

平成22年5月20日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間： 2008～2009
 課題番号：20750152
 研究課題名（和文） 金属空気電池の二次電池化のための新規空気電極の創製
 研究課題名（英文） Investigation of electrode materials of gas diffusion electrodes for rechargeable metal-air batteries

研究代表者
 湯浅 雅賀 (YUASA MASAYOSHI)
 九州大学・大学院総合理工学研究院・助教
 研究者番号：50404075

研究成果の概要（和文）：金属空気電池は最も理論エネルギー密度の高い電池であり、次世代のエネルギーデバイスとして注目されている。しかし現在の空気電池は、空気中の酸素を取り込む空気極が充電反応の際に腐食劣化するため、二次電池として動作しない。そこで本研究では、腐食劣化を起こさず、電極反応に高活性な LaNiO_3 ナノ粒子を従来の空気極材料の代替として用いるための研究を行った。その結果、 LaNiO_3 が従来の材料の代替となりうることを見出し、さらに、 LaMnO_3 と LaNiO_3 を組み合わせることで充放電可能な空気極となることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Metal-air batteries have higher theoretical energy densities compared with other chemical batteries because they utilize oxygen in the air as one of their electroactive materials. Therefore, metal-air batteries have been paid attention as a next generation energy device. However, air electrodes in metal air batteries are problematic because the carbon black can be oxidized to water soluble organic compounds, under anodic polarization. Therefore, we have looked at the use of LaNiO_3 as a possible electrode material to replace carbon black because LaNiO_3 has both high conductivity and high oxygen evolution activity. As the result, we found that LaNiO_3 has a much higher stability against anodic polarization when compared to carbon black, and that fabrication of $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ composite made air electrodes to work as bi-functional electrodes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学, 機能材料・デバイス

キーワード：電池・ナノ材料・工業無機化学

1. 研究開始当初の背景

金属空気電池は空気中の酸素を正極活物質として使用するため、電池容器内に正極活物質を保持する必要がなく、化学電池の中で最もエネルギー密度が高いという特徴を持っている。負極では金属の酸化、正極（空気極）ではカーボンと電極触媒で構成されたポラス電極上で酸素が還元され、電池として動作する。この金属空気電池はその高いエネルギー密度から、携帯用電子機器や補聴器などの小型電子機器として普及しており、またわずかではあるが電気自動車の電源としても応用された例がある。また最近では、リチウムイオン電池に替わる次世代の自動車用電源としても期待されている。しかしながら、金属空気電池は他の二次電池と同様に充電を行うと、空気極の電極材料であるカーボンブラックがアノード酸化により水溶性の有機物へと分解し、空気極は劣化する。また、充電を行うと金属負極は針状結晶を生成し、セパレータを破損して負極・正極間が短絡を起こすといった問題も抱えている。したがって金属空気電池は一次電池として使用されており、電池を再生するためには主に、金属負極を取り出し、電解精錬により金属を再生し、再び電池に組み込むというメカニカル充電方式が採用されている。金属空気電池はこのような問題を抱えており二次電池としては動作できないが、二次電池として動作することができれば、現在最もエネルギー密度の高い実用的な電池とされているリチウムイオン電池に替わる、エネルギー密度の高い革新的な二次電池が実現しするものと考えられるが、現在、二次電池化に向けた負極および正極の抱える上述の諸問題については明確な解決方法は提案されていない。

2. 研究の目的

本研究は、金属空気電池の二次電池化において負極、空気極（正極）が抱える問題のうち、正極が抱える、アノード酸化による空気極の劣化を解決し、充放電両方に使用可能な空気極の創製を目的とした。本研究では、充電反応（酸素発生反応： $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ ）においてカーボンブラックのようにアノード酸化を起こさない材料として、ペロブスカイト型酸化物 LaNiO_3 に着目した。 LaNiO_3 は以下の特徴を有しており、カーボンブラックに替わる空気極材料として最適であると考えた。

- i) 室温で高い電子導電性を有する
- ii) アルカリ電解液中での酸素発生反応に対して安定である

- iii) 酸素発生反応に対して高い活性を有する

一方で、ペロブスカイト型酸化物 LaMnO_3 は LaNiO_3 に比べて電子導電性は低いものの酸素還元活性は非常に高い。また、 LaNiO_3 、 LaMnO_3 に共通している特性としては、金属カチオンを少量置換することで、導電性・触媒活性・安定性が大きく変化することである。そこで本研究では、 LaNiO_3 をナノ粒子化し、さらに LaNiO_3 表面に酸素還元（放電反応）に対して高い活性を有する LaMnO_3 を微細担持した LaMnO_3 担持 LaNiO_3 ナノ粒子を調製し、少量の金属カチオン置換によって酸化物組成を最適化することで、充放電共に高性能で安定な動作を行うことのできる金属空気二次電池空気極の創製を目指した。

