

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 6日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656603

研究課題名（和文） 高速電気化学反応のための酸化鉄／炭素複合体を用いたリチウム－空気電池電極

研究課題名（英文） Composite electrodes of iron oxides and carbons for high rate electrochemical reactions of lithium-oxygen batteries

研究代表者

日比野 光宏 (HIBINO MITSUHIRO)

東京大学・大学院工学系研究科・研究員

研究者番号：20270910

研究成果の概要（和文）：鉄系酸化物和カーボンの複合体電極を用いてリチウム－空気電池の電極反応を調べた。様々な鉄系酸化物を調べた中で、ペロブスカイト構造の $A_{0.5}La_{0.5}FeO_2$ ($A = Ca, Sr$) は広い組成範囲での安定な酸素脱離・挿入が可能であるため、酸素還元触媒（メディエータ）として期待できることがわかった。特に $Ca_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.863}$ は室温でも酸化物イオンの移動が速く（化学拡散係数 $\tilde{D} = 1.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ）、可逆性、繰り返し性が高いことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Composite electrode materials of iron-based oxides and carbons for lithium-air batteries were investigated. Among various iron-based oxides investigated in this study, perovskite-related $A_{0.5}La_{0.5}FeO_2$ ($A = Ca, Sr$) underwent extraction and insertion of oxide ions stably in wide range of oxygen composition. Because of it allows reversible and repeatable extraction/reinsertion of oxide ions at fast rate ($\tilde{D} = 1.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), $Ca_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.863}$ was found to be expected as an oxygen reduction catalyst (or a mediator) for air electrode of lithium-air batteries.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー生成・変換

1. 研究開始当初の背景

（1）高エネルギー密度電池の開発がこれまで以上に求められている。空気中の酸素を正極活物質として使用する金属－空気電池は、固体の正極活物質が不必要であり、重量・体積的に有利なため高エネルギー密度電池となる。これまでに、亜鉛を負極、炭素材料を正極側ガス拡散電極とした亜鉛－空気1次電池が実用化されている。負極をリチウムとしたリチウム－空気電池は高起電力となるため、一層高いエネルギー密度となる。1996年の Abraham らの報告以来有機電解質を利用し研究が進んできた [1]。2007年には Bruce らは、酸化物触媒を担持した炭素を多

孔性電極としたときの性能向上を報告していた [2]。

（2）もともと高速充放電リチウムイオン電池用の電極材料として応募者らが開発した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /炭素複合体は、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ粒子が電子伝達性のある炭素材料表面に高分散した構造となっており、リチウムイオン電池において高速充放電が可能だけでなく、他の電気化学反応にも適した構造であった [3]。本研究の申請時には引き続いてリチウムイオン電池電極として一層の高性能化を進めていた。一方で、本研究の予備実験として、この $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /炭素複合体を正極として簡易的なリチウム－空気電池を作製し、充放

電試験を行ったところ、小さな分極で可逆な充放電が可能であり、サイクル特性も良好であった。また反応の酸素分圧依存性から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の酸素量の変化が反応に関与している可能性が示唆された [4]。

2. 研究の目的

安価で電気化学反応に適した酸化鉄/炭素複合体を高エネルギー密度のリチウム-空気電池正極材料として適用するとともに、鉄系酸化物を利用した安価で高性能な空気極を得ることを目的とする。また反応機構についての基礎的な知見を得ることも目的とする。

3. 研究の方法

空気極での導電性確保とともに反応場を確保するための炭素材料を利用する。これは一般的に行われている手法である。カーボンと触媒としてはたらく $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をはじめとした種々の鉄系酸化物は遊星ボールミルを用いた混合・複合化を行う。電極特性は定電流充放電により評価し、混合した酸化物の成分、組成との相関を調べる。鉄系酸化物中の酸素の固体内拡散速度を調べるため、種々の電気化学的手法を用いる。例えば塩基性水溶液中で一定電流での還元・酸化を行い電位が大きく変化するまでに流れた電気量と電流の大きさの関係から拡散係数を見積もることができる。

