pH=5とpH=9のインクを用いて作製した空気極は双方共に二次凝集粒子が形成されているが、インク内でヘテロ凝集を形成している場合は、インク内での各粒子のヘテロ凝集構造が維持されて二次凝集粒子が形成されたため、電気化学触媒粒子の分散性が維持されたと考えられる。これに対してpH = 9の条件では、インク内でそれぞれの粒子が完全に分散していたため、空気極を作製する際、すなわち乾燥時の毛管凝集力が働いたことでこれらの粒子が無秩序に凝集したため、結果的に触媒粒子の分散性が維持されなかったと考察した。

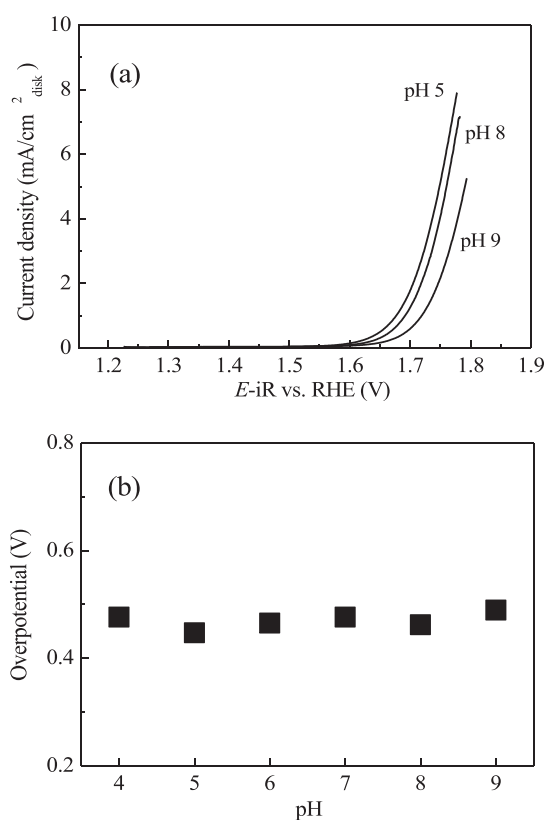


図6 各 pH のインクで作製した空気極の電気化学測定の結果 (a) 構造による OER 活性への影響 (b) 構造による過電圧への影響

図6にそれぞれの空気極における OER 活性を示す。図6(a)より、同一の触媒材料を用いても空気極中の電気化学触媒粒子の分散性の違い(ECSA の違い)により、電流密度の増加率が大幅に異なる事を確認した。これに対して図6(b)から、構造の違いによる過電圧の違い(エネルギー損失の違い)は確認出来なかった。過電圧は触媒材料の材料そのものに起因する因子であるため、触媒材料に違いがない本申請研究のケー

スでは、変化がなかったといえる。

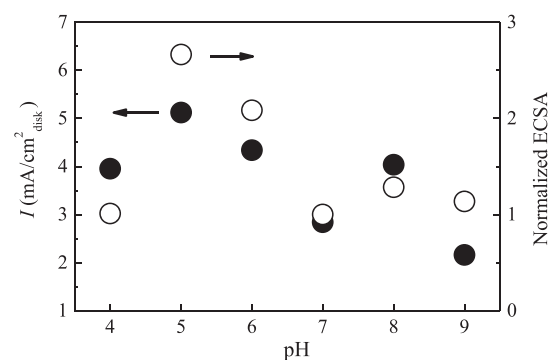


図7 可逆水素電位 1.75 V 時の電流密度と ECSA の相関関係
また図7より、図6で確認出来た電流密度の違いは、ECSA の違いと一致しており、インク内での分散制御により空気極の ECSA が増加する事で、OER 活性が向上する事が示された。またカーボンブラック粒子と 8 配位が想定される MCO 触媒粒子の場合、予備研究で示した CSRO 触媒粒子の場合とは異なり、インク内で各粒子をヘテロ凝集させる事で、空気極中の ECSA が増加し、触媒活性が向上すると結論づけた。

4. 3 CCO 触媒粒子を用いた空気極

MCO 触媒粒子を用いた場合、CSRO 触媒粒子(配位数 2 を想定)の場合と最適な凝集・分散条件が異なる事が示された。そこで本研究ではこの境界となる配位数を評価するため、MCO と CSRO 粒子の間の粒径となる CCO 触媒粒子についても、MCO 触媒粒子の場合と同様の検討を行った。すなわち図2から、CCO 粒子とカーボンブラック粒子がヘテロ凝集する領域、完全に分散する領域、カーボンブラック粒子が凝集しやすい領域の pH を検討し、それぞれの pH でインクを調製した後に空気極を作製し、得られた空気極の ECSA 及び OER 活性を評価した。

