

研 究 報 告 書

「金属－空気二次電池可逆空気極における三相界面」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 12 月～平成 27 年 3 月

研 究 者: 宮崎 晃平

1. 研究のねらい

再生可能エネルギーをベースとした安定した電源を確保するためには、蓄電池(二次電池)を用いて需給の釣り合いを保つことが必要であり、特に高容量な“金属－空気二次電池”に熱い視線が注がれている。金属－空気二次電池は、正極の電池反応に空気中の酸素を用いる点が他の二次電池と異なり、電池内部に酸化還元元になる正極活物質を保持する必要がない。そのため電池に充填する負極活物質の量を最大限まで増やすことができ、電池の飛躍的な高容量化が可能である。

空気中の酸素ガスを活物質として電極反応に用いるガス拡散電極では、数百 μm ～数 mm の厚みのある電極触媒層中を酸素ガスが速やかに移動する必要がある。また電気化学反応であるため、電子伝導パスを通じた電子の移動と、イオン伝導パスを通じたイオンの移動も必要である。そこで、この“ガス”、“電子”、“イオン”の3つのエネルギーキャリアをいかに最適に輸送するか、換言すれば、キャリアを輸送するパスを電極内にいかに構築するか、が電極の性能を決める大きな鍵となる。この3つのエネルギーキャリアが出会う領域は“三相界面”と呼ばれており、いわば三相界面はエネルギーの変換場として重要な役割を担っている。

特に、金属－空気二次電池の空気極(可逆空気極)は、放電時の酸素還元と充電時の酸素発生の一役を担い、バイファンクショナル性(二機能性)がある。そのため、酸素還元のみを用いる燃料電池と比べて、より高度な界面設計が要求される。しかし、燃料電池の三相界面に関する研究は近年盛んに行われた結果、知見の蓄積があるものの、バイファンクショナルな可逆空気極の三相界面に関する研究はほとんど行われておらず、現状では可逆空気極を構築するための基本的な設計指針を欠いている状況である。そこで、本研究では金属－空気二次電池の空気極において、“ガス”、“イオン”、“電子”の三者のスムーズな輸送を目指した三相界面の構造と相界面現象の解明、ならびに電極内に可逆空気極に適したイオン伝導体、電子伝導体、及び形態を制御した複合体触媒などの新たな電極材料を導入することにより、高効率・長寿命な可逆空気極を達成する。これにより、電極触媒のポテンシャルを最大限まで引き出す三相界面の最適化のための設計指針を見出す。

2. 研究成果

(1)概要

空気極触媒層は触媒粉末、カーボン導電助剤、バインダーポリマーからなる多成分多孔質体である。そのため、触媒層中でのガス、イオン、電子の輸送を子細に把握することは困難である。そこで、平滑な電極面を部分的に電解液に浸漬し引き上げることで、電極面上に電解液膜を展開するモデル電極を構築した。また、同時に液膜の高さ方向に沿った局所反応電流が独立に

計測可能なシステムを構築した。その結果、電解液膜下端に酸素反応に伴う電流の集中が認められ、電極全体が均一に機能していないことが明らかとなった。また、有限要素法によるシミュレーションから、電解液膜中のイオン輸送抵抗に伴う過電圧が反応不均一性の主な要因であることを明らかにした。モデル電極での知見と曲路率に基づく計算から、実際の多孔質電極における有効な活性領域を見積もることが可能となった。

アニオン伝導体として層状複水酸化物(LDH)に着目した。LDH を触媒層に導入することにより、酸素還元電流が増加することが分かった。これは、触媒層内のイオン輸送が促進され、電気化学的に有効に機能する触媒領域が拡大したためである。また、充放電サイクルを繰り返した後でも酸素還元電流の向上効果は失われず、酸化ロバスト性に優れたイオン伝導体であることが明らかとなった。三相界面向上効果を更に促進させるために、LDH のイオン伝導性の向上を試みた。LDHは正に帯電したホスト層と層間アニオンから構成されるが、層間アニオン量を規定し、良好なイオン伝導性を得るための最適なホスト層構造を探索した。その結果、特異的な組成(M^{2+}/M^{3+})において、ホスト層中の三価カチオンが蜂の巣状の超格子構造をとり、その結果、イオン伝導度が極大値を示すことが分かった。このことは、LDH の高イオン伝導性実現のために必要な構造モデルを与えただけでなく、超格子のような長周期構造とイオン伝導性の深い関連性を示す好例となった。