4. 研究成果

(1) リチウム-空気電池正極の還元触媒としての鉄系酸化物 $\text{A}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_2$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) : リチウム-空気電池正極の還元反応の過電圧は混合する酸化物の酸素組成と相関があることがわかった。このような酸素還元触媒の候補として、ブラウンミラーライト構造 (以下 BM 構造) の $\text{AFeO}_{2.5}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) に着目した。BM 構造は触媒としてよく用いられるペロブスカイト構造から酸素が規則的に抜けた構造である。 $\text{SrFeO}_{2.5}$ は塩基性水溶液中で電気化学的に酸化すると、酸素空孔が埋まっていき SrFeO_3 となることが知られており、可逆であることも報告されている [4]。他の物質を還元する際に、酸化した $\text{AFeO}_{2.5+z}$ を電気化学的に還元すればもとの $\text{AFeO}_{2.5}$ に戻るため、電気化学的還元触媒 (この場合メディエータ) としてはたらくことが期待できる。酸素量は熱力学的に酸素の化学ポテンシャルで決まる。そこで、水酸基と水とを利用することで酸素の脱挿入反応が確実に進行する水溶液電解質を利用して、酸素の脱挿入特性を調べることにした。しかし 1M 水酸化ナトリウム水溶液中では、ブラウンミラーライト構造の試料からはヒドロガーネット $\text{A}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$, 同 HG) が生成して

しまい安定に使用できなかった。一方、合成条件を変え酸素組成が 2.5 よりも大きな試料 (酸素量によって斜方晶, 正方晶, あるいは立方晶のペロブスカイト構造をとる) は HG への変化が見られず安定であった。HG 中の鉄は 3 価であるため、平均価数が 3 よりも高い場合には還元性試薬がない環境では安定であると考えられる。斜方ペロブスカイト構造の $\text{SrFeO}_{2.742(1)}$ を出発とすると $\text{SrFeO}_{2.5}$ となるまで電気化学的に酸素を引き抜くことができ、その後再び $\text{SrFeO}_{2.742(1)}$ を越えて SrFeO_3 に向けて酸素を挿入することができたが、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ の状態での安定性が低い詳細に調べることができなかった。HG 相の生成を抑えるため Ca, Sr の他の元素での部分置換を試みたところ、半分以上 La で置換すると安定となることが明らかとなった。

ランタンによる部分置換によって安定化した $\text{A}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_2$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) における電気化学的特性を調べた (図 1)。いずれにおいても酸化過程では、すぐに約 0.5 V (vs. Hg/HgO) に達し、酸素発生を伴う平坦部が見られた。還元側への電流印加過程では、0.1 V から -0.15 V にかけて傾きが緩やかな領域が見られた後、急激に電位が低下した。さらに、複数の傾きの緩やかな領域を経た後、水素発生によって平坦となった。電気量からは -800 mV までの還元で Fe イオンは 3 価となり、さらに還元すると 2 価となる。以上の還元の過程で試料の分解は見られず、La での置換によって酸素の引き抜きに対して安定となることが示された。

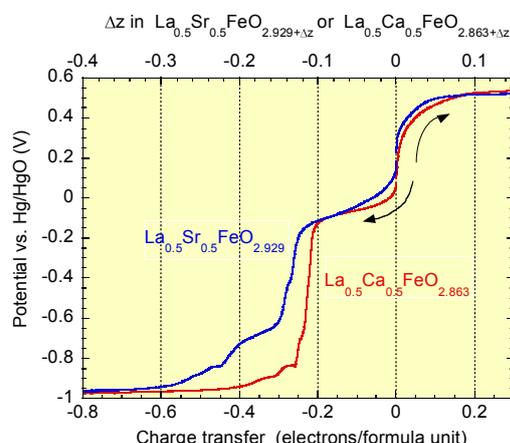


図 1 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{2.929(1)}$ と $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{2.863(1)}$ の 1 M 水酸化ナトリウム中での電位変化

