

平成 27 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24651071

研究課題名(和文)ヘテロ界面を有する複合イオン伝導体を用いた中温作動金属 空気二次電池の開発

研究課題名(英文)Development of metal-air batteries operating at intermediate temperatures using composite ion conductors with heterointerfaces

研究代表者

大友 順一郎 (OTOMO, JUNICHIRO)

東京大学・新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：90322065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、無機固体電解質を用いた高エネルギー密度を有する中温作動の金属-空気二次電池を提案し、単相のイオン伝導体の開発に加え、界面の特異なイオン輸送機構の知見を活用した複合微粒子から構成される複合電解質材料の開発を行った。また、電極反応については、還元金属酸化物と水蒸気の反応に伴う水素生成反応の観測を行い、水素生成速度に対する担体効果について検討を行った。これら構成部材の開発と共に、金属-空気二次電池の充放電挙動を観測することで、新概念の金属-空気二次電池の設計指針について検討を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel metal-air batteries having high energy density were examined at intermediate temperatures using inorganic ion conductors. A composite ion conductor consisting of microparticles was developed based on unique ion transport at interfaces as well as the development of a single-phase ion conductor. In addition, hydrogen production via steam-iron reaction, i.e., partial oxidation of reduced metal oxide by water vapor was investigated to clarify the effect of support materials on hydrogen production rate. Through the observation of charge and discharge processes in the metal-air batteries, the guiding principle of the system design was also discussed.

研究分野：電気化学、反応工学

キーワード：省エネルギー技術 金属-空気二次電池 酸化物イオン伝導体 プロトン伝導体 金属酸化物 水素生成

1. 研究開始当初の背景

イオン伝導体は、省エネルギーデバイス(二次電池、燃料電池、キャパシタ等)の基幹材料であり、その発展が次世代の省エネルギーデバイス開発の鍵を握る。高イオン伝導率を有する固体電解質の実現化のためには、新しい伝導機構に基づくイオン伝導体の設計が必要不可欠である。その有効な手段の一つは、複合化によってナノスケールで生じる界面効果の積極的な利用である。本研究では、単相のイオン伝導体(主にプロトン伝導体)の合成に加え、界面の特異なイオン輸送機構の知見を活用した複合微粒子から構成される複合電解質材料の合成を行った。これら構成部材の検討と共に金属-空気二次電池の充放電挙動を観測することで、新概念の金属-空気二次電池の設計指針について検討を行った。

2. 研究の目的

酸化物イオン(O^{2-})伝導性およびプロトン(H^+)伝導性の両者に対する高いイオン伝導率を有する複合型固体電解質材料を新たに開発し、200~500°Cの中温域で作動する大容量二次電池を指向した、従来の作動原理とは異なる金属-空気二次電池を提案することを目的とする。本研究では、単相のイオン伝導体の開発に加え、極小空間・界面の特異なイオン輸送機構(界面におけるイオン伝導の加速効果)を活用することで、酸化物イオン伝導経路とプロトン伝導経路の両者を有する複合微粒子から構成される複合電解質材料を開発する。さらに、酸素による金属酸化と水素による金属酸化物の還元反応を組み合わせた充放電過程を観測し、負極(液体金属)の輸送・電荷移動過程の最適化を検討することで、新概念に基づく安定性の高い金属-空気二次電池のセル設計の指針を提案する。

3. 研究の方法

(1)構成部材の合成と評価

①電解質の合成とイオン伝導度の評価

電解質については、500°C付近の中温域における単相のプロトン伝導体として、タングステン酸ランタンに着目し、材料合成とプロトン伝導機構の検討を行った。さらに、複合電解質材料として、プロトン伝導性酸化チタン-リン酸ガラス-セラミックスについてゾルゲル法による合成とイオン伝導度の評価を行った。

②電極反応(水素生成反応)の評価

金属-空気二次電池の作動モードの一つとして、充電過程において、水の電気分解によりプロトンを負極に供給し、金属酸化物を還元し、その後、水蒸気による電極の部分酸化による水素生成と放電過程のサイクルが考えられる。本研究では、放電過程の電極反応の最適化を目指して、水蒸気による還元鉄の再酸化反応(水素生成反応)の反応速度定

数の担体依存性について検討を行った。電極材料として多孔質金属酸化物複合粒子を用いた。金属酸化物として酸化鉄を用い、酸化物イオン伝導体あるいは混合伝導体を担体材料に用いて、反応速度解析を行った。

