



“新たな低炭素エネルギー社会に対応した新型電池の開発”

松本 太¹・池原 飛之²・田邊豊和³・片岡利介⁴

“Development of Novel Battery towards New Low Carbon Energy Society”

Futoshi MATSUMOTO・Takayuki IKAHARA・Toyokazu TANABE・
Toshiyuki KATAOKA

1. 緒言

近年の温暖化問題から二酸化炭素を可能な限り排出しない低炭素社会への移行が我々の社会の重要な課題となっている。エネルギーを効率的に使う方法の一つとしてリチウムイオン電池、燃料電池などが注目されてきており、数年ぐらい前から幾つかの自動車会社が電池だけで動く電気自動車売り出しているが、市場への普及は進んでおらず、ハイブリッド車がまだまだ主流である。その理由は、私たちの生活を支える様々な用途に対して電池性能がまだまだ追いついていないこと、電池の値段が高いことが挙げられる。そこで本プロジェクトでは、学内外の様々な電池の専門家を”新しい電池を開発”するという目的に、研究グループを組織し、これまでにない新しい考えを導入した新型電池を創成することを最終目標に研究活動を行ってきた。

2. 研究活動 “神奈川大学オープンラボ事業”

この研究プロジェクトの大きな特徴は、2年半前から行っている“神奈川大学オープンラボ”事業とのリンクによる産学連携の試みである。“神奈川大学オープンラボ”事業は2012年度神奈川大学発政策提案事業から始まる神

奈川県と地元企業を巻き込んだ神奈川大学オリジナルの新型電池開発プロジェクトであり、現在は神奈川大学と神奈川県産業技術センターとの共催という形で運営を行っている。この“神奈川大学オープンラボ”事業は本プロジェクトのメンバーが実行委員を務め、プロジェクトの客員教授の先生方が講演者・企業との相談を担当するなど様々な場面で協力をいただいている。オープンラボを使って実習、共同実験を行った企業は2年半で20社になる。



Fig. 1 オープンラボ講演会の風景

その中には本学の卒業生が関与した企業が2社あり、共同研究をきっかけに本学の学生が就職したケースが2件ある。また、2カ月に1回のペースで勉強会を兼ねた講演会を開催し、現在まで15回を数えるが、聴講生はのべ1000人を超える盛況である(Fig.1)。現在のところオープンラボの参加企業と神奈川大学で2件の研究外部資金(サポイン、ちば中小企業元気づくり助成事業)を共同で取得することができている。このプロジェクトは今年度から神奈川県に限定せず、広く全国からの希望者を募る形に変更を行い、今後も活動を続けて行く予定である。研究論文や著

1: 准教授 神奈川大学工学部物質生命化学科
Associate Professor, Dept. of Material and Life
Chemistry, Kanagawa University
2: 教授 神奈川大学工学部物質生命化学科
Professor, Dept. of Material and Life Chemistry,
Kanagawa University
3: 特別助教 神奈川大学工学部物質生命化学科
Assistant Professor, Dept. of Material and Life
Chemistry, Kanagawa University
4: 特別助教 神奈川大学工学部物質生命化学科
Assistant Professor, Dept. of Material and Life
Chemistry, Kanagawa University

書も企業との共同研究による成果とし発表できる段階のものがいくつか出てきている。¹⁻³⁾ また我々のプロジェクト内の研究からも論文が発表されている。⁴⁾

3. 固体高分子形燃料電池用電極触媒開発 –金属間化合物触媒の応用–

固体高分子形燃料電池の電極触媒は数nm径の白金ナノ粒子(Pt NPs)を高表面積のカーボン材料に高分散担持させたカーボン担持Pt NPs触媒が用いられる。しかし、長時間の使用により、

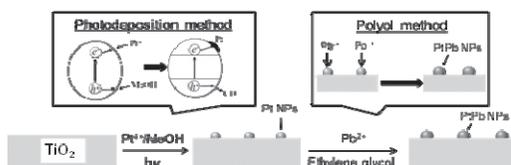


Fig. 2 TiO₂/CSCNT 上での PtPb NPs の合成スキーム

カーボン担持体が酸化され Pt NPs が担持体から脱落し、電池性能の劣化を導くことが重大な問題となっている。その解決法として、近年、カーボンナノチューブ(CNT)に Pt NPs を担持させる方法が報告されるようになってきている。この理由は、CNT が酸化されやすいグラフェンエッジ部分の割合が低いことによるが、その反面、Pt NPs を高分散で担持させることができないという、欠点を有する。そこで本研究では、グラフェンによって作られるカップ構造が積み重なった構造を有するカップスタ

