

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-149518

(P2018-149518A)

(43) 公開日 平成30年9月27日(2018.9.27)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
BO1J	23/83	(2006.01)	BO1J	23/83	M	4G002		
HO1M	12/08	(2006.01)	HO1M	12/08	K	4G169		
HO1M	4/90	(2006.01)	HO1M	4/90	X	5H018		
CO1G	49/00	(2006.01)	CO1G	49/00	D	5H032		
			CO1G	49/00	E			

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2017-49074 (P2017-49074)
 (22) 出願日 平成29年3月14日 (2017.3.14)

(出願人による申告) 平成28年度、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 592218300
 学校法人神奈川大学
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目27番1号
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (74) 代理人 100120891
 弁理士 林 一好
 (72) 発明者 本橋 輝樹
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号 学校法人神奈川大学内
 (72) 発明者 齋藤 美和
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号 学校法人神奈川大学内
 Fターム(参考) 4G002 AA08 AA09 AA10 AB02 AE05
 最終頁に続く

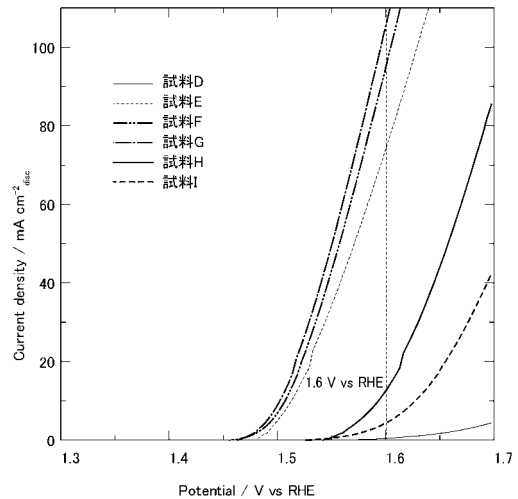
(54) 【発明の名称】 触媒及び金属空気電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れたアルカリ耐久性や活性を有する酸素発生反応触媒および金属空気電池の正極触媒を提供する。

【解決手段】 $La_x Sr_{3-x} Fe_{2-y} Co_y O_7$ ($0 < x < 3$ 且つ $0 < y < 2$ である) を備える、触媒。 $La_x Sr_{3-x} Fe_{2-y} Co_y O_7$ において、 $0.01 < x < 2.5$ 、望ましくは $0.2 < x < 0.5$ であり、 $0.2 < y < 1.9$ 、望ましくは $0.4 < y < 1.9$ であることが好ましい触媒。

【選択図】 図7



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ ($0 < x \leq 3$ 且つ $0 < y \leq 2$ である) を備える触媒。

【請求項 2】

前記 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ において、 x が 0.01 以上 2.5 以下である

請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

前記 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ において、 x が 0.2 以上 0.5 以下である

請求項 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

前記 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ において、 y が 0.2 以上 1.9 以下である

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 5】

酸素発生反応において、測定電位 1.6 V (vs. RHE) における電極面積当たりの電流密度が 65 mA/cm^2 以上である

請求項 4 に記載の触媒。

【請求項 6】

前記 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ において、 y が 0.4 以上である

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 7】

酸素還元反応において、電極面積当たりの電流密度が $50\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ に到達する電位が 0.83 V (vs. RHE) 以上である

請求項 6 に記載の触媒。

【請求項 8】

前記 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ の XRD パターンの (105) 面のピークと、含水相の最強線のピークとの積分強度比 ($I_{105} / I_{\text{max}}(\text{hyd})$) が 5 以上である

請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 9】

金属空気電池の正極触媒に用いるための

請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の触媒を正極触媒として備える

金属空気電池。

【請求項 11】

前記正極触媒がアルカリ溶液に浸漬される

請求項 10 に記載の金属空気電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒及び金属空気電池に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0002】

電気自動車（EV）の更なる普及にはガソリン自動車並の航続距離を実現する高エネルギー密度蓄電池の開発が必要不可欠である。現在、現状のリチウムイオン二次電池を超えた「革新型蓄電池」の一つとして、金属空気電池が注目を集めている。金属空気電池とは、負極活物質として亜鉛等の金属、正極活物質として空気中の酸素を用いる二次電池をいう。このような金属空気電池は、非常に高い理論エネルギー密度を達成する可能性がある。金属空気電池、特に金属として亜鉛を用いた亜鉛空気電池は、国内外の研究機関で古くから研究開発が行われているが（例えば、非特許文献1、2）、現在のところ、本格的な実用化には至っていない。

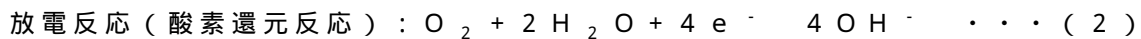
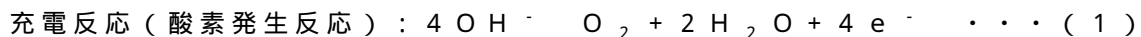
【0003】

このような金属空気電池の空気極では、放電時には酸素（活物質）の4電子還元反応により水酸化物イオンが生成し、一方で、充電時には水酸化物イオンの4電子酸化反応により酸素が発生する。これら4電子の授受を伴う酸素還元反応（以下、「ORR」ということもある。）及び酸素発生反応（以下、「OER」ということもある。）は、速度論的に非常に遅い反応であることから充放電時に大きな過電圧が生じるため、ORR/OERを促進し得る高活性触媒が必要である。

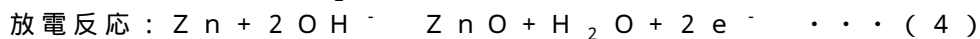
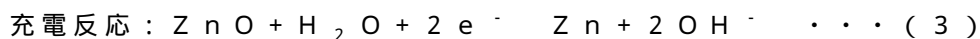
【0004】