空気極触媒としてペロブスカイト酸化物とカーボン粉末を混合した複合体が一般的に用いられるが、ペロブスカイト酸化物の活性が触媒全体の活性を左右すると考えられてきた。しかし、ペロブスカイト酸化物単体のみからなる酸化物薄膜をパルスレーザー堆積法(PLD 法)により作製し、回転ディスク電極によって酸素還元および酸素発生反応の速度論的な解析を行ったところ、ペロブスカイト酸化物単体では酸素還元活性を示さず、カーボンとの複合化によって4電子酸素還元能を獲得することが明らかとなった。これは、酸化物とカーボンとの間の見過ごされてきた界面の重要性に光を当てるものである。

以上の結果から、空気極における三相界面に関して、課題として掲げたエネルギーキャリアの輸送に関してモデル電極を用いて明らかにし、性能を制限する因子抽出から空気極高効率化の設計指針を得た。また、指針に基づき、新規なイオン伝導体を用いることで三相界面の改善を実現し、高効率化につなげることが可能となった。また、空気極触媒の活性向上に必要な界面設計指針を明らかにした。

(2) 詳細

研究テーマ A「空気極中のエネルギーキャリア輸送現象の解明」

空気極における酸素電極反応を制限するエネルギーキャリアの輸送現象を明らかにするために、電解質液膜が展開した平滑な電極を構築し、よりシンプルな構造を有するモデル電極を用いて三相界面挙動を明確にすることを目指した。この電解質液膜は十分に薄いため酸素の拡散(透過)が速く、また触媒担持炭素の凝集体表面に電解質薄膜が形成されていると考えられているガス拡散電極の構造にも類似しているため、実際の空気極を模擬するものである。

局所反応電流が独立に計測可能な微小白金電極を用いて、定電位分極測定により、様々な電解液濃度および酸素分圧下で酸素還元反応の定常電流分布を測定した結果、電解質バルク近傍での電流の集中が見られた。この電流集中する傾向は電極電位をより低電位に分極するほど、また電解質のバルクでのイオン伝導率をより高くするほど、集中が解消されることがわか

った。このことから、電解液薄膜内におけるイオン伝導に伴うオーム損が生じていることが示唆された。また、電極電位をより低電位に分極すると、電解質薄膜の下部で限界電流が見られ、その値は電解質への酸素の溶解度が大きくなるほど大きくなった。このことから、十分に大きな局所過電圧となる部分すなわちイオン移動による抵抗が十分に小さくなる部分では電解質薄膜内での酸素の拡散が律速となっていることが分かった。また、これらの結果から、有効な三相界面領域はイオン伝導によるオーム損により主に制限されていること、また三相界面の特性に酸素の供給の速さが影響することが示唆された。

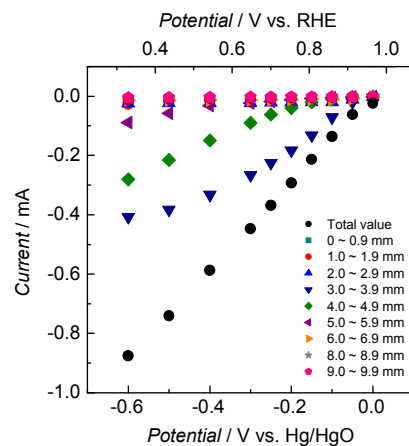


図 1. 電解質液膜を展開した平滑電極上での局所電流密度分布

研究テーマ B「三相界面形成材料の探索(1):イオン伝導体」

充電時の高酸化雰囲気においても安定して機能するイオン伝導体を探索するために、無機材料からなるイオン伝導体の探索を行った。検討の結果、層状複水酸化物(LDH)が水酸化物イオン伝導性を有することを見いだした。そこで、LDH を空気極触媒とともに触媒層に導入することにより、酸素還元電流が増加することが分かった。これは、触媒層内のイオン輸送が促進され、電気化学的に有効に機能する触媒領域が拡大したためである。また、充放電サイクルを繰り返した後も酸素還元電流の向上効果は失われず、LDH は酸化劣化耐性の高い、可逆空気極に適したイオン伝導体であることが明らかとなった。