3. 研究の方法

(1) LaNiO_3 , LaMnO_3 の合成

逆均一沈殿法による合成

0.01 mol/l の La, Mn および Ni 硝酸塩水溶液を pH13.5 以上の強アルカリ水溶液にビュレットを用いて少しずつ滴下し、La, Mn および Ni 金属の均一性の高い水酸化物沈殿を生成した。これを回収したのち、空気中にて 650~900°C で熱処理し、 LaNiO_3 および LaMnO_3 を得た。

逆ミセル法による合成

0.4 mol/l の La, Mn および Ni 硝酸塩水溶液とシクロヘキサン、非イオン性界面活性剤とを混合して金属イオンを含有した逆ミセル溶液を作製し、一方で同様に強アルカリ水溶液を含有する逆ミセル溶液を作製した。作製した2つの逆ミセル溶液を混合し、逆ミセル内部で均一性の高い水酸化物ナノ粒子を合成した。これにエタノールを加えて溶液から分離回収したのち、空気中で焼成して LaMnO_3 , LaNiO_3 ナノ粒子を得た。

以上の方法で得られた酸化物は、粉末 X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM)、窒素吸脱着による比表面積評価によりキャラクターゼーションを行った。

(2) 電気化学的特性評価

合成した酸化物に PTFE (ポリテトラフルオロエチレン, 粒子径 0.2~0.3 μm) を 5~7.5 wt% 添加した後、シート状に引き伸ばしたアセチレンブラックをラミネートしたニッケルメッシュ状に配置し、プレスしてシート状にすることで空気極を作製した。得られた空気極は電解用の窓の空いたテフロン製セルに固定し、背面に乾燥空気を流通させた。そ

して、8 mol/l の水酸化カリウム水溶液を電解液として、一定電流を印加したときの電極電位を測定し、空気極としての特性を評価した。

4. 研究成果

(1) LaNiO₃ のアノード酸化に対する耐久性の検討

まず、本研究で着目した LaNiO₃ がカーボンブラックに替わる、耐久性の良い材料であるかを調べた。実験方法としては、まず、カーボンブラックのみで作製した空気極と、逆均一沈殿法で合成した LaNiO₃ のみで作製した空気極について、100mA cm² のアノード電流にて電解（酸素発生反応）を行ったときの、電極電位の挙動を調べた。測定結果を図 1 に示す。

カーボンだけの電極は電解開始すぐに電極電位が上昇し、最大で 1400mV (vs. Hg/HgO) まで上昇した。同時に、電解液が褐色に着色するとともに、電極からカーボンが消失していることが確認された。この現象は、カーボンブラックがアノード酸化され水溶性の有機物であるフミン酸を生成したことを表していると考えられる。以上のことから、カーボンブラックはアノード酸化に弱く、充電反応を行う空気極には不適であることが確認された。一方で、LaNiO₃ のみで作製した電極は 150 時間以上充電反応（酸素発生反応）を行っても電極の劣化は見られず、また電極電位は終始安定であった。このような酸素発生反応に対する安定性は、LaNiO₃ がアノード酸化に対して極めて安定であること、また、高い酸素発生活性を有していることを表しており、LaNiO₃ が充電反応が可能な空気極を構成する材料として適していることを証明することができた。