具体的に、金属空気電池の各電極における充電反応及び放電反応は、以下の(1)～(4)の式のとおりである。なお、式(1)～(4)においては、便宜のため、負極として亜鉛を用いた例を示している。

(正極)



(負極)



【0005】

ところで、金属空気電極においては、電解液として高濃度KOH水溶液の強アルカリ水溶液等を用いて、上記(1)、(4)式に關与する水酸化物イオンを供給する。そして、正極触媒は強アルカリ水溶液に浸漬されるため、優れた化学的安定性（特に、アルカリ耐久性）が求められる。

【0006】

正極触媒として、白金、酸化ルテニウム、酸化イリジウム等が高いORR/OER活性を示すことが知られている。しかしながら、これらに含まれる貴金属は稀少で高価であることから自動車用蓄電池等の大規模な実用化は困難である。したがって、遷移金属等、資源的に豊富な元素を主成分とする汎用的な高性能ORR/OER活性を示す正極触媒の開発が強く望まれている。

【0007】

また、正極触媒として、ペロブスカイト（ ABO_3 ）型遷移金属酸化物の開発が進められている。非特許文献3には、ペロブスカイト ABO_3 構造における六配位八面体のBサイトのエネルギー準位が t_{2g} 及び e_g に分裂した際、 e_g 電子数が1でORR/OER活性が極大となることが報告されている。しかしながら、この設計指針では、ORR/OER活性のみに着目しているため、金属空気電池の実用化に必要な耐久性や活性については考慮されておらず、金属空気電池の使用環境下において有用なペロブスカイト（ ABO_3 ）型遷移金属酸化物材料は見出されていない。

【0008】

また、非特許文献4には、加湿還元処理を施された層状ペロブスカイト型 $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ を正極触媒及び電解質として用いることにより、極めて高いORR/OER活性を示すことが報告されている。 $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ は、ペロブスカイト構造ブロックと岩塩構造ブロックが交互に積層したRuddlesden-Popper (RP)型

10

20

30

40

50

化合物群に属し、3層のペロブスカイトユニットを含む $n = 3$ の RP 相である。このような化合物を水素含有雰囲気下で還元後に水蒸気と接触させることで含水相が生成する。このように含水相を含有する層状ペロブスカイト型 $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ は高活性な正極触媒として有望である。しかしながら、このような電極触媒材料では、加湿還元処理を施すため、加水分解・水和反応に伴う結晶構造変化による結晶粒の崩壊が懸念される。触媒材料としての高い耐久性を維持するために、電解液中での結晶構造変化を抑制する必要がある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0009】

10

【非特許文献1】F. Cheng, J. Chen, Chem. Soc. Rev., 41, 2172 - 2192 (2012).

【非特許文献2】Y. Li, H. Dai, Chem. Soc. Rev. 43, 5257 - 5275 (2014).

【非特許文献3】J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, Y. S. - Horn, Nat. Chem., 3, 546 - 550 (2011).

【非特許文献4】T. Takeguchi, T. Yamanaka, H. Takahashi, H. Watanabe, T. Kuroki, H. Nakanishi, Y. Oriokasa, Y. Uchimoto, H. Takano, N. Ohguri, M. Matsuda, T. Murota, K. Uosaki, W. Ueda, J. Am. Chem. Soc., 135, 11125 - 11130 (2013).

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、以上のような実情に鑑みてなされたものであり、優れたアルカリ耐久性や活性を有する触媒を提供することを目的とするものである。

【0011】

本発明者らは、上述した課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、触媒として、 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ を用いることにより、優れた耐久性や活性を有する触媒を提供することができることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的に、本発明は、以下のものを提供する。

30

【0012】

(1) 本発明の第1の発明は、 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ ($0 < x \leq 3$ 且 $0 < y \leq 2$ である) を備える触媒である。

【0013】

(2) 本発明の第2の発明は、第1の発明において、前記 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ において、 x が 0.01 以上 2.5 以下である触媒である。

【0014】

(3) 本発明の第3の発明は、第2の発明において、前記 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ において、 x が 0.2 以上 0.5 以下である触媒である。

40

【0015】

(4) 本発明の第4の発明は、第1乃至第3のいずれかの発明において、前記 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ において、 y が 0.2 以上 1.9 以下である触媒である。

【0016】

(5) 本発明の第5の発明は、第4の発明において、酸素発生反応において、測定電位 1.6 V (vs. RHE) における電極面積当たりの電流密度が 65 mA/cm^2 以上である触媒である。

【0017】

(6) 本発明の第6の発明は、第1乃至第3のいずれかの発明において、前記 La_xS

50

$\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ において、 y が0.4以上である触媒である。

【0018】

(7)本発明の第7の発明は、第6の発明において、酸素還元反応において、電極面積当たりの電流密度が $50\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ に到達する電位が0.83V(vs.RHE)以上である触媒である。

【0019】

(8)本発明の第8の発明は、第1乃至第7のいずれかの発明において、前記 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ のXRDパターンの(105)面のピークと、含水相の最強線のピークとの積分強度比($I_{105}/I_{\text{max}}(\text{hyd})$)が5以上である触媒である。

【0020】

(9)本発明の第9の発明は、第1乃至第8のいずれかの発明において、金属空気電池の正極触媒に用いるための触媒である。

【0021】

(10)本発明の第10の発明は、第1乃至第8のいずれかの発明に係る触媒を正極触媒として備える金属空気電池である。

【0022】

(11)本発明の第11の発明は、第10の発明において、前記正極触媒がアルカリ溶液に浸漬される触媒である。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、優れた耐久性や活性を有する触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】空気金属電池の断面図である。