(2)金属-空気二次電池デバイスの合成と充放電特性の観測

酸化物イオン伝導型金属空気電池およびプロトン伝導型金属空気電池を作製し、それぞれ放電反応および充電反応の進行を観測した。本研究では、酸化物イオン伝導型金属空気電池セルには、酸化物イオン伝導体 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2.9}$ (GDC)または $Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{2.8}$ (YSZ)を電解質として用いた。対極は、Ptイオンコート処理を行った後、Ptペーストを塗布し、900°Cで1時間焼成することで作製した。さらに、電解質側面もPtイオンコート後、Pt線を巻きPtペーストを塗布し焼成することで参照極とした。最後に作用極にBiを真空蒸着した後に集電用のAuメッシュを押し付け、セラミックボンドでシールし、Bi/GDC/Ptセルを作製した。

一方、プロトン伝導型金属空気電池セルについては、 $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}$ (BZY)を電解質に用いた。電解質両面にPtをコーティングした後、Ptペーストを塗布し、900°Cで焼成を行った。さらに、片面にはPt電極の上に Bi_2O_3 ペーストを塗布し800°Cで焼成することで、作用極とした。最後に作用極側をセラミックボンドでシールして Bi_2O_3 /BZY/Ptセルを作製した。作製したセルについて、サイクリックボルタメトリー(CV)およびクロノアンペロメトリー(CA)により評価を行った。これらの電気化学測定では2極法を用いた。

4. 研究成果

(1)構成部材の合成と評価

①電解質の合成とイオン伝導度の評価

500°C付近の中温域における単相のプロトン伝導体として、タングステン酸ランタン(LWO)に着目し、材料合成とプロトン伝導機構の検討を行った。LaサイトおよびWサイトに対するドーパントとしてそれぞれSrとTaを用いた。試料はLa/W組成比に応じて、LWO55(La/W=5.5)等と略記する。交流インピーダンス法により電気伝導率の測定を行い、加えて、LWOのプロトン拡散障壁について、密度汎関数法(DFT)による量子化学計算による検討を行った。

WサイトにTaを10%ドーブした試料(10%Ta-LWO55)の電気伝導率測定を行ったところ、加湿雰囲気における電気伝導率の値が顕著に上昇しており、LWOのプロトン伝導性を示唆する結果が得られた。LaサイトにSrをドーブした場合、ドーブ量の増加に従い電気伝導率は単調に減少した。一方、WサイトにTaをドーブした場合、電気伝導率は10%のドーブ量で最大値を示した。ただし、Taをドーブした際の電気伝導率の上昇は、

電子伝導性の発現に起因すると考えられる。 La/W 比を変化させた試料を評価したところ、 La/W 比の上昇に伴い電気伝導率（すなわちプロトン伝導度）の上昇が観測された。DFT 計算によりプロトン拡散障壁を検討した結果、 La と結合している酸素間のプロトン拡散障壁が最も低く、 W と結合している酸素間のプロトン拡散障壁は比較的高い値が得られた。従って、 LWO のプロトン拡散経路は、主に La と結合している酸素間のホッピング伝導が主であることがわかった。

さらに、 500°C 付近の中温域におけるプロトン伝導性複合電解質材料として、酸化チタン-リン酸ガラス-セラミックス ($\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$) について検討を行った。ゾルゲル法に基づき、各種合成条件を最適化することで均一な薄膜を作製することに成功した。 $300\sim 700^\circ\text{C}$ で熱処理を施した $50\text{TiO}_2\text{-}50\text{P}_2\text{O}_5$ 試料の室温における導電率を測定した結果、熱処理温度にともなって大きく導電率が変化していることがわかった。ラマン分光測定の結果から、 $300\sim 500^\circ\text{C}$ の比較的低温で熱処理を施した試料はアモルファス試料であると考えられるが、 300°C で熱処理を施した試料と本測定で電気伝導率の最大値を示した 500°C 近傍で熱処理を施した試料とでは 2 桁近くの電気伝導率の差が観測された。熱分析測定の結果から、 $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ の結晶化温度は 500°C 程度であると考えられ、 500°C で熱処理を施した試料は微小領域において結晶化の進行が考えられる。赤外分光測定の結果から、高い電気伝導率を示した 500°C 熱処理試料については、試料内部のプロトン濃度が高いことが示唆され、それ以上の熱処理の高温域では、結晶化の進行と脱水に伴いプロトンが試料内部から失われ、電気伝導率の低下が生じた可能性が示唆された。以上の結果より、ガラス-セラミックス化の熱処理を行うことで試料内部のプロトン濃度が上昇し、電気伝導率の上昇に寄与した可能性が示唆された。

②電極反応（水素生成反応）の評価

金属-空気二次電池の作動モードの一つとして、水蒸気を用いた還元後の電極の再酸化による水素生成反応（スチームアイアン反応）について検討を行った。金属酸化物として Fe_2O_3 を用い、担体材料には $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-6}$ (YSZ)、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-6}$ (GDC) および $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ (CTFO) を用いた。また、参照用の担体として絶縁体である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。

