

(様式第5号)

高分解能粉末 X 線回折による 酸化物系金属空気電池用正極触媒の精密構造解析 A High-resolution Powder X-ray Diffraction Study on Oxide based Electrocatalysts for Metal Air battery

大城善郎
Yoshiro OHGI

熊本県産業技術センター
Kumamoto Industrial Research Institute

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

金属空気電池正極触媒の高活性・高耐久化を目指した白金代替触媒として Nb 添加 TiO₂ ナノファイバーを電気紡糸法により合成し、活性点周り情報を得るため BL07にて粉末 X 線回折を行った。Nb 添加量によらず、結晶相の9割以上は TiO₂(anatase)であり、その他は TiO₂(rutile)および NbO が想定された。一部の Nb は rutile の Ti サイトに、残りは TiO₂ 構造外で非晶質相として存在していると推定された。

(English)

Developing for metal-air battery cathode to be higher activity and durability, we synthesized Nb-doped TiO₂ nano-fiber by electrospinning as platinum alternative catalyst. To analyze the its structure around active site on the samples was performed by using synchrotron powder X-ray diffraction at the beamline BL07. The analysis could suggest that 90% or more of the crystal phase was assigned TiO₂(anatase) and the rest were TiO₂(rutile) or NbO regardless of the Nb doped amount. We presumed that only a part of niobium was replaced with Ti site of rutile and the rest existed as amorphous outside of TiO₂ structure.

2. 背景と目的

容量限界が迫るリチウムイオン電池に比べ、約 10 倍のエネルギー密度が期待される金属空気電池の正極触媒には白金担持カーボンが用いられる。正極の強烈的な腐食環境下では、白金系触媒は、触媒・担体ともに依然として性能および耐久性が不十分である。

著者らは化学的に安定な 4・5 族遷移金属(チタン、ニオブ)酸化物に着目し、白金代替触媒の開発を行ってきた。4・5 族遷移金属酸化物は、酸化物でありながら電子伝導性を示し、正極でおこる酸素還元反応に対して活性を示す[1]。一方、触媒の活性点と想定する酸素空孔の密度は低く、現状では大きな電流を取り出すことは難しい。

他方、同一の酸化物系であっても、粒子サイズをナノサイズにするだけで、酸素空孔量が増える[2-4]ことが知られている。活性向上のため、本研究ではチタン酸化物に注目し、触媒の幾何形状およびニオブ添加により酸素空孔の密度増大を狙った。本課題では、触媒活性点周りの構造を理解すべく、ニオブ添加したナノサイズチタン酸化物構造の詳細な情報を得ることを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本研究では脱カーボン触媒系とするため、電気紡糸法によるNb添加したTiO₂ナノファイバーを合成した。合成には、事前に調製したTiアルコキシド前駆体液をシリンジに充填し、シリンジとグラウンド板間に高電圧を印加してファイバー状にし、本焼成して、ファイバー平均直径を20 ~ 50 nmとした。Nb添加は、上記前駆体液調製時に行い、添加濃度は0 ~ 10 vol%とした。

粉末X線回折測定は、BL07に設置された大型デバイ・シェラー光学系を用い、測定試料はガラスキャピラリーに封入し、試料を常時回転させながら、X線波長0.69825 Å、試料の測定温度:室温、2θ 範囲:3 ~ 70°、2θ 精度:0.01°、測定時間35 minで行った。

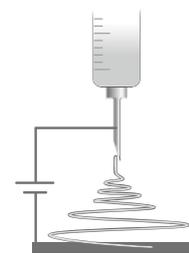


図1 電気紡糸法

4. 実験結果と考察

図2にはNb添加TiO₂ナノファイバーのXRDパターンを示す。合成した全触媒の主相は、TiO₂(anatase)であり、anataseが9割以上を占めていた。anatase 帰属ピーク以外にも、12°および16°付近には、不明瞭ながらもTiO₂(rutile)のようなピークがあり、これらのピークはNb添加量増加によりほぼ消失した。Inorganic Crystal Structure Databaseによれば、TiO₂のTiサイトに微量Nbが置換した構造は、anataseではなく、rutileのような回折プロファイルを示すことがわかっている。不明瞭ピークが純粋なTiO₂(rutile)またはTi_xNb_{1-x}O₂(rutile)のどちらであるかはXRDだけでは区別がつかない。Nb添加量が増すと当該ピークは消失するため、なおさら判断が難しくなる。他方、本実験では、試料を充填したキャピラリーの影響でほとんどみえなかったが、LabでのXRD測定ではNb低次酸化物であるNbO帰属の微小ピーク数本がみついている。過剰に添加したNb由来の回折ピークはNbOしか見つかっていないため、Nbの一部はrutileのTiサイトに、残りはTiO₂構造外で非晶質相として存在していると推定する。

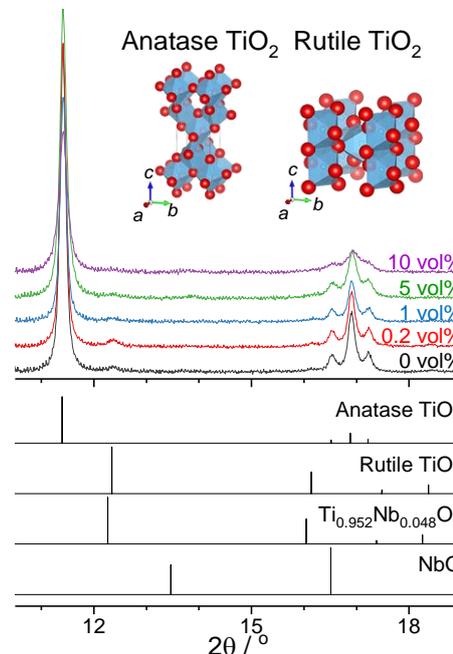


図2 Nb添加TiO₂のXRDパターン。

5. 今後の課題

本研究で扱った触媒系はナノサイズかつNb添加により、秩序だった結晶だけではなく、非晶質相が混在し、系全体として複雑な構造が想定された。どの程度NbがナノサイズTiO₂ナノファイバーの結晶中に取り込まれ、その際の活性点周りの情報や構造の歪みなどをXRDでわかるような長周期構造だけでなく、短・中周期でも捉える必要がある。

6. 参考文献

1. Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, M. Matsumoto and H. Imai, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F162 (2013).
2. T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tatsuke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(2), 97 (1974).
3. S. Fabris, A. T. Paxton and M. Finnis, *Acta Mater.*, **50**, 5171 (2002).
4. R. C. Garvie and M. F. J. Goss, *J. Mater. Sci.*, **21**, 1253 (1986).
5. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- 1) Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, M. Matsumoto and H. Imai, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F162 (2013).
- 2) Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B885 (2010).

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

酸化物触媒、金属空気電池、粉末X線回折

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2017年度実施課題は2019年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

トライアル利用のため、未記入