【図2】試料A～DのKOH水溶液浸漬前のXRDパターンである。

【図3】試料A～DのKOH水溶液浸漬後のXRDパターンである。

【図4】試料E～HのKOH水溶液浸漬前のXRDパターンである。

【図5】試料E～HのKOH水溶液浸漬後のXRDパターンである。

【図6】試料C及びE～Hの比表面積対Co置換量(x値)のグラフである。

【図7】試料C及びE～Iの酸素発生反応における電流密度-電位曲線である。

【図8】試料C及びE～Hの電流密度対Co置換量(x値)のグラフである。

【図9】試料C及びE～Iの酸素発生反応における電流密度-電位曲線である。

【図10】試料C及びE～Hの酸素還元反応の電位対Co置換量(x値)のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明の具体的な実施形態(以下、「本実施の形態」という。)について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において適宜変更を加えて実施することができる。

【0026】

<1.触媒>

本実施の形態に係る触媒は、 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ を備えることを特徴とするものである。ここで、上述の一般式において、 x は0超3以下且つ y は0超2以下($0 < x < 3$ 且つ $0 < y < 2$)である。すなわち、この $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ は、Srサイトの少なくとも一部がLaで置換されており且つFeサイトの少なくとも一部がCoで置換されている化合物である。

【0027】

そして、この $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ は、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ のSrサイトの少なくとも一部がLaで置換されているか、Feサイトの少なくとも一部がCoで置

10

20

30

40

50

換されていることにより、優れたアルカリ耐性や触媒活性を示す。

【0028】

$\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ は、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ と同様に、Ruddlesden-Popper (RP) 型化合物群に属し、2層のペロブスカイトユニットを含む $n=2$ の RP 相である。一般的に、層状ペロブスカイト型化合物は、加湿処理やアルカリ溶液の浸漬等により容易に含水相を形成し得る。しかしながら、 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ は、他の Ruddlesden-Popper 型化合物、例えば、 $n=3$ の RP 型化合物等に比べて含水層の形成が起こりにくい。そして、その結果として、例えば、金属空気電池の使用環境等で用いるアルカリ水溶液に対する耐久性を高めることができる。また、このような材料は、電気化学触媒、特に上記(1)式に示す酸素発生反応及び上記(2)式に示す酸素還元反応等、電気化学反応の触媒活性に優れる。

10

【0029】

なお、この化合物について、便宜上「 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ 」と表記するが、O数については比較的広範な範囲をとり得る。そのため、一般には「 $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7-}$ 」のように表されることもある。ここで、式中の「 $-$ 」は不定比量とも呼ばれる。この不定比量の値としては、0 1 程度であることが知られている。このような $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7-}$ についても、本発明の範囲に含まれる。

【0030】

$\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ において、 x の値としては、0 以上 3 以下であれば特に限定されないが、0.01 以上であることが好ましく、0.05 以上であることがより好ましく、0.1 以上であることがさらに好ましく、0.2 以上であることが特に好ましい。また、 x の値としては、2 以下であることが好ましく、1.5 以下であることがより好ましく、1 以下であることがさらに好ましく、0.5 以下であることが特に好ましい。 x の値が所要の範囲にあることにより、アルカリに対する安定性を高めることができる。

20

【0031】

酸素発生反応触媒として $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ を用いる場合、 y の値としては、0 以上 2 以下であれば特に限定されないが、0.2 以上であることが好ましく、0.3 以上であることがより好ましく、0.4 以上であることがさらに好ましく、0.5 以上であることが特に好ましい。また、 y の値としては、1.9 以下であることが好ましく、1.8 以下であることがより好ましく、1.75 以下であることがさらに好ましく、1.7 以下であることが特に好ましい。 y の値が所要の範囲にあることにより、酸素発生反応の触媒能を高めることができる。

30

【0032】

このような触媒の酸素発生反応における、測定電位 1.6 V (vs. RHE) の電極面積当たりの電流密度としては、65 mA/cm² 以上であることが好ましい。なお、本発明において、「電流密度」とは、電極面積当たりの電流密度をいう。

【0033】

酸素還元反応触媒として $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_7$ を用いる場合、 y の値としては、0 超 2 以下であれば特に限定されないが、0.4 以上であることが好ましく、0.6 以上であることがより好ましく、0.8 以上であることがさらに好ましく、1 以上であることが特に好ましい。酸素還元反応の触媒能は、 y の値が大きい程高い。したがって、例えば、 y の値としては、1.2 以上、1.4 以上、1.6 以上、1.8 以上、1.9 以上であってもよい。

40

【0034】

このような触媒の酸素還元反応における、電極面積当たりの電流密度が 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に到達する電位としては、0.83 V (vs. RHE) 以上であることが好ましい。

【0035】

酸素発生反応触媒及び酸素還元反応触媒の両方として $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Co}$

50

y O_7 を用いる場合、 y の値としては、0 以上 2 以下であれば特に限定されないが、0.2 以上であることが好ましく、0.3 以上であることがより好ましく、0.4 以上であることがさらに好ましく、0.5 以上であることが特に好ましい。また、 y の値としては、1.9 以下であることが好ましく、1.8 以下であることがより好ましく、1.75 以下であることがさらに好ましく、1.7 以下であることが特に好ましい。 y の値が所要の範囲にあることにより、酸素発生反応及び酸素還元反応の触媒能を高めることができる。