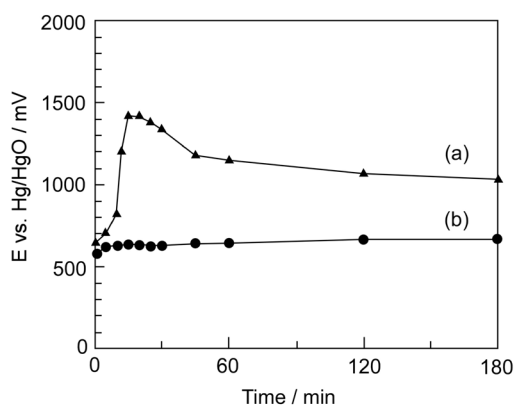


図 1 100mA cm² のアノード電流を印加した空気極の電位挙動 (a) カーボンだけの空気極 (b) LaNiO₃ のみの空気極

(2) LaMnO₃ の担持効果の検討

上述の (1) により、酸素発生反応に対して高い安定性・活性を有する LaNiO₃ に、高い酸素還元活性を有する LaMnO₃ を担持した。まず、逆ミセル法にて La, Mn 水酸化物を含有する逆ミセル溶液を調製し、これに逆均一沈殿法で合成した LaNiO₃ (900°C 焼成で合成) を混合し、エタノールを加えて逆ミセルを破壊して La, Mn 水酸化物を LaNiO₃ に担持した後、空气中 550°C で焼成して、LaMnO₃/LaNiO₃ コンポジットを得た。LaMnO₃ と LaNiO₃ は高温での焼成により Mn, Ni の固溶が起こり、LaMn_{1-y}Ni_yO₃ などの固溶体を形成し、酸素発生・酸素還元活性および電子導電率が低下する可能性がある。そこで、得られた LaMnO₃/LaNiO₃ コンポジットについて結晶構造を調べ、固溶体の形成の有無を確認するため、粉末 X 線回折測定を行った。得られた LaMnO₃/LaNiO₃ コンポジットの粉末 X 線回折パターンを図 2 に示す。比較として、逆ミセル法で合成した LaMnO₃ のみ、逆均一沈殿法で合成した LaNiO₃ のみの粉末も表記した。LaNiO₃ と LaMnO₃ はほとんどの回折ビ

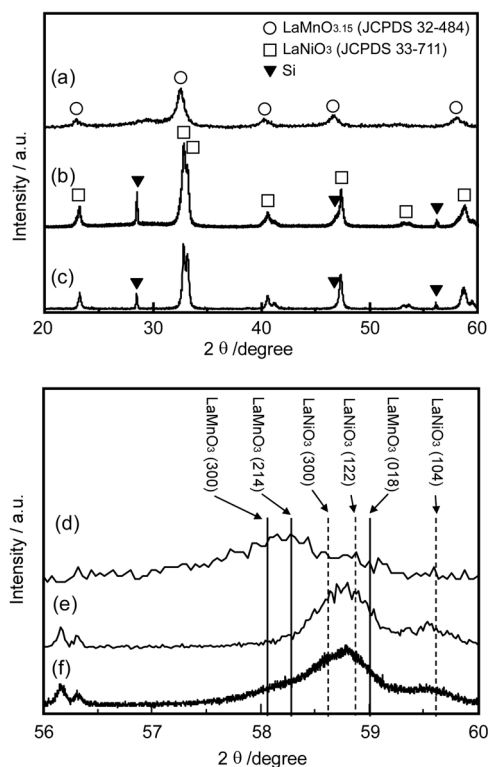


図 2 合成したペロブスカイト型酸化物の XRD パターン (a) LaMnO₃ (b) LaNiO₃, (c) LaMnO₃/LaNiO₃ ナノコンポジット, (d) LaMnO₃ の 56-60° 付近拡大 (e) LaNiO₃ の 56-60° 付近拡大, (f) LaMnO₃/LaNiO₃ ナノコンポジットの 56-60° 付近の拡大

ーク位置が似通っており、 LaMnO_3 と LaNiO_3 の識別は難しいが、 $2\theta = 58 \sim 59^\circ$ の $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ コンポジットの回折ピークは LaNiO_3 と等しい位置に回折ピークが存在し、そのピークの低角側にショルダーが見られ、その位置が LaMnO_3 の回折ピーク位置に等しいことから、 $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ コンポジットには $\text{LaMn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ のような固溶体は生成しておらず、 LaMnO_3 と LaNiO_3 はそれぞれ独立して存在していることがわかった。

続いて、 $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ コンポジットの微細構造観察を行った。図3に合成した $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ コンポジットの走査型電子顕微鏡像 (SEM 像) を示す。SEM 像には約 200nm の大きさの粒子が確認され、さらにその上に約 40nm の粒子が堆積していることが確認できた。比較のため観察した LaNiO_3 (逆均一沈殿法) および LaMnO_3 (逆ミセル法) の粒子径がそれぞれ約 200nm、40nm であることと、粉末 X 線回折測定結果に得られた LaMnO_3 および LaNiO_3 がそれぞれ独立して存在することを考慮すると、SEM 像における 200nm の粒子は LaNiO_3 であり、その上に堆積している 40nm の粒子は LaMnO_3 であると考えられる。したがって、今回試みた合成法により、目的とする形態の $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ コンポジットの合成に成功したといえる。