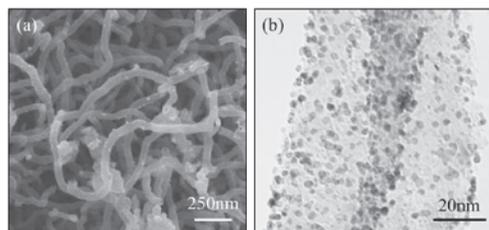


Fig. 3 合成した Pt/TiO₂/CSCNT の (a) SEM および (b) TEM 像

ックカーボンナノチューブ(CSCNT)のグラフェンエッジ面を利用して触媒を担持し、その後、熱処理によって、CSCNT のエッジ面を無くし、耐酸化性を有する構造にする方法を用いた。これまで我々はカーボン担持体上に金属酸化物を担持させ、その上に PtPb NPs を固定することにより、従来の Pt より優れた触媒活性が得られることを報告している。本年度の研究では PtPb NPs/TiO₂/CSCNT 合成と電極触媒活性評価を試み、優れた触媒活性を得ることができた。2-プロパノール中に CSCNT

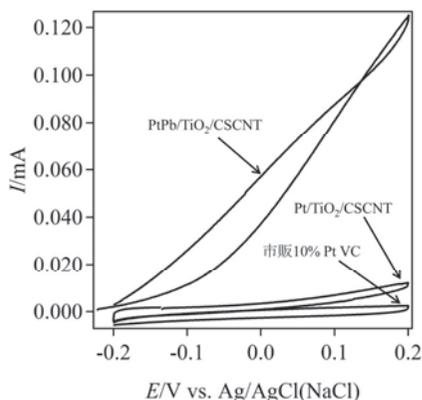


Fig. 4 ギ酸の酸化反応に関するサイクリックボルタムグラム。0.5 M ギ酸+0.1 M H₂SO₄, N₂ 雰囲気下, 電極回転速度: 200 rpm, 掃引速度: 10 mV/s.

と TiO₂ の前駆体である Titanium(IV) isopropoxide, H₂O を添加後に乾燥させ 450°C 焼成の工程を複数回繰り返すことでカーボンナノチューブ表面に TiO₂ を担持させた (Fig. 2)。Pt NPs は H₂PtCl₆ 前駆体の光電着法により担持した。その後、ポリオール法を用いて PtPb NPs を TiO₂ 上に形成した。Fig. 3 に合成した Pt/TiO₂/CSCNT の SEM, TEM 像を示す。TiO₂/カーボンナノチューブ表面に Pt NPs (粒子径 5-10 nm) が高分散で担持されていることが確認できる。Fig. 4 に合成した PtPb/TiO₂/CSCNT, Pt/TiO₂/CSCNT および市販の Pt/バシカルカーボン(VC)のギ酸の酸化反応に関するサイクリックボルタムグラムを示す。PtPb/TiO₂/CSCNT は他のサンプルに比べて、同じ電位でより大きな酸化電流を示していることから、合成した PtPb/TiO₂/CSCNT はギ酸の酸化反応に関して高い活性を有していることが確認できた。本プロジェクトでは様々な金属間化合物の触媒活性に関する研究を行っている。^{5,10)}

4. 次世代空気電池開発のための電極触媒および電解質膜の合成と電池性能

本研究テーマは2012-2014年度の工学研究所共同研究奨励金の助成により本格的研究に着手した研究テーマであり、その後、2年間、申請時の共同研究メンバーで研究を行っている。ここでは我々が担当している電極触媒について説明する。空気電池は正極(空気極)活物質として空気中の酸素分子を用いて還元反応を行うことによって発電することから、従来のリチウム電池の10倍以上のエネルギー密度を示す新型電池として最近注目されている。しかしながら、充放電に高い過電圧を要することから発電効率が低いことがこの電池開発の大きな問題となって