【0036】

$La_x Sr_{3-x} Fe_{2-y} Co_y O_7$ 中において、含水相の含有量は少ないことが好ましい。具体的に、例えば、 $La_x Sr_{3-x} Fe_{2-y} Co_y O_7$ の XRD パターンの (105) 面のピークと、含水相の最強線のピークとの積分強度比 ($I_{105} / I_{max}(hyd)$) が 5 以上であることが好ましく、6 以上であることがより好ましく、7 以上であることがさらにこのましく、8 以上であることが特に好ましい。積分強度比 ($I_{105} / I_{max}(hyd)$) がこのような範囲にあることにより、含水相の含有量が少なく、その結果として、アルカリに対する安定性を高めることができる。なお、含水相とは、RP 型化合物が大気中の水蒸気又は水溶液中の水と反応することにより、層状の骨格構造を維持したまま岩塩構造ブロックに水分子又は水酸化物イオンを取り込んだ誘導相のことであり、一般式 $La_x Sr_{3-x} Fe_{2-y} Co_y O_{7-z} (OH)_{2z} \cdot wH_2O$ で表される。そして、この含水相は、 $2\theta = 6^\circ$ 付近に最強線を有する。

10

【0037】

$La_x Sr_{3-x} Fe_{2-y} Co_y O_7$ の形状としては、特に限定されず、使用する空気金属電池の仕様により、粒子状、バルク状等から適宜選択することができる。このうち粒子状のものをを用いることが好ましい。

20

【0038】

粒子状の $La_x Sr_{3-x} Fe_{2-y} Co_y O_7$ を用いる場合、その比表面積としては、特に限定されず、例えば、 $0.6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $0.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることがさらに好ましく、 $0.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが特に好ましい。また、比表面積としては、大きいほど好ましいが、例えば、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下又は $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であってもよい。なお、「比表面積」とは、前処理装置 (Vac Prep 061, micromeritics 製) を用いて試料に処理を施した後、その処理後の試料について比表面積 / 細孔分布測定装置 (Tristar 3000, micromeritics 製) を用いて BET 法により測定した値をいう。

30

【0039】

$La_x Sr_{3-x} Fe_{2-y} Co_y O_7$ としては、1 種のみを単独で用いることも、2 種以上を併用して用いることもできる。また、酸素発生反応活性に優れた触媒と、酸素還元反応触媒とを組み合わせることにより、両者の活性いずれにも優れる反応触媒を得ることができる。

【0040】

$La_x Sr_{3-x} Fe_{2-y} Co_y O_7$ の製造方法としては、特に限定されるものではなく、セラミックス材料の各種製造方法を用いることができる。例えば、錯体重合法や水熱合成法等の液相法、焼結法等の固相法等を用いることができる。このうち、液相法は、低温焼成でも化学的に均一性の高い粒子を得ることができ、その結果として小粒径・高比表面積でより高い酸素発生反応活性及び酸素還元反応活性を示す正極触媒を得ることができる。

40

【0041】

触媒は、上述した $La_x Sr_{3-x} Fe_{2-y} Co_y O_7$ を備えるものであれば、本発明の効果を損なわない範囲において、他の材料を含むことができる。具体的には、導電助剤、接着剤、プロトン伝導体等の各種材料を含むことができる。導電助剤としては、例えば、グラファイト (カーボンブラック) 等を用いることができる。また、接着剤及びプロトン伝導体としては、ナフィオン (登録商標) を用いることができる。なお、正極触媒は

50

、本発明の効果を損なわない範囲において、不純物を含むこともできる。

【0042】

このように、 $La_x Sr_{3-x} Fe_{2-y} Co_y O_7$ は、酸素発生反応及び酸素還元反応の触媒能に優れる。特に、酸素発生反応の触媒能に極めて優れ、貴金属触媒 RuO_2 をも凌駕する触媒能を示し得る。以上では、主として空気金属電池の正極触媒としての用途について説明したが、本発明は、空気電池における酸素発生反応触媒や酸素還元反応触媒に限られず、他の酸素発生反応触媒や酸素還元反応触媒として用いることができる。また、酸素発生反応触媒のみ、又は酸素還元反応触媒のみに用いることもでき、酸素発生反応触媒及び酸素還元反応触媒両方に用いることもできる。具体的な用途としては、例えば、酸素発生反応触媒として、水を分解して水素を製造する光触媒の助触媒、水のアルカリ電解、電解めっき、電気防食等にも用いることができる。

10

【0043】

< 2. 金属空気電池 >

本実施の形態に係る金属空気電池は、上述した触媒を正極触媒として備えることを特徴とするものである。そして、このような金属空気電池は、充放電特性が高く、また、耐久性が高い。

【0044】

以下、具体的な金属空気電池の構成を、図を用いて説明する。図1は、本発明の一実施形態に係る空気金属電池の断面図である。金属空気電池10は、上述した正極触媒を備えてなる正極1と、負極2と、電解質3とを備える。

20

【0045】

この金属空気電池10において、正極1と負極2は、電解質3を隔てて対向するように配置されている。

【0046】

図示しないが、一実施形態において、正極1は、正極触媒層及びガス拡散層により構成されている。ここで、正極触媒層はガス拡散層の電解質3側に、ガス拡散層は電解質と反対側にそれぞれ形成されている。なお、ガス拡散層は必須の態様ではない。

【0047】

正極触媒層は、上述した正極触媒を備えて構成される。正極触媒層は、例えば、担体や後述するガス拡散層上に、スラリーコート法、スプレーコート法、焼成法等の方法によって形成することができる。

30

【0048】

ガス拡散層としては、導電性と通気性を併せ持つ材料であれば特に限定されず、例えば、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンフェルト、金属メッシュ等を用いることができる。

【0049】

負極2は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第一遷移金属及びアルミニウムから選ばれる元素を含む負極活性物質を含有する負極層で構成されている。アルカリ金属としては、例えば、Li、Na、K等が挙げられる。アルカリ土類金属としては、例えば、Mg、Ca等が挙げられる。第一遷移金属としては、例えば、Zn、Fe、Ti、Ni、Co、Cu、Mn、Cr等が挙げられる。負極活性物質としては、上述した元素から構成される金属、合金及び化合物等を用いることができる。負極活性物質として用いることができる化合物としては、具体的には、上述した元素の酸化物、窒化物、炭酸塩等が挙げられる。