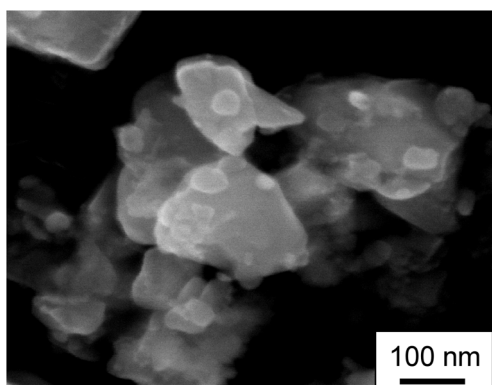


図3 合成した $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ コンポジットの SEM 像

目的とした形態の $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ コンポジット (LaMnO_3 添加量 10wt%, 30wt%) を用いて作製した空気極の電極性能を評価するために分極特性を測定し、従来の材料であるカーボン担持 LaMnO_3 および LaMnO_3 のみを用いた電極の電極性能と比較した。それぞれの電極の分極曲線を図4に示す。

まず、酸素発生活性の違いについて着目すると、カーボン担持 LaMnO_3 を用いた電極は 50mA cm^{-2} 以上の電流では激しく劣化が進行し測定不可能であったが、 LaNiO_3 のみを用いた空気極は 300mA cm^{-2} 程度の電流密度ま

で安定に特性を評価することができた。また、 $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ 空気極と LaNiO_3 空気極を比較すると、 LaNiO_3 空気極のほうが電位が低く、優れた特性を有していることがわかった。これは、 LaMnO_3 は LaNiO_3 に比べて酸素発生活性が低いため、 LaNiO_3 上に LaMnO_3 を担持することで、酸素発生活性に高活性を示す表面積が減少したためであると考えられる。

一方で、酸素還元活性に着目すると、 $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ 空気極は LaNiO_3 空気極に比べて大幅に電極電位が高く、 LaNiO_3 に、酸素還元活性の高い LaMnO_3 を担持することで大幅に酸素還元活性が向上できることがわかった。しかしながら $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ 空気極は、カーボン担持 LaMnO_3 空気極に比べて電位が低く、酸素還元苛性はカーボンブラックを用いた空気極には及ばないことがわかった。これは、今回合成した LaNiO_3 の比表面積 ($14.1\text{m}^2\text{g}^{-1}$) は比べてカーボンブラックの比表面積 ($1280\text{m}^2\text{g}^{-1}$) に比べて大幅に低く、そのため反応サイトが少ないことが原因であると考えられる。

以上の結果から、本研究で合成した $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ は、従来の充電反応を行うことのできないカーボン電極よりは酸素還元活性は劣るものの、充電・放電両方が可能な空気極であることがわかった。

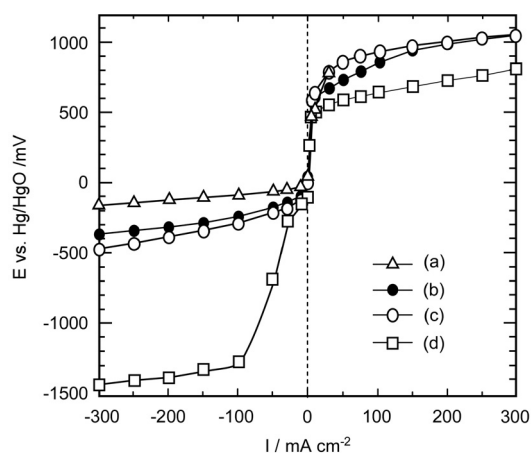


図4 作製した電極の分極曲線 (a) カーボン担持 LaMnO_3 , (b) $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ コンポジット (LaMnO_3 10wt%), (c) $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ コンポジット (LaMnO_3 30wt%), (d) LaNiO_3 のみ

(3) LaNiO_3 の比表面積が酸素還元活性に与える影響の検討

(2) で述べた成果により、 $\text{LaMnO}_3/\text{LaNiO}_3$ 空気極において、 LaNiO_3 の高表面積化が酸素還元活性の向上に重要である可能性が示唆された。そこで、凍結乾燥による水

酸化物の回収（凍結乾燥法）や、水酸化物に酸化亜鉛 ZnO を混合して焼成することで LaNiO₃ の凝集を抑制する方法（ZnO 凝集抑制法）によって LaNiO₃ の比表面積の向上を行った。