(2) $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_2$ の電気化学挙動 : $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_2$ についてさらに詳細に調べるため、様々な還元レベルにおいて *ex-situ* で X 線回折測定およびメスバウア分光測定を行った。固相法合成で得られた $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.863}$ (以下 CLFO, $z=2.863$ と表記) は立方晶から僅かに歪んだ斜方晶ペロブスカイト構造

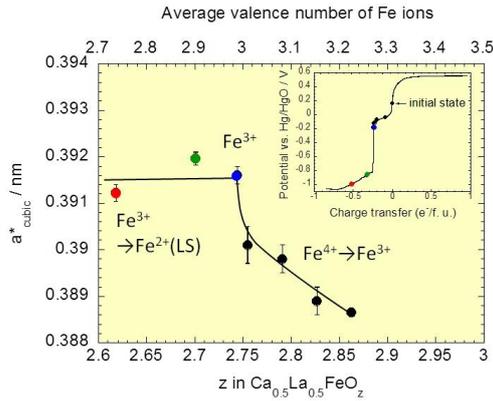


図2 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{2.863(1)}$ の様々な還元レベルにおける格子定数の変化

(GdFeO_3 構造) であった。還元により酸素を引き抜いたときにも構造転移は見られなかった。疑似的な立方晶として求めた格子定数が変化する様子を図2に示した。 z が2.75まで減少する過程での格子定数の増大は、 Fe^{4+} イオンからイオン半径の大きな Fe^{3+} となったためである。全ての鉄イオンが3価となる $z=2.75$ の状態からさらに還元しても(酸素を引き抜いても)格子定数はほぼ一定のままであった。これは、還元で生じた Fe^{2+} イオンが低スピン状態(イオン半径=75 pm)であるために、高スピン状態の Fe^{3+} イオン(イオン半径: 79 pm)からの平均イオン半径の変化が小さかったためと考えた。メスバウア分光(表1)によって調べたところ、スペクトルは酸素空孔とともにCaとLa原子がいずれもランダムに配置していることによって、僅かに異なる多くの鉄原子の環境となるため幅の広いピークが見られたが、アイソマーシフト、四極子分裂、内部磁場が決定でき、鉄イオンの状態分析ができた。生じた Fe^{2+} の大部分が低スピン状態となっており、XRDの解釈を裏付ける結果が得られた。また、メスバウア分光で

表1 $z=2.75$ 以下まで還元した試料のメスバウアパラメータと同定された鉄イオンの状態

z calculated with iodometric titration	Signal				Assignment	z calculated	
	IS /mm s ⁻⁴	QS /mm s ⁻⁴	H _{hf} /T	I(%)		with Fe valence	with coordination number of oxygen
2.744	0.34(2)	0.63(4)	-	11.6(4)	Fe^{3+}	2.75	-
	0.400(4)	-0.095(8)	51.49(4)	69.1(8)	$\text{Fe}_{25/2}^{3+}$ (O)		
	0.27(3)	0.39(6)	43.1(2)	19(1)	$\text{Fe}_{25/2}^{3+}$ (T)		
	0.226(5)	0.685(9)	-	16.0(2)	Fe_{50}^{3+} (O)		
	0.52(2)	-1.43(3)	24.7(1)	4.1(4)	Fe_{51}^{3+} (T)		
2.701	0.246(2)	-0.041(5)	51.99(4)	29(2)	$\text{Fe}_{25/2}^{3+}$ (O)	2.65(4)	2.75(8) ^{††} 2.73(8) ^{††}
	0.247(4)	-0.075(9)	49.81(9)	25(2)	$\text{Fe}_{25/2}^{3+}$ (O)		
	0.34(2)	0.36(4)	44.4(2)	11(1)	$\text{Fe}_{25/2}^{3+}$ (T)		
	0.08(3)	-0.68(5)	43.9(2)	14(1)	$\text{Fe}_{25/2}^{3+}$ (T)		
	0.231(4)	0.812(7)	-	19.4(3)	Fe_{50}^{3+} (O)		
2.618	0.47(2)	-1.48(7)	24.1(2)	8.0(6)	Fe_{51}^{3+} (P)	2.61(7)	2.62(11) ^{††} 2.61(11) ^{††}
	0.246(4)	-0.098(9)	51.30(6)	19(1)	$\text{Fe}_{25/2}^{3+}$ (O)		
	0.229(6)	-0.09(1)	48.85(8)	19(2)	$\text{Fe}_{25/2}^{3+}$ (O)		
	0.47(3)	0.33(8)	44.2(2)	17(3)	$\text{Fe}_{25/2}^{3+}$ (T)		
	0.14(4)	-0.42(6)	44.1(2)	18(3)	$\text{Fe}_{25/2}^{3+}$ (T)		