40

【0050】

電解質3は、KOH水溶液、NaOH水溶液、LiOH水溶液等、アルカリ水溶液を含む。アルカリの濃度としては、特に限定されず、例えば、水酸化物イオンの濃度($[OH^-]$)が、 $1 \sim 10 \text{ mol/L}$ 以上であることが好ましい。

【0051】

図示しないが、一実施形態において、正極1と負極2が接触して短絡することを防ぐために、正極と負極の間に(例えば、電解質3を隔てるようにして)セパレータを備えるこ

50

とができる。

【0052】

セパレータとしては、電解質の移動（透過）が可能な絶縁材料であれば特に限定されず、例えば、ポリオレフィン、フッ素樹脂等の樹脂からなる不織布又は多孔質膜を用いることができる。樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。電解質が水溶液である場合には、これらの樹脂は、親水性化して用いることもできる。

【0053】

電解質3として、アルカリ金属等陽性な金属を含む水溶液を用いる場合、電解質として、水系電解液と金属負極を直接接触させることができず、負極2側については有機電解液を介する必要がある。この場合、例えば、正極1と負極2の間を固体電解質にて隔て、正極1側に水系電解液、負極2側に有機電解液を配置することができる。

10

【0054】

このような金属空気電池の形状（ケースの形状）としては、特に限定されるものではなく、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型等の形状のものを用いることができる。

【実施例】

【0055】

以下、実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

20

【0056】

以下に示す方法により、金属空気電池の正極触媒としての試料A～Hを調製した。

【0057】

[試料の調製]

以下に示す方法により、正極触媒としての試料A ($\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$)、試料B ($\text{La}_{0.15}\text{Sr}_{2.85}\text{Fe}_2\text{O}_7$)、試料C ($\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{2.7}\text{Fe}_2\text{O}_7$)、試料D ($\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$)、試料E ($\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{2.7}\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_7$)、試料F ($\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{2.7}\text{FeCoO}_7$)、試料G ($\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{2.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{1.4}\text{O}_7$)、試料H ($\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{2.7}\text{Co}_2\text{O}_7$)及び試料I (LaCoO_3)を錯体重合法により合成した。原料としては、以下のものを用いた。

30

Sr源： $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ （純度99.9%，関東化学）

Fe源： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （純度99.9%，関東化学）

La源： $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （純度99.9%，和光純薬工業）

Co源： $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （純度99.9%，高純度化学研究所）

錯化剤：EDTA（純度99.0%，和光純薬工業）又はクエン酸（和光純薬工業）

【0058】

（試料A～H）

目的生成物が2.0mmolとなるように各金属塩を秤量し、坩堝に入れた。坩堝に超純水30mLと、錯化剤としてEDTA4.0mmolを加え、約25%アンモニア水でpHを約9に調整した。テフロン（登録商標）攪拌子を入れ、ヒーターで約70℃に加熱し溶媒除去した。得られたゲルをボックス炉にて大気中450℃で仮焼成し前駆体を得た。この前駆体を粉碎した後、酸素中で試料A～C及びE～Hについては1000℃、試料Dについては1300℃でそれぞれ12時間焼成を行った。

40

【0059】

（試料I）

LaCoO_3 を錯体重合法により合成した。目的生成物が6.0mmolとなるように硝酸塩を秤量し、坩堝に入れた。坩堝に超純水30mLと錯化剤としてクエン酸を金属：クエン酸=1：1となるように加え、テフロン（登録商標）攪拌子を入れて加熱攪拌（約70℃）し、溶媒除去した。溶媒除去によりゲル化した物質をボックス炉にて、一度大気中450℃、1時間仮焼成した後、再び450℃で6時間仮焼し前駆体を得た。次に得ら

50

れた前駆体を放冷後に粉碎し、大気中1200、12時間焼成を行った。前駆体と同様に、得られた生成物を冷却後に粉碎した。

【0060】

<アルカリ耐久性の評価>

試料A~Hそれぞれ0.2gを、4Mに調整したKOH水溶液5mLに24時間浸漬した。その後、吸引ろ過を行い中性になるまで超純水で洗浄した後、回収した試料を80で乾燥し、試料を得た。浸漬前後のXRDパターン(CuK線源)を測定した。

【0061】

図2は、試料A~DのKOH水溶液浸漬前のXRDパターンである。また、図3は試料A~DのKOH水溶液浸漬後のXRDパターンである。

10

【0062】

SrサイトがLaで置換されていない試料Aにおいては、4MのKOH水溶液に24時間浸漬した後、浸漬前に確認された $Sr_3Fe_2O_7$ のピークが小さくなり、 Fe_2O_3 、 $Sr_2Fe_2O_5$ 、 $SrFeO_3$ 及び含水相のピークが確認された。これに対し、試料B~Dにおいては、 $La_xSr_{3-x}Fe_2O_7$ のピークが維持されていた。試料B及びCにおいては、副相のピークとして、含水相のピークが僅かに確認された。このように、SrサイトをLaで置換することにより、アルカリに対する耐久性を高め、含水相及びその他の副相の形成を抑制することができることが分かった。なお、試料Dにおいては、浸漬前後いずれでも $LaFeO_3$ のピークが僅かに確認された。試料Dの合成時に副相として僅かに $LaFeO_3$ が生成されることが分かった。