凍結乾燥法では、逆均一沈殿法によって得られた La,Ni 金属水酸化物ソルを液体窒素で凍結し、凍結乾燥器にて真空引きしながら溶媒を除去し、その後空气中 650°C で焼成して LaNiO₃ を得た。

ZnO 凝集抑制法では、逆均一沈殿法で作製した La,Ni 水酸化物ゾルに硝酸亜鉛 Zn(NO₃)₂ を強アルカリで加水分解して得た ZnO を添加し、空气中 650°C で焼成して LaNiO₃/ZnO コンポジットを合成した後、8 mol/l の水酸化カリウムで ZnO を溶解除去することで LaNiO₃ を得た。

表 1 に、従来の逆均一沈殿法、凍結乾燥法、ZnO 凝集抑制法および ZnO 凝集抑制法のプロセスに凍結乾燥を導入した方法（ZnO 凝集抑制法+凍結乾燥法）で得られた LaNiO₃ の比表面積をまとめている。凍結乾燥法、ZnO 凝集抑制法ともに、従来の逆均一沈殿法に比べて比表面積を増大させることに成功した。さらに、凍結乾燥法の試料について、水酸化物を生成する際に、金属硝酸塩水溶液の滴下をビュレットを用いた液滴での添加から、噴霧器により霧状にして強アルカリに添加することで、生成する水酸化物粒子が微細化し、最も高い比表面積の LaNiO₃ を得ることができた。

表 1 各種方法で合成した LaNiO₃ の比表面積

	比表面積 /m ² g ⁻¹
通常の逆均一沈殿法	14.1
凍結乾燥法	21.5
凍結乾燥法(硝酸塩水溶液を噴霧して加水分解)	37.2
ZnO 凝集抑制法	18.4

これらの LaNiO₃ を用いた電極の酸素還元活性を測定した。図 5 には、測定した電極の還元電流 50mA cm⁻² における電極電位と比表面積との相関性を示す。また、比較のため、カーボン担持 LaMnO₃ の電極電位も図 5 に示している。図 5 から、LaNiO₃ の比表面積の増加に伴い電極電位が向上していることがわかった。また、高い酸素還元活性を示すカーボン担持 LaMnO₃ と同レベルにまで酸素還元活性を向上するには、さらなる比表面積増加が必要であることがわかった。

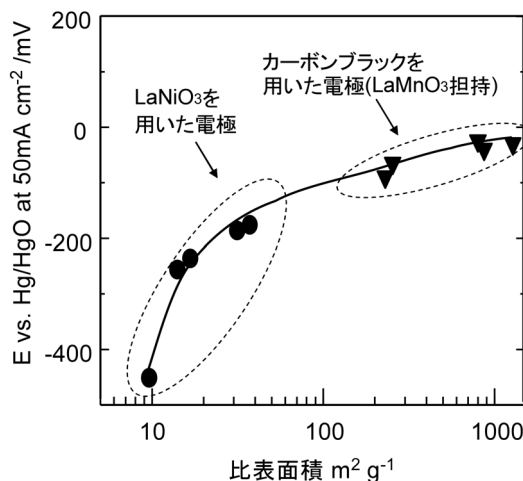


図 5 担体の表面積と酸素還元活性の関係

5. 主な研究発表

[学会発表]

- ① 西田正利, 湯浅雅賀 他 3 名, 「La-Ni 系ペロブスカイト型酸化物を担体とした金属空気二次電池空気極の検討」, 電気化学会第 76 回大会 (平成 21 年 3 月 31 日, 京都府京都市)
- ② 西田正利, 湯浅雅賀 他 4 名, 「LaMnO₃/LaNiO₃ を用いた金属空気二次電池空気極の検討」, 第 45 回化学関連支部合同九州大会 (平成 20 年 7 月 5 日, 福岡県北九州市)
- ③ 湯浅 雅賀, 「金属空気電池に用いる正極材料の検討」, 第 16 回九州夏期セラミックス研究会 (平成 21 年 8 月 27 日, 宮崎県宮崎市)
- ④ Masatoshi Nishida, Masayoshi Yuasa et. al., “Bi-functional oxygen electrodes using LaMnO₃/LaNiO₃ for rechargeable metal-air batteries”, The 11th Cross Straits Symposium on Materials, Energy, and Environmental Sciences (November 12, 2009, Korea)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湯浅 雅賀 (YUASA MASAYOSHI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教

研究者番号：5 0 4 0 5 0 7 5