^{††}Fe²⁺イオンに対して酸素4配位として(T)または5配位として(P)計算した値

求めた鉄イオンの価数や周りの酸素の配位数から、求められた酸素量 z の値は電気化学的に見積もられた値と一致していた。したがって、CLFOの電気化学的な還元は高いファラデー効率で進行し、酸素量は電流量によって制御できることも明らかとなった。

(3) $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_2$ における電気化学的酸素脱離・挿入の可逆性・繰り返し性：空気極での電気化学的な酸素量変化が起こるとき、電位の値から鉄の価数は4価と3価の間で変化すると考えられる。すなわち図1で見られた電位変化のうちで0V付近の反応が実際にメディエータとして利用されると考えられる。次に繰り返し特性について述べる。

図3には電気化学的に還元・酸化を繰り返したときの電位変化を示した。還元過程と酸化過程で間での電位の差が小さいことから、律速段階となる固体中での酸素拡散が速いことが示唆された。また繰り返しによる還

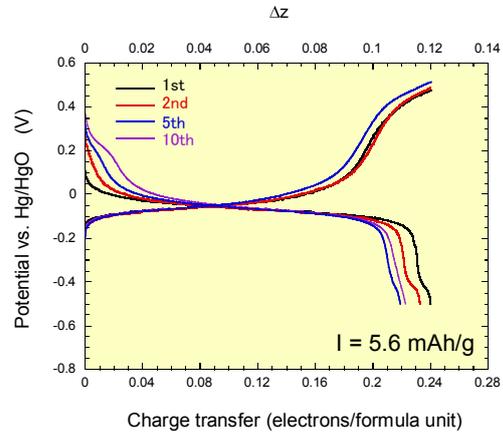


図3 CLFOの電気化学的還元・酸化の繰り返し実験結果

元・酸化プロファイルの変化も小さくメディエータとして良好にはたらく可能性が示された。

(4) $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_2$ 中の酸素の移動速度：酸素の脱挿入を利用して実際の酸素還元触媒として空気極ではたらくためには、CLFO固体内での酸素の移動速度が速いことが重要である。図3から、酸化・還元の繰り返しが可能であることとともに、小さな過電圧であったことから酸素移動の速度が示唆された。酸素移動の速度を定量的に評価するため、酸素の化学拡散係数(\tilde{D})を見積もった。CLFO粒子はSEM観察から約250 nm厚の板状であったので、厚み方向への1次元拡散モデルを用いた。一定電流で酸化物イオンを引き抜く場合、表面での酸化物イオン濃度(C_s)は、通電開始からの時間を t として、また化学拡散係数が酸素組成に依存しないと仮定すると、次のように与えられる [5]。

$$C_s(t) - C_s(t=0) = \frac{2JL}{\tilde{D}} \left\{ \frac{\tilde{D}t}{L^2} + \frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-4\pi^2 n^2 \tilde{D}t/L^2)}{n^2} \right\} \quad (1)$$