20

【0063】

図4は、試料E~HのKOH水溶液浸漬前のXRDパターンである。また、図5は試料E~HのKOH水溶液浸漬後のXRDパターンである。

【0064】

試料E~Hにおいては、いずれも4MのKOH水溶液に24時間浸漬した後でも、 $La_{0.3}Sr_{2.7}Fe_{2-y}Co_yO_7$ のピークが維持されており、また、僅かに含水相のピークが確認された。試料E~Gにおいては、僅かに $LaSrCo_{0.5}Fe_{0.5}O_4$ のピークが、試料Hにおいては、 $SrCoO_3$ のピークがそれぞれ確認された。このように、SrサイトがLaで置換されていれば、FeサイトがCoで置換されていても含水相の形成は十分に抑制されることが分かった。

30

【0065】

<比表面積の評価>

試料C及びE~Hの比表面積を、前処理装置(VacPrep061, micromeritics製)を用いて試料に処理を施した後、その処理後の試料について比表面積/細孔分布測定装置(TriStar 3000, micromeritics製)を用いてBET法により測定した。図6は、試料C及びE~Hの比表面積対Co置換量(x値)のグラフである。いずれの試料の比表面積も1~5m²/gの範囲に含まれていた。また、Co置換量(x値)と比表面積の相関は見られなかった。なお、参考試料として、単純ペロブスカイト $LaCoO_3$ 及び貴金属触媒 RuO_2 の比表面積を測定したところ、それぞれ0.5m²/g、10.7m²/gであった。

40

【0066】

<酸素発生反応活性(OER)及び酸素還元反応活性(ORR)の評価>

対流ボルタンメトリー(Rotating Disk Electrode, RDE)法により、試料C及びE~IのORR活性及びOER活性の評価を行った。回転電極装置(RRDE-3A, BAS製)の作用電極を1600rpmで回転させ、ポテンショスタット(HZ-7000, 北斗電工製又はVersaSTAT4, METEK製)と接続し、電解液に4MのKOH水溶液を用い、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。電極としては、以下のものを使用した。

作用電極(WE):5mm ガラス状カーボン(グラッシーカーボン, GC)電極

対電極(CE):コイル状白金(Pt)電極

50

参照電極 (R E) : アルカリ用参照電極 (H g / H g O / 4 M K O H)

【 0 0 6 7 】

試料 C 及び E ~ I は、インク状にして作用電極上に塗布し、評価を行った。以下、具体的に説明する。

【 0 0 6 8 】

(カーボンの前処理)

カーボンの前処理として、アセチレンブラック (A c e t y l e n e c a r b o n b l a c k , 9 9 . 9 9 % , S T R E M C H E M I C A L S) を硝酸中で 3 0 分間超音波分散させた後、8 0 ° で一晩加熱攪拌し、ろ過乾燥後、粉碎した。

【 0 0 6 9 】

(インク用溶媒の調製)

5 % ナフィオン (商標登録) 分散液 (和光純薬工業) を水酸化ナトリウム・エタノール (E t O H) 溶液で中和し、得られた中和液とエタノールを 3 : 4 7 の体積比で混合してインク用溶媒とした。

【 0 0 7 0 】

(インクの調製)

サンプル瓶にインク用溶媒 : アセチレンブラック : 触媒 (酸化物試料) = 5 m L : 1 0 m g : 5 0 m g の比で入れ、超音波分散させた。

【 0 0 7 1 】

(作用電極へのインク塗布)

超純水と E t O H で洗浄したグラッシカーボンにインクを 2 0 μ L 滴下し (触媒量 : 0 . 2 m g) 、完全に乾燥させた。

【 0 0 7 2 】

(サイクリックボルタンメトリー測定)

サイクリックボルタンメトリー測定は以下の手順に従って、適時アルゴンまたは酸素ガスフローを行った後に開始した。測定条件は以下の通りである。

(1) クリーニング (c l e a n i n g) 測定 (i n A r)

0 . 1 7 6 V ~ - 0 . 3 2 4 V v s . H g / H g O , 5 0 m V / s ,
3 0 c y c l e s

(2) バックグラウンド (B G) 測定 (i n A r)

0 . 1 7 6 V ~ - 0 . 3 2 4 V v s H g / H g O , 1 m V / s ,
3 c y c l e s

(3) O₂ バブリング

(4) O R R 測定 (i n O₂)

0 . 1 7 6 V ~ - 0 . 3 2 4 V v s H g / H g O , 1 m V / s ,
3 c y c l e s

(5) O E R 測定

0 . 1 7 6 V ~ 0 . 7 7 6 V v s H g / H g O , 1 m V / s ,
3 c y c l e s

【 0 0 7 3 】

以上のようにして得られたデータから、電位と電流密度の関係を図示し、触媒活性を評価した。なお、電位 (電圧値) については可逆水素電極 (R e v e r s i b l e h y d r o g e n e l e c t r o d e , R H E) 電位に換算し ($U_{vs RHE} = U_{vs Hg/HgO} + 0.924 V$) 、得られた電流値とグラッシカーボンの電極面積から電流密度を算出した。

【 0 0 7 4 】

図 7 は、試料 C 及び E ~ I の酸素発生反応における電流密度 - 電位曲線である。試料 E ~ H では、いずれも酸素発生反応の電流値が高いことが分かった。特に、Fe と Co が共存する試料 E ~ G においては、約 1 . 4 5 V (v s . R H E) 付近から酸素発生反応の電流が立ち上がり、高電位においては大きな電流値を示した。

10

20

30

40

50

【0075】

図8は、試料C及びE～Hの電流密度対Co置換量(x値)のグラフである。試料Fでは、実用の目安となる1.60V(vs.RHE)での酸素発生反応の電流値は約100 mA・cm⁻²に達し、この値は単純ペロブスカイトLaCoO₃に比べて1桁ほど大きく、また貴金属触媒RuO₂の約60 mA・cm⁻²さえも凌駕する。