水蒸気による還元鉄の再酸化反応（水素生成反応）の反応速度定数の担体依存性について検討を行ったところ、 YSZ や GDC と比較して、 CTFO による酸化反応の加速効果が大きいことが明らかになった。 CTFO は酸化雰囲気下で電気伝導（ホール伝導性）を示すことから、還元鉄の水蒸気による酸化反応では、担体の酸化物イオン伝導性に加え電気伝導性の影響を受けることが示唆された。これ

らの現象について、走査型電子顕微鏡による反射電子像の画像解析から得られた酸化鉄と担体間の界面長と反応速度定数との相関に関する分析により、担体の酸化物イオン・電子の輸送特性が金属酸化物の反応性に対して強く影響を与えることが示唆されており、界面における輸送現象の把握が高活性な粒子設計に対して重要であることが示された。

(2) 金属-空気二次電池デバイスの合成と充放電特性の観測

以上の構成部材の検討と共に、提案するデバイスの作製および充放電挙動の観測を行った。本検討では、酸化ビスマス (Bi_2O_3) を活物質に用いて、酸化物イオン伝導型 (GDC または YSZ) 金属空気電池およびプロトン伝導型 (BZY) 金属空気電池を作製し、それぞれ放電反応および充電反応の観測を行った。

$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GDC}/\text{Pt}$ セルおよび $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{Pt}$ セルにおいて、放電に伴うアノード電流を観測した。また、 600°C から 800°C の温度上昇でアノード過電圧の低下を観測した。測定後の $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GDC}/\text{Pt}$ セルの断面を電子顕微鏡で観測したところ、電気化学的酸化還元後では、 GDC 界面上に Bi が観察されず、 GDC 内部に観察された。すなわち、 Bi の物理的浸透もしくは GDC との反応が生じることが示唆された。一方、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{Pt}$ セルでは、 Bi の YSZ への浸透現象は観測されなかったが、 Bi と YSZ との界面近傍で YSZ の構造変化が観測された。

次に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BZY}/\text{Pt}$ セルによる水蒸気電解による充電過程の観測を行った。 $3\%\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 雰囲気中で CV 曲線を 600°C と 800°C で比較を行った。(図 1)。

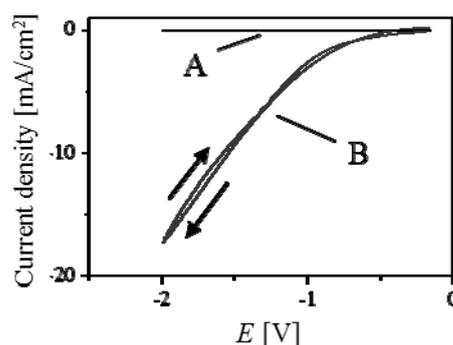
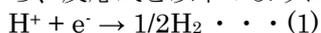


図 1 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BZY}/\text{Pt}$ セルの $3\%\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 雰囲気での CV 曲線(測定温度 A: 600°C ; B: 800°C . 掃引速度 10 mV/s)

600°C では、 -2.0 V のカソード分極において $-2.4\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の還元電流が観察された。一方、 800°C では -2.0 V のカソード分極において $-17\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の還元電流が観測され、 600°C と比較すると 1000 倍以上の電流値が得られた。また、還元電流に対するオンセット電位は -1.0V 付近であることが示された。この還元

電流密度の向上は、 Bi_2O_3 の構造相転移に伴う電気伝導率の向上に起因すると推測された。さらに、 800°C の CV 曲線について、ターフェル式に基づく解析を行い、交換電流密度を求めたところ、 9.8 mA/cm^2 の値が得られた。この結果は、電極電解質界面における電荷移動過程が比較的速いことを示唆している。また、ターフェル式の傾きから反応電子数は概ね 1 であると見積もられた。反応電子数、交換電流密度の値およびオンセット電位から、反応式を以下のように推定した。



電極電解質界面において、プロトンは水素に還元された後、 Bi_2O_3 と反応すると考えられる。次に、電流値の時間依存性を確認するため、 800°C において CA 測定を実施した(図 2)。

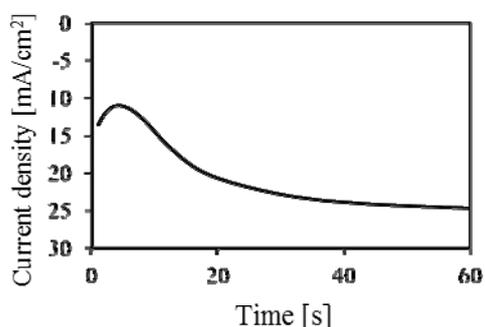


図 2 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BZY}/\text{Pt}$ セルの $3\%\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 雰囲気での CA 曲線(測定温度: 800°C . 印可電圧: -2 V)