また、LDH のイオン伝導度を向上させるために、ホスト層構造の最適化の検討を行った。LDH は二価、三価カチオンの水酸化物をホスト層としているが、カチオン種の組み合わせや組成が様々に変化でき、幅広い多様性に富んだ物質である。そこで、イオン伝導度に直結すると考えられる三価カチオンの種類と組成を制御した LDH を合成し、イオン伝導度特性を調べた。弱アルカリ性の水溶液に前駆体溶液を徐々に添加する共沈法を用いて、Mg-Al 系、Mg-Ga 系の二種類の LDH を二価、三価カチオンの組成比を規定しながら合成することに成功した。得られた LDH を湿度、温度を調整した環境チャンバー内でイオン伝導度を測定したところ、三価カチオンの組成比とイオン伝導度の間に線形的な相関が見られず、特異的な組成において極大値を示すことが分かった。イオン伝導度が極大値を示した組成において、LDH 粒子を透過型電子顕微鏡の電子線回折を行い、局所的な構造解析を調べた結果、二価、三価カチオンの蜂の巣状 ($M^{2+}/M^{3+} = 2$) の秩序構造が見られた。極大値を示さなかった組成においては、二価、三価カチオンはランダムに分布していた。三価カチオンは層間に存在する可動イオンである水酸化物イオンを固定化するため、秩序構造が高速イオン伝導を実現するハイウェイとして機能するこ

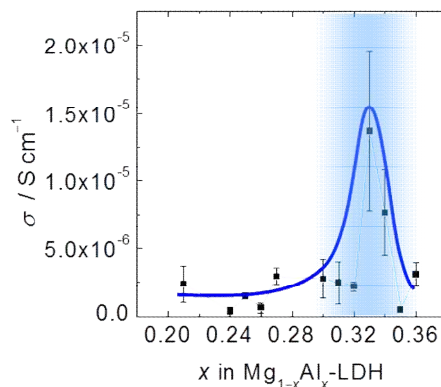


図 2. Mg-Al-CO₃ LDH のイオン伝導度における組成比依存性 (Mg^{2+}/Al^{3+})

とを示した。現段階では、秩序構造が LDH 粒子に部分的に成長しているため、イオン伝導度の向上が限定的であるが、合成手法を改良することにより粒子全体に秩序構造を広げることができれば、イオン伝導のより一層の高速化が可能である。

研究テーマ C「三相界面形成材料の探索(2): 空気極触媒」

空気極触媒はバイファンクショナル性を持たせるため、高酸化雰囲気にも曝されても安定な酸化物が主に用いられる。特に、選択肢が豊富なペロブスカイト酸化物は以前より盛んに研究が行われてきた。その際、ペロブスカイト酸化物に十分な電子伝導性を付与する目的でカーボン粉末を混練した合剤電極を用いて、触媒活性や電極性能を評価する手法が一般的であった。しかし、複数の材料が混在する合剤電極を用いる場合、性能決定因子を複雑にするだけでなく、広く統一的な評価を難しくする。そこで、本研究では酸化物薄膜からなる空気極を作製し、酸素還元および酸素発生活性を精密に解析することを目指した。その結果、ペロブスカイト酸化物単体では酸素還元活性を十分に示さず、カーボンとの複合化によってのみ四電子酸素還元反応が進行することが明らかとなった。これまでカーボンは専ら電子伝導性を確保する効果が求められてきたが、一連の酸素還元反応の起点となる重要な機能を担っており、空気極触媒としてカーボンとペロブスカイト酸化物の良好な界面構築、すなわち多数の接合点が必要であることを見いだした。