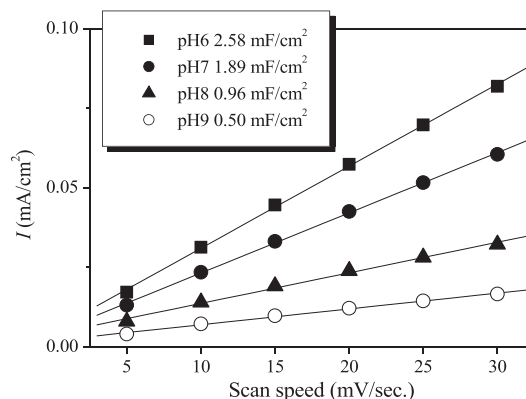


図8 それぞれの空気極における電気化学測定の結果から解析した可逆水素電位 1.15 V における電流密度とスキャン速度の関係

図 8 に CCO 触媒粒子とカーボンブラック粒子を用いて調製したインクにより作製した空気極の、ECSA の測定結果を示す。図 8 より、pH = 6 にインクの pH を調整した場合の空気極において、最大となる ECSA が得られた。図 2 (b) より、CCO 触媒粒子を用いた場合、pH = 6 では触媒粒子とカーボンブラック粒子がヘテロ凝集する事が示唆されるゼータ電位となっている。これに対して、インク内でそれぞれの粒子が完全に分散している、もしくはカーボンブラック粒子が凝集する領域である pH = 7, 8, 9 においては、pH = 5 の場合と比べて電気二重層の容量が小さくなる、すなわち ECSA が低下している現象を確認した。

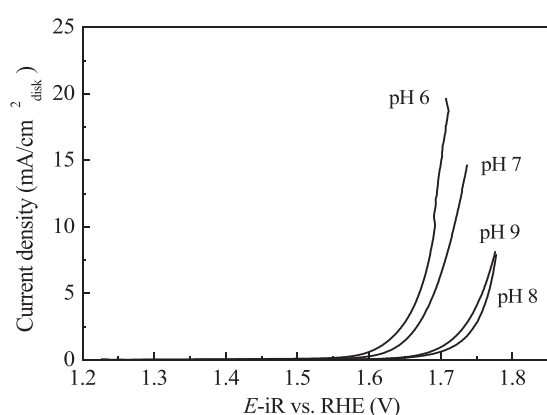


図9 各 pH のインクで作製した空気極の OER 活性への影響

また図 9 より、ECSA が大きくなった pH = 6 のインクを用いた空気極において、最大となる OER 活性を確認した。これらの結果は、MCO 触媒粒子を用いた場合と同様であり、触媒材料が同じでも空気極を構成する構造体内の触媒粒子の分散性により、OER 活性が大幅に異なる事を CCO 触媒においても確認した。

4. 4 触媒粒子の粒径による最適な分散制御

本研究では、MCO 触媒粒子と CCO 触媒粒子を用いて、インク内におけるカーボンブラック粒子との最適な分散状態について検討した。そしてどちらの触媒粒子を用いた場合でも、カーボンブラック粒子とヘテロ凝集を形成する領域において、ECSA が最大となり、OER 活性が向上する事について確認した。しかし予備研究で利用した CSRO 触媒粒子では、ヘテロ凝集領域ではなく、触媒粒子がインク内で完全に分散する領域において最大の触媒活性となる事を確認している。そこで本研究では、それぞれの触媒粒子

とカーボンブラック粒子との粒径比が、分散制御の条件に対して大きく影響していると考え、得られた結果について考察した。

表 1 使用した触媒粒子の粉体特性と期待される配位数

触媒材料	平均径	粒径比	配位数
CSRO	1-10 μm	< 0.05	2
CCO	128 nm	0.398	4
MCO	52 nm	0.966	8

表 1 より、期待される配位数が 4 となる CCO 触媒粒子から、空気極作製のインク内でカーボンブラック粒子と触媒粒子がヘテロ凝集すると、最適な空気極が得られている。すなわち二配位のような平面的な配置が想定される粒径比の場合、触媒粒子の隙間にカーボンブラック粒子の凝集体が配置できるため、乾燥時に強い毛管凝集力が働く場合、カーボンブラック粒子の凝集状態をある程度無視でき、触媒粒子のみの分散制御で問題ない。(完全分散系で ECSA が大きくなる)。(概念図: 図 10)