いる。この問題を解決するためには、正極における酸素の還元反応及びその逆反応の両方を触媒する材料 (Bifunctional catalyst) の開発が求められている。我々は安価な材料として MnO_2 に着目し、結晶構造の違いによる Bifunctional 触媒活性について、あるいは MnO_2 の一部を異種遷移金属イオンで置換することで、Bifunctional catalyst としての性能の向上を図ることを目的として検討を行ってきた。¹⁵⁾ その中からいくつか有能な触媒も見つかってきている。その他、Bifunctional catalyst として、それぞれの触媒反応に特異的な性能を示す触媒を複合化して、Bifunctional 機能を発揮させる方法についても検討を行ってきた。¹⁶⁾ 電極触媒以外の研究成果については昨年、一昨年の工学研究所報中の我々の研究プロジェクトの報告を参照していただきたい。¹⁷⁻¹⁸⁾

参考文献

- (1) Toshiyuki Wakao, Takao Gunji, Arockiam John Jeevagan, Yasumasa Mochizuki, Shingo Kaneko, Kunihito Baba, Mitsuhiro Watanabe, Yusuke Kanda, Koh Murakami, Masaya Omura, Genki Kobayashi, Futoshi Matsumoto, Stable Charge/Discharge Cycle Performance of a LiFePO_4 Cathode Prepared with a Carboxymethyl Cellulose Binder, ECS Transactions, Electrochemical Society, Inc., **58 (25)**, 19-25 (2014).
- (2) 金子信悟, 横溝美衣子, 望月康正, 嵐田敏彦, 笹元貴弘, 田邊豊和, 松本 太, マグネトロンスパッタ法により作製したリン酸リチウムオキシナイトライド 固体電解質薄膜のイオン伝導性に及ぼす導入ガス中窒素濃度の影響, 表面技術, in press (2015).
- (3) 松本 太, 郡司貴雄, 金子信悟, 渡辺充広, 村上 更, 粗面化アルミニウム集電体を用いたリチウム二次電池用 正極/水系バインダー薄膜の作製と性能評価, 「LiB の高容量・高耐久化のための電極-電解液(質)の界面制御技術と解析・評価法」, 技術情報協会編, p.100-105.
- (4) Shingo KANEKO, Bingbo XIA, Qian ZHANG, Guoqing FANG, Weiwei LIU, Hongdan SUN, Futoshi MATSUMOTO, Yuichi SATO, Junwei ZHENG, and Decheng LI, High-Rate Capability of Lithium-Rich Layered $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.59}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$ Cathode Material Prepared from Size-Regulated Precursor Fine Particles, *Electrochemistry*, **82(6)**, 438-443(2014).
- (5) Francis M. Auxilia, Toyokazu Tanabe, Shinsuke Ishihara, Govindachetty Saravanan, Gubbala V. Ramesh, Futoshi Matsumoto, Xu Ya, Katsuhiko Ariga, Arivuoli Dakshanaamoorthy, Hideki Abe, Interleaved Mesoporous Copper for the Anode Catalysis in Direct Ammonium Borane Fuel Cells, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **14**, 4443-4448 (2014).
- (6) Ramesh, Gubbala, kodiya, Rajesh, Tanabe, Toyokazu, Fujita, Takeshi, Matsumoto, Futoshi, Ishihara, Shinsuke, Ueda, Shigenori, Yamashita, Yoshiyuki, Ariga, Katsuhiko, Abe, Hideki, Pt_3Nb Intermetallic Nanoparticles: Highly Stable and CO Tolerant Anode Electrocatalyst for the Oxidation of Ethanol and Formic Acid, *ChemElectroChem*, **1(4)**, 728-732(2014).
- (7) Takao Gunji, Govindachetty Saravanan, Toyokazu Tanabe, Takashi Tsuda, Masahiro, Miyauchi, Genki Kobayashi, Hideki Abe and Futoshi Matsumoto, Long-term Stable Oxygen-Reduction Performance of Titania-supported PtPb Nanoparticles, *Catalysis Science and Technology*, **4**, 1436-1445, (2014).
- (8) Nor A. Fadi, Govindachetty Saravanan, Gubbala V. Ramesh, Futoshi Matsumoto, Hideki Yoshikawa, Shigenori Ueda, Toyokazu Tanabe, Toru Hara, Shinsuke Ishihara, Hideyuki Murakami, Katsuhiko Ariga, and Hideki Abe, Synthesis and Electrocatalytic Performance of Atomically Ordered Nickel Carbide (Ni_3C) Nanoparticles, *Chem. Comm.*, **50**, 6451-6453 (2014).