図 2 の CA 曲線が示すように、 -2.0 V に分極した直後、 -14 mA/cm^2 の還元電流が観察され、その後時間経過とともに -24 mA/cm^2 程度まで増加した。この結果は、分極開始後に電極/電解質界面近傍の Bi_2O_3 が H_2 により還元されたことで、より導電率の高い溶融 Bi に変化したことを示唆する結果であると考えられる。

以上の結果を基に充放電効率を算出した。電流密度 0.1 から 0.3 mA/cm^2 に対する充放電効率は、 75% から 92% の値であり、比較的高い値が得られた。今後は、より高電流密度での動作を考慮し、活物質や電解質の材料面での検討に加えて、電極構造の検討が重要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

Fumihiko Kosaka, Hiroyuki Hatano, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo
“Effect of Oxygen and Electron Transport Properties in Oxide Ion Conducting Supports on Iron Oxide Redox Reaction for Hydrogen Storage and Production Systems”

Chemical Engineering Science, Vol.123 (2015) 380-387. [査読有]
doi:10.1016/j.ces.2014.11.012

[学会発表] (計 11 件)

①門田稔、大友 順一郎

「リン酸チタニウムガラス-セラミックス薄膜の作製とプロトン伝導特性」

化学工学会第 80 年会

2015 年 3 月 19 日(木)~21 日(土)

芝浦工業大学 豊洲キャンパス講演

② 門田 稔、大友 順一郎

「リン酸チタニウムガラス-セラミックスの微構造観察とプロトン伝導特性」

化学工学会 第 46 回 秋季大会

2014(平成 26 年)9 月 17 日(水)-9 月 19 日(金)

九州大学 伊都キャンパス

③ Fumihiko Kosaka, Noriaki Kikuchi, Hiroyuki Hatano, Yoshito Oshima, Junichiro Otomo

“Kinetic Analysis and Cycle Behavior of Metal Oxide Redox Reaction using Ionic Conductors as Supports in Chemical Looping Systems”

The 20th World Hydrogen Energy Conference 2014

June 15 (Sun) – 20 (Fri), 2014

Kimdaejeung Convention Center, Gwangju Metropolitan City, Korea

④櫻井 健一郎、大島 義人、大友 順一郎

「固体電解質を用いたビスマス電極/電解質界面における電気化学的酸化還元挙動」

電気化学会第 81 回大会

2014 年 3 月 29 日 (土) ~31 日 (月)

関西大学千里山キャンパス (吹田市山手町 3-3-35)

⑤大友 順一郎、庄野 洋平、牛山 浩、大島 義人

「タングステン酸ランタンの電気伝導特性とプロトン伝導機構」

電気化学会第 81 回大会

2014 年 3 月 29 日 (土) ~31 日 (月)

関西大学千里山キャンパス

⑥庄野 洋平、大島 義人、牛山 浩、大友 順一郎

「ランタン-タングステン系複合酸化物プロトン伝導体の合成とイオン伝導機構」

第 39 回固体イオニクス討論会

2013 年 11 月 20 日 (水) ~ 22 日 (金)

くまもと県民交流館パレア

⑦庄野 洋平、大島 義人、大友 順一郎

「タングステン酸ランタンにおけるプロトン伝導率に与える影響因子の評価」

化学工学会 第 45 回 秋季大会 2013 年 9 月 16 日 (祝) ~18 日 (水)

岡山大学 津島(東)キャンパス

⑧菊池 典晃、大友 順一郎、大島 義人、幡野 博之

「ケミカルループ燃焼における鉄系酸素キャリアの還元反応に対する酸化物イオン伝

導体の担体効果」
化学工学会第 78 年会
2013 年 3 月 17 (日) ~19 日 (火)
大阪大学 豊中キャンパス
⑨川村 亮人、大島 義人、大友 順一郎
「プロトン伝導性リン酸ガラス・セラミック
スの構造評価と電気伝導特性」
化学工学会第 78 年会
2013 年 3 月 17 (日) ~19 日 (火)
大阪大学 豊中キャンパス
⑩川村亮人、大島義人、大友 順一郎
「プロトン伝導性アモルファスリン酸チタ
ニウムの合成と電気伝導特性」
第 22 回無機リン化学討論会
2012 年 9 月 25 日(火)~26 日 (水)
神戸大学 瀧川記念学術交流会館
⑪川村 亮人、大友 順一郎、大島 義人
「プロトン伝導性リン酸ガラスの合成と電
気伝導特性」
化学工学会第 44 回秋季大会
2012 年 9 月 19 (水) ~21 日 (金)
東北大学 川内北キャンパス

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.otomolab.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

大友 順一郎 (OTOMO, Junichiro)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准
教授

研究者番号：90322065