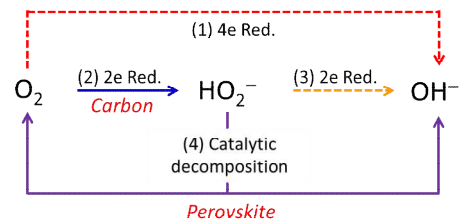


図3. 酸素還元四電子反応におけるペロブスカイト酸化物・カーボンの触媒作用

この空気極触媒の設計指針に基づき、ペロブスカイト酸化物はナノサイズ化し、カーボン表面上に分散担持された構造が必要であると考え、カーボンナノチューブ上に固定化した複合触媒を検討した。本研究では静電噴霧熱分解法(ESP 法)により、一段階で合成した。得られた複合体を透過型電子顕微鏡、X線回折法によりキャラクタリゼーションを行い、目的とした構造の触媒が得られたことを確かめた。電気化学測定において、同サイズ程度のペロブスカイト酸化物ナノ粒子とカーボン粒子を混練した従来法の触媒と比較した結果、約 10 倍高い電流密度を示すことが分かり、本研究で得られた空気極触媒設計指針の有効性を立証した。

3. 今後の展開

多孔質電極である空気極では、触媒層内でのイオン輸送の向上が電極性能の改善に直結することが本研究により明らかとなった。一般的な空気極では、膜厚方向に均一な材料・組成の電極を作製しているが、電池作動中のエネルギーキャリア輸送を勘案した場合、必ずしも均一である必要はない。そこで、空気極の膜厚方向に傾斜特性をつけることで、酸素電極反応が一部分に偏ることなく触媒層全体が有効に機能し、結果として空気極の過電圧低減に繋がることが予想される。例えば、イオン輸送に関して傾斜特性をつけるアプローチとして、複数の方法が考えられるが、これらを駆使して空気極のエネルギー高効率化を目指す。また、そのために用いる電極材料として、高電圧・高酸化雰囲気においても安定なイオン伝導体の探索、および高活性な空気極触媒の探求が必要不可欠である。イオン伝導性が見いだされた LDH のさらなる高イオン伝導化の他に、新たな水酸化物イオン伝導性を有する無機材料が求められるが、その際、イオン交換性および正に帯電したホスト構造の観点を中心に探索を進める。空気極触媒には、触媒を構

成する要素の機能分離と最適配置が必須であることから、構造規制された電極触媒の探求を展開する。

4. 評価

(1) 自己評価

多孔体電極の内部に存在する見えないエネルギーキャリアの輸送現象を明らかにするために、モデル電極を構築し、電極性能を制限する因子の抽出を行った。単純な平滑電極だけではなく、局所電流を独立して計測可能な電極設計と測定システムの構築は初めての試みであり、多くの時間を費やすこととなったが、システム構築後は多くの測定が実施でき、解析に必要なデータを得ることができた。高効率化に繋がる知見を得たことは一定の成果であるが、モデル系と実際に用いられる電極との乖離を、完全に埋めるには至らず、本研究期間が終了した後も継続して取り組むべき課題であると考えている。また、三相界面の改善のためのイオン伝導体として LDH に着目し、伝導度向上のための基本となる道筋を明らかにすることができた。空気極触媒に関して、当初の目的とは異なったものの、ペロブスカイト酸化物とカーボンの触媒的機能分離を明らかにできたことは大きく、高活性な触媒設計のための基本コンセプトとなるものである。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、さきがけ研究会、及び年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

宮崎研究者は、金属-空気二次電池の空気極の改善により、エネルギー問題に対して貢献しようとする挑戦的な課題を設定して、基礎研究を進めてきました。

また、研究会・領域会議を通して、研究初期に材料研究や現象解析といった研究から、実電池へのフィードバックを強く意識した研究へと大幅に見直し、電極三相界面のモデル系を構築し、短局所電流計測法を確立する研究を進めてきました。