- (9) Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Arockiam John Jeevagan, Sho Usui, Takashi Tsuda, Shingo Kaneko, Govindachetty Saravanan, Hideki Abe, Futoshi Matsumoto, Facile Route for the Preparation of Ordered Intermetallic Pt_3Pb -PtPb Core-Shell Nanoparticles and Its Enhanced Activity for Alkaline Methanol and Ethanol Oxidation, *J. Power Sources*, **273**, 990-998(2014).
- (10) Hideki Abe, Hideki Yoshikawa, Naoto Umezawa, Ya Xu, Govindachetty Saravanan, Gubbala V. Ramesh, Toyokazu Tanabe, Rajesh Kodiyath, Shigenori Ueda, Nobuaki Sekido, Yoko Yamabe-Mitarai, Masahiko Shimoda, Takahisa Ohno, Futoshi Matsumoto and Takayuki Komatsu, Correlation between the surface electronic structure and CO-oxidation activity of Pt alloys, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 4879-4887 (2015).
- (11) Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Govindachetty Saravanan, Shingo Kaneko, Hideki Yoshikawa, Yoshitaka Matsushita, Nobuaki Sekido, Ya Xu, Shigenori Ueda, Hideki Abe and Futoshi Matsumoto, Enhanced activity for oxygen reduction reactions by carbon-supported high-index-facet Pt-Ti nanoparticles, *Electrochemistry*, **83(1)**, 7-11 (2015).
- (12) Arockiam John Jeevagan, Takao Gunji, Naoyuki Sawano, Govindachetty Saravanan, Taiki Kojima, Shingo Kaneko, Genki Kobayashi, Futoshi Matsumoto, "Two-Step Microwave Synthesis of Highly Dispersed Ordered Intermetallic PtPb Nanoparticles On Carbon Black", ECS Transactions, Electrochemical Society, Inc., **58(21)**, 25-31(2014).
- (13) Arockiam John Jeevagan, Takao Gunji, Toyokazu Tanabe, Shingo Kaneko, Futoshi Matsumoto, "Photocatalytic Activity of Pd-Au Alloy Nanoparticle Co-Catalyst/ TiO_2 for Acetic Acid Decomposition", ECS Transactions, Electrochemical Society, Inc., **64(25)**, 9-16 (2015).
- (14) T. Gunji, K. Sasaki, A. J. Jeevagan, T. Tanabe, S. Kaneko, F. Matsumoto, Enhanced Oxygen Reduction Reactions and Stable Long-term Activity on TiO_2 -supported Dealloyed PtCu Nanoparticles in Acidic Aqueous Solutions, ECS Transactions, Electrochemical Society, Inc., **66(39)**, 1-8 (2015).
- (15) Arockiam John Jeevagan, Yukiko Suzuki, Takao Gunji, Govindachetty Saravanan, Yuta Irii, Takashi Tsuda, Toshiaki Onobuchi, Shingo Kaneko, Genki Kobayashi, Futoshi Matsumoto, "Electrocatalytic Oxygen Reduction and Water-Oxidation on Transition Metal Ion-Doped MnO_2 , RuO_2 and IrO_2 in Alkaline Aqueous Solutions", ECS Transactions, Electrochemical Society, Inc., **58(20)**, 9-18 (2014).
- (16) Takao Gunji, Keisuke Sakai, Yukiko Suzuki, Shingo Kaneko, Toyokazu Tanabe and Futoshi Matsumoto, Enhanced Oxygen Reduction Reaction on PtPb Ordered Intermetallic Nanoparticle/ TiO_2 /Carbon Black in Acidic Aqueous Solutions, *Catalysis Communications*, **61**, 1-5 (2015).
- (17) 神奈川大学工学研究所報第36号, p.87 (2013).
- (18) 神奈川大学工学研究所報第37号, p.68 (2014).