【0076】

図9は、試料C及びE～Iの酸素還元反応における電流密度-電位曲線である。酸素還元反応の電流が発生し始める電位は、Co置換量(x値)とともに増加する傾向が確認された。

【0077】

図10は、試料C及びE～Hの酸素還元反応の電位対Co置換量(x値)のグラフである。試料E～Hは、いずれも高い酸素発生反応の電位を示した。特に、FeサイトをCoで全て置換した試料Hの酸素還元反応の電位はLaCoO₃の値(図10に破線で示した)を大幅に上回った。

10

【0078】

n=2のRP型La_xSr_{3-x}Fe_{2-y}Co_yO₇は、強アルカリ電解液中で良好な耐久性(相分解に対する化学的安定性及び加水分解や水和に対する結晶構造安定性)に優れるとともに、高い酸素発生反応活性及び酸素還元反応活性を示すことが分かった。特に、このようなLa_xSr_{3-x}Fe_{2-y}Co_yO₇は、酸素発生反応の活性が極めて高く、貴金属触媒RuO₂をも凌駕する優れた触媒である。

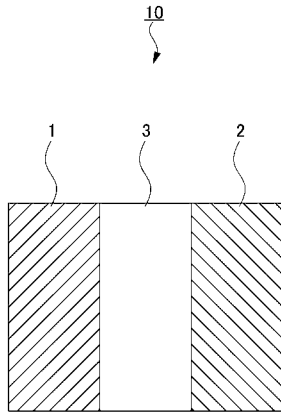
20

【符号の説明】

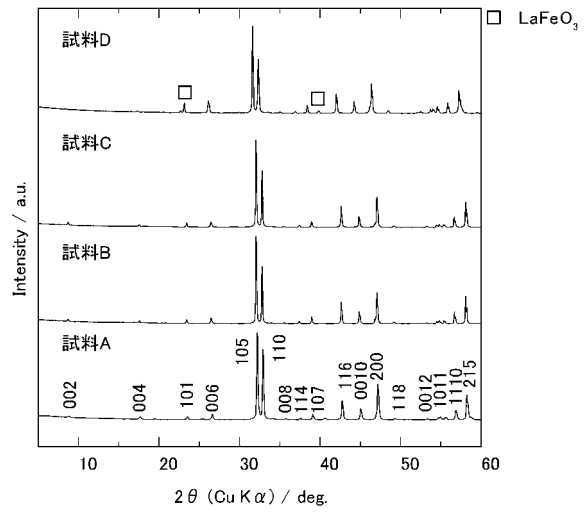
【0079】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 電解質
- 10 金属空気電極