ここで、 J , L , はそれぞれ酸素の流束、CLFO 粒子の厚さである。電気化学的に酸素を引き抜いて行く時、表面の酸化イオンが限界の濃度 C_c (ここでは鉄が全て 3 価となる $z = 2.75$) に達したとき、酸素はそれ以上引き抜かず表面の電位は急激に低下する。一定電流を印加してから急激に電位が低下するまでの時間 (T) は用いる電流の大きさに依存する。 $t = T$ となるまでに通電した電気量は重量当たりの電流を I_w として $I_w T (= Q_w)$ となる。小さな電流の極限で実現されるような、体積全体が濃度 C_c となる電気量を $Q_{w, ideal}$ とおく。 Q_w は $Q_{w, ideal}$ に近い場合、式 (1) で $\tilde{D} T/L^2 > 1/12$ が満たされることに相当し、右辺の括弧中の最後の項は無視できる。 $J = I_w dL/(2nF)$ および $Q_{w, ideal} = nF(C_c - C(t=0))/d$ を用いると式 (1) は式 (2) のように表現される。ただし、 d , n , F は CLFO の密度、酸化イオンの電荷数 ($=2$)、ファラデー定数である。

$$Q_w = Q_{w, ideal} - \frac{L^2}{12\tilde{D}} I_w \quad (2)$$

図 4 は異なる電流を用いて CLFO を還元したときの電位挙動であり、挿入図からわかるように酸素の引き抜き量と電流の大きさには直線関係が見られている。したがって式 (2) を用いることで直線の傾きから酸素の化学拡散係数を $\tilde{D} = 1.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もることができた。

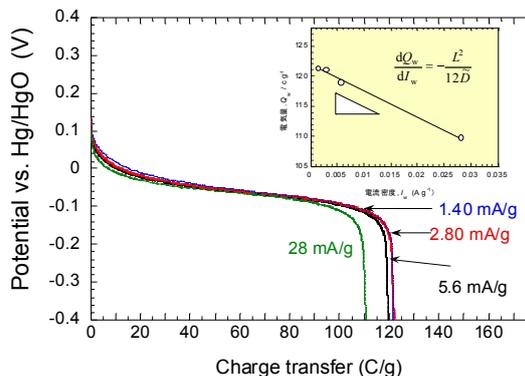


図 4 一定電流による $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_{2.863}$ の電気化学的還元時の電位変化。挿入図は電流密度と電気量の関係

参考文献: [1]. K.M. Abraham, Z.J. Jiang, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1-5 (1996). [2]. A. Debart, J. Bao, G. Armstrong, P.G. Bruce, *Power Sources*, 174, 1177-1182 (2007). [3]. M. Hibino, J. Terashima, T. Yao, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A1156-A1159 (2007). [4]. Y. Takeda, C. Okazoe, N. Imanishi, O. Yamamoto, S. Kawasaki, M.

Takano, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 106, 759-762 (1998)., A. Nemudry, A. Rogatchev, I. Gainutdinov, R. Schöllhorn, *J. Solid State Electrochem.* 5, 450-458 (2001). [5]. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, 1975, Chapter 6.

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

(1) Mitsuhiro Hibino, Yosuke Suga, Takeshi Kimura, ryota Kido, Tetsuichi Kudo, Noritaka Mizuno, Electrode property of $\text{A}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) for rocking chair type oxide ion batteries, The 13th Asian Conference on Solid State Ionics (招待講演) 2012. 7. 20, 東北大学さくらホール, 宮城

[図書] (計 2 件)

(1) 日比野光宏, リチウム-空気二次電池-原理から最近の動向まで-, 触媒 54, 203-208 (2012).

(2) 日比野光宏, 水野哲孝, 酸素ロッキング電池, 未来材料 13, 42-47 (2013).

[その他]

ホームページ

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/mizuno>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

日比野 光宏 (HIBINO MITSUHIRO)

東京大学・大学院工学系研究科・研究員

研究者番号: 20270910