期中に短期海外留学があったことも含め、大きな努力と工夫を要しましたが、モデル電極構築後はデータが得られ、解析も進みました。

特に、取り組みの成果として、電極三相界面の現象解明ツールを作成し、電極全体の不均一な機能性を明らかにし、その要因は電解液中のイオン輸送抵抗であること、そして論理的な実多孔質電極における有効活性領域を見積もることを達成しました。また、層状複水酸化物(LDH)による酸素還元電流の増強効果や、ペロブスカイト酸化物はカーボンとの複合体によってのみ四電子酸素還元能を獲得することなど、いくつかの興味深い知見を得ており、高活性な触媒設計の今後につながる基本的指針を得たことを評価します。

このように、モデル系と実機の乖離も意識しながら、実用を意識した研究に展開し、いくつかの知見が得られたこと、そしてこれらが基盤となって、企業との協働や共同研究申請に至ったことは、本領域や本さきがけ研究が結実した成果であったと言えます。

現在は、金属-空気二次電池の高効率化に向けて、ブレークスルーとなる基礎物性や基礎的指針が見出されたという段階ですが、最終的には、可逆空気極のモデルと達成しうる電池の形を明確にすることが必要であると考えます。

非常に多岐にわたる研究要素があり、モデル構築までに時間必要であると思われますが、電池分野への貢献も大きいと思われますので、引き続きの研究と発展を果たして頂きたいと期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Miyazaki, K. Kawakita, T. Abe, T. Fukutsuka, K. Kojima, Z. Ogumi, "Single-Step Synthesis of Nano-Sized Perovskite-Type Oxide / Carbon Nanotube Composites and Their Electrocatalytic Oxygen-Reduction Activities" Journal of Materials Chemistry, 2011, 21, 1913-1917.
2. K. Miyazaki, K. Nishio, T. Abe, K. Suto, Y. Kotani, S. Nakanishi, Z. Ogumi, "Effects of Addition of Layered Double Hydroxide to Air Electrodes for Metal-Air Batteries" Electrochemistry, 2012, 80, 728-730.
3. K. Miyazaki, Y. Asada, T. Fukutsuka, T. Abe, L.A. Bendersky, "Structural Insights into Ion Conduction of Layered Double Hydroxides with Various Proportions of Trivalent Cations" Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1, 14569-14576.
4. Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe, "Catalytic Roles of Perovskite Oxides in Electrochemical Oxygen Reactions in Alkaline Media" Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161, F694-F697.
5. K. Miyazaki, "Electrocatalysts and Triple-Phase Boundary for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells" Electrochemistry, 2014, 82, 730-735.

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主な招待講演】

T. Abe and K. Miyazaki "(Invited) Aqueous Electrolyte-Based Metal-Air Batteries: Challenges for Rechargeable Zinc Electrodes and Reversible Air Electrodes" PRIME2012, Hawaii, 2012/10/11

【受賞】

2014 年 3 月 電気化学会進歩賞・佐野賞 受賞

6. その他関連の情報

(1) 新たに構築した研究ネットワーク

相手先分類	相手先名称	形態	概要
他大学	NIST	共同研究	新規イオン伝導体に関する伝導機構解明のため、ミクロ構造的な観点から共同で研究を行った。
他大学	PSI	共同研究	空気極触媒の触媒作用に関して、共同で研究を行った。

(2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

研究開始当初は、材料研究および現象論的な解析を主に進める予定であったが、研究会・領域会での議論・助言を元に、実電池へのフィードバックを強く意識した研究内容にシフトした。その結果、企業で研究や開発を行っている研究者の関心をより一層引くことができ、共同研究や共同研究申請に至ることができた。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

上述の通り、実際のデバイスへのフィードバックを強調することにより、企業や研究所でデバイスの研究開発を行う研究者との意見交換が可能になった。本研究により得られた知見を更に生かしていくには、企業との協業が欠かせないと考え、共同研究の実施や研究費共同申請などを行った。