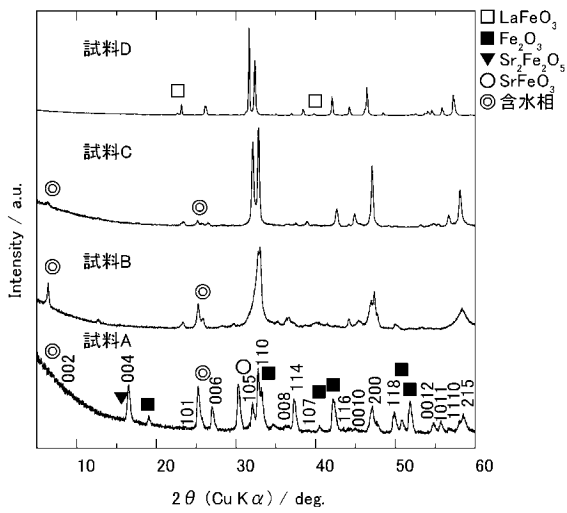
【 図 1 】



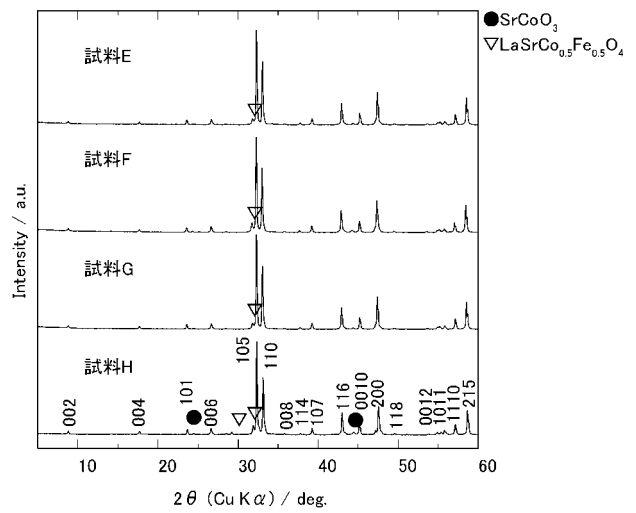
【 図 2 】



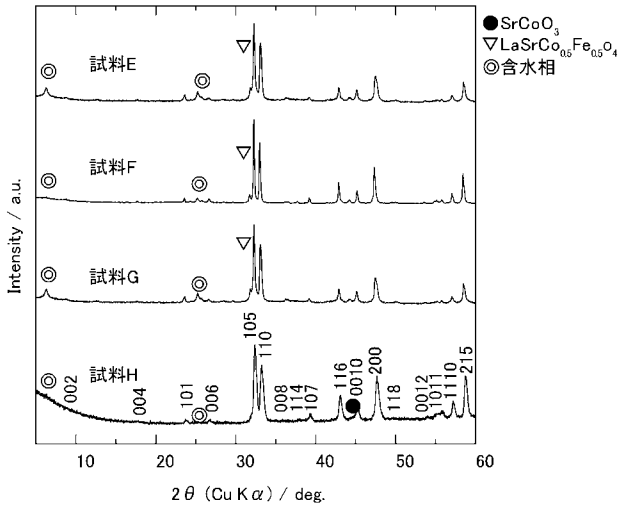
【 図 3 】



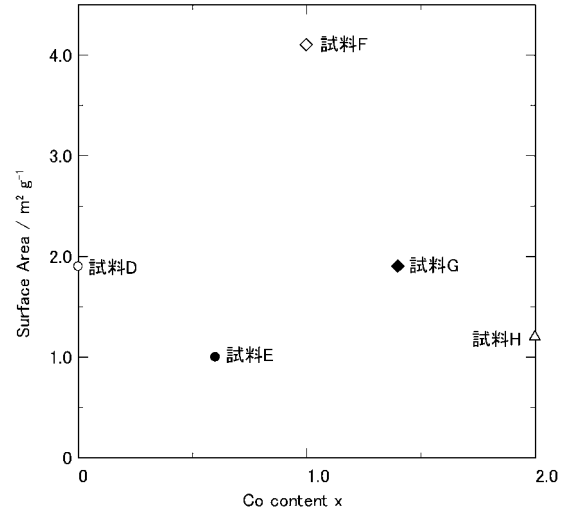
【 図 4 】



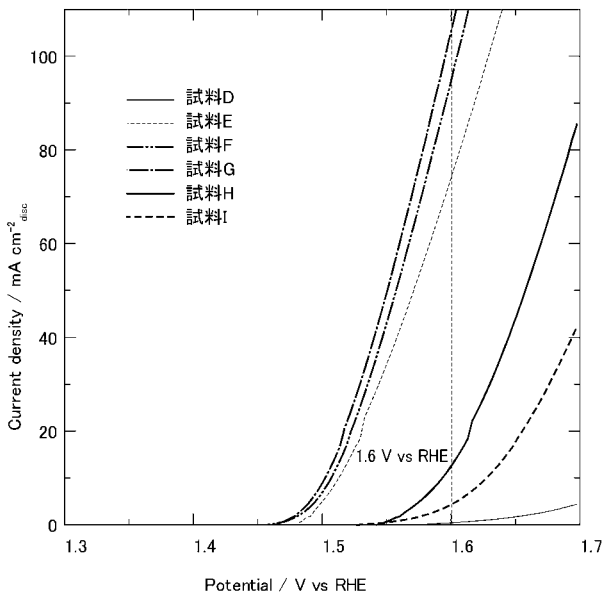
【 図 5 】



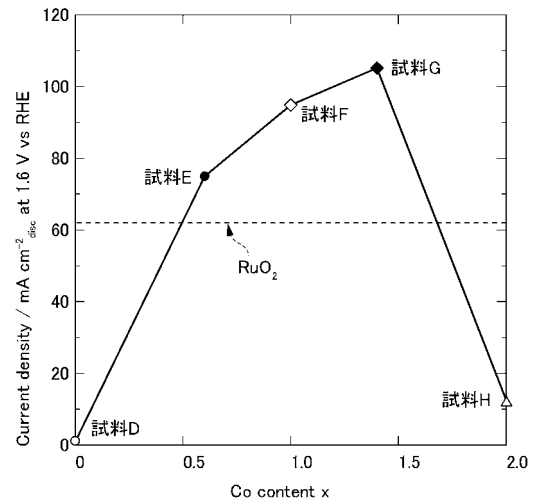
【 図 6 】



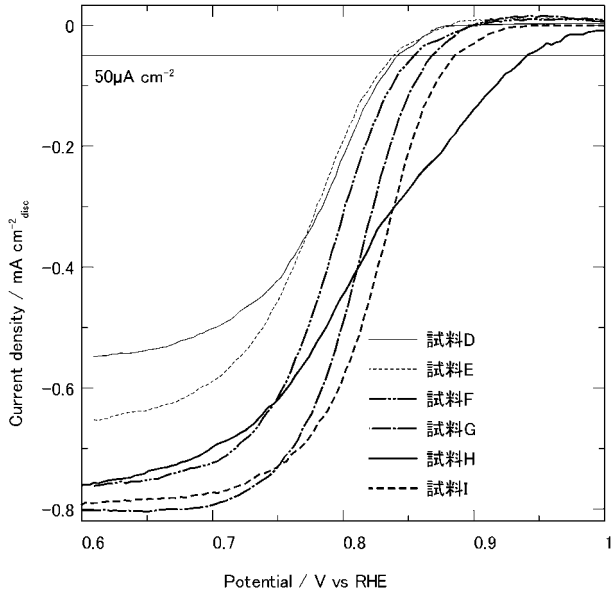
【 図 7 】



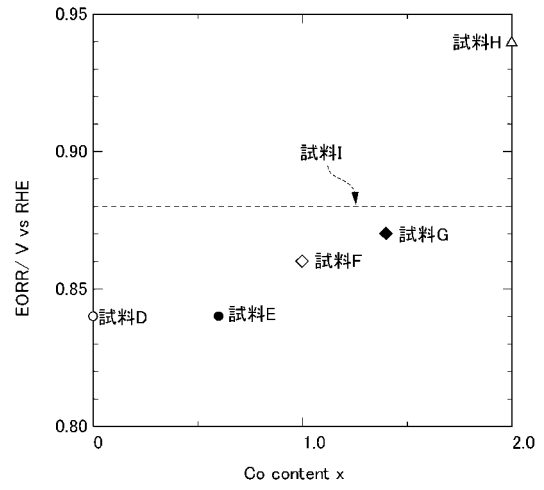
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G169 AA02 AA08 BB06A BB06B BC12A BC12B BC42A BC42B BC66A BC66B
BC67A BC67B CB81 CC31 EC02Y EC25 FB30 FB58
5H018 AA10 AS03 EE13 HH06
5H032 AA01 AS11 CC11 EE15 EE20 HH01 HH08