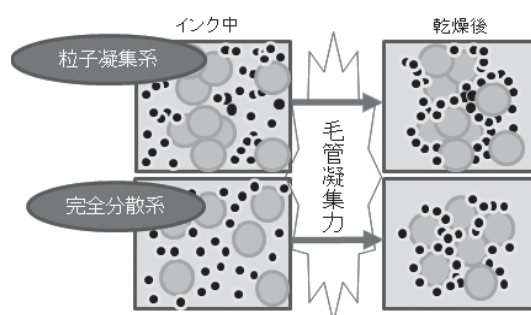


図 10 CSRO 触媒粒子を用いた場合の概念図

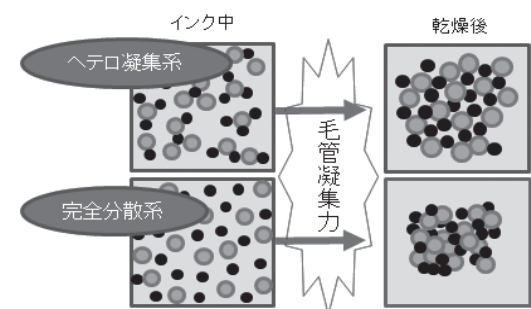


図 11 CCO 及び MCO 触媒粒子の場合の概念図

これに対して、図 11 の概念図でも示すように、立体的な配位が期待出来る 4 配位以上になる事が想定される粒径比の場合、完全分散系では乾燥時の毛管凝集力により無秩序にお互いに凝集してしまう事が想

定される。すなわち無秩序に凝集する場合、触媒粒子同士もしくはカーボンブラック粒子同士の凝集も想定され、結果的に触媒粒子の分散性の維持が難しくなる。しかしインク内で予め、お互いの粒子同士が接触する状態を形成できるようなヘテロ凝集をさせる事で、液相下から気相下に取り出す際の毛管凝集力が印加されても、マクロレベルでインク内で凝集して形成された構造が残留し、結果的に空気極を作製した後の構造体において触媒粒子が分散して存在できる。これらの結果から、カーボンブラック粒子と4配位以上が期待できる粒径の触媒粒子であれば、スプレードライ法を用いてOkuyama等が報告しているように、インク内でヘテロ凝集を形成する事で、空気極を構成する構造中で触媒粒子が分散して存在できると結論づけた。

5. 結論

本研究の結果、金属空気二次電池を設計する際の空気極設計に関する指針を示す事ができた。特に金属空気二次電池の設計で大きな課題となる充電反応(酸素発生反応: OER)に対して高活性な空気極を設計する際、空気極に担持する電気化学触媒の分散性が重要であり、同じ触媒を用いても分散性の違いにより、OER活性が大幅に異なる事を確認した。また、空気極中で電気化学触媒を分散させるためには、空気極を作製するためのインク内の触媒粒子とカーボンブラック粒子の分散制御が重要であり、最適な分散制御条件は、触媒粒子とカーボンブラック粒子の粒径比により異なる事が判明した。すなわちカーボンブラック粒子との粒径差が大きな触媒粒子の場合、触媒粒子のみのインク内での分散性制御を試みれば良いが、粒径差の小さな触媒粒子の場合、インク内での触媒粒子とカーボンブラック粒子の相互作用が重要となり、ヘテロ凝集を形成する事で最適な構造を持つ空気極を設計できると結論づけた。これらの成果より、金属空気二次電池の作製では触媒材料の開発だけではなく、触媒材料の実装の際の粉体プロセスが重要な因子になると結論づけた。

発表論文

- [1] 大野智也、平井慈人、植村蓮、古中晶也、丸山堯弘、岩瀬琴乃、渡邊眞次、松田剛、鈴木久男、酸素発生反応及び

酸素還元反応に対する $(\text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5})\text{RuO}_3$ 二元機能触媒粒子とカーボン粒子の凝集制御による触媒活性への影響 粉体工学会誌 56(2019) pp.382-388

参考文献

- (1) A. Miura, N. C. Rosero-Navarro, A. Sakuda, K. Tadanaga, N. H. H. Phuc, A. Matsuda, N. Machida, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Liquid-phase syntheses of sulfide electrolytes for all-solid-state lithium battery, *Nature Reviews Chemistry* 3, (2019) pp.189-193
- (2) Z. Cai, I. Yamada and S. Yagi, ZIF-Derived $\text{Co}_9\text{-xNi}_x\text{S}_8$ Nanoparticles Immobilized on N-Doped Carbons as Efficient Catalysts for High-Performance Zinc-Air Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12(5) (2020) pp.5847-5856.
- (3) S. Hirai, T. Ohno, R. Uemura, T. Maruyama, M. Furunaka, R. Fukunaga, W.-T. Chen, H. Suzuki, T. Matsuda, S. Yagi, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ Perovskite at the Metal-insulator Boundary as a Highly Active Oxygen Evolution Catalyst, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) pp.15387-15394
- (4) L. Gradon, R. Balgis, T. Hirano, A. M. Rahmatika, T. Ogi and K. Okuyama, Advanced aerosol technologies towards structure and morphology controlled next generation catalytic materials, *J. Aerosol Sci.*, 149 (2020) 105608
- (5) S. Hirai, S. Yagi, A. Seno, M. Fujioka, T. Ohno and T. Matsuda, Enhancement of the oxygen evolution reaction in Mn^{3+} -based electrocatalysts: correlation between Jahn-Teller distortion and catalytic activity, *RSC Advances* 6 (2016) pp.2019-2023