

新規金属空気二次電池システムを指向した Bi 電極・電解質界面の酸化還元挙動

126701 櫻井 健一郎（指導教員 大友 順一郎 准教授）

Keywords: redox reaction, ion conductor, molten metal electrode, metal-air battery

1. 緒言

近年、環境問題が深刻化する中で、再生可能エネルギーの利用が検討されているが、電力部門において再生可能エネルギーが普及するためには、電力を貯蔵しておくための高容量な二次電池が必要である。しかし、現在主流に用いられているリチウムイオン電池では、その要求水準を満たすのは非常に困難である。そこで、本研究では高い容量密度を持つことから次世代蓄電デバイスとして注目を集める全固体型金属空気二次電池に着目した（Fig.1）。しかしながら、現状では固相界面における大きな抵抗や、デンドライトの生成、低導電率の金属酸化物膜の生成など多くの課題が指摘されている^[1]。

そこで、本研究ではその解決策として、①低融点金属を電極に用いて、電極電解質界面を固液界面化と、②固体電解質（酸化物イオン伝導体あるいはプロトン伝導体）の利用を提案する（Fig.2、Fig.3）。本デバイスの実現のためには、固体電解質・電極界面における酸化還元挙動の制御が必要不可欠である。しかし、界面における電荷移動過程を含む反応と輸送現象については未だ未解明である。以上を踏まえ、本研究では、電極の相変化（固相、液相等）に着目し、その違いが電極・電解質界面における酸化還元挙動に与える影響について検討した。

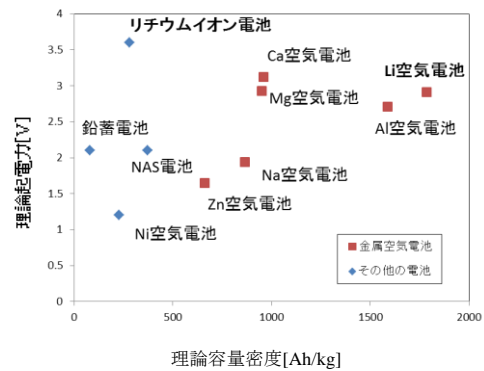


Fig.1 二次電池のエネルギー密度比較

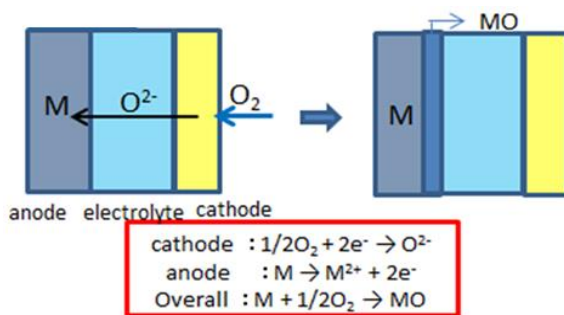


Fig.2 酸化物イオン伝導型金属空気電池

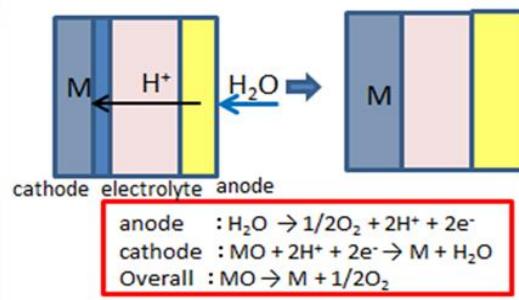


Fig.3 プロトン伝導型金属空気電池

2. 研究目的及び方針

固体電解質を用いた金属空気二次電池の実現に向けて、電極・電解質界面での酸化還元反応における電荷・物質輸送現象の解明を本研究の目的とした。研究に先んじて、負極金属を選定した。低融点かつ高 H_2O 安定性で、さらに、構造相転移等の相の挙動に着目し、電極活物質のモデル材料として Bi を選択した（Table.1）。作動温度は、Bi 電極の融点を考慮し、600～850℃の中高温域を想定した。実際に金属空気二次電池セルを作製し、電気化学的測定や微構造観察を行うことで、電極・電解質界面における電荷移動過程を含む反応とその輸送現象についての知見を得た。

Table 1. 負極材料の選定

金属	酸化物融点[K]	U[V]	E[Wh/kg]	備考	判定
Li	1843	2.91	5218	H_2O と反応	×
Sb	929	2.12	350	毒性	×
Bi	1098	0.61	164		○
Fe	1895	2.56	923	高融点	×

3. 実験方法

3-1. 金属空気電池セル作製 酸化物イオン伝導型金属空気電池セルは酸化物イオン伝導体 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ (GDC) 粉末を直径 20 mm、厚さ約 1 mm のペレットに成型し、1500°C で焼成したものを電解質とした。対極は直径 6mm にマスキングし Pt イオンコート後、Pt ペーストを塗布し、900°C で 1 時間焼成した。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、クエン酸重合法により合成した $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ (BZY) ^[2] を同様にペレットに成型し、1600°C で 20 時間焼成したものを電解質として用い、電解質両面に Pt コーティング後 Pt ペーストを塗布し 900°C で焼成した。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 で焼成し、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 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BZY}/\text{Pt}$ セルを作製した。

3-2. 電気化学測定 3-1. で作製したセルを Fig.4 の装置により電気化学測定した。用いた測定法は、サイクリックボルタンメトリー (CV)、リニアスイープボルタンメトリー (LSV)、クロノアンペロメトリーおよび交流インピーダンス測定である。

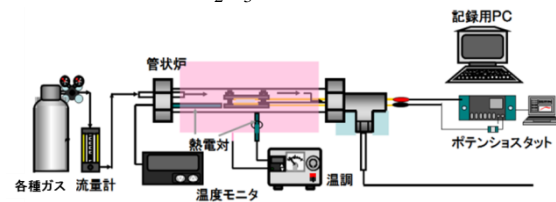


Fig.4 電気化学測定装置

4. 結果及び考察

4-1. Bi/GDC/Pt セルの電気化学測定 CV の温度依存性を確認するために、Air 中で 200mVs^{-1} の走査速度における CV 図を 600°C (Fig.5a) と 800°C (Fig.5b) で比較した。600°C では、OCV から正方向に電位掃引することにより、0.68V において $3.30\text{mA}/\text{cm}^2$ の酸化ピークが観察された。この酸化電位は、600°C における Bi の理論酸化電位 0.57V に対して合理的である。また、還元ピークは観察されなかった。一方、800°C では、0.38V において $18.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の酸化電流が観察された。この酸化電位は、800°C における Bi の理論酸化電位 0.48V よりも低い電位であった。また、-1.0V において $-19.3\text{mA}/\text{cm}^2$ の還元電流が観察された。この還元電位は理論還元電位 -0.48V よりも絶対値がかなり大きい。これは固体酸化物から酸化物イオンを引き抜くのが困難であることに起因する。酸化ピーク電位の低下、電流密度の増大および還元反応の進行は、600°C から 800°C に昇温した際に、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ が $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ に相転移し、酸化物イオン伝導率および電子伝導率が向上する^[3,4]ことに起因すると考えられる。ただし、800°C においては、溶解 Bi の移動などによるリーク電流が含まれることも考えられるので、慎重な検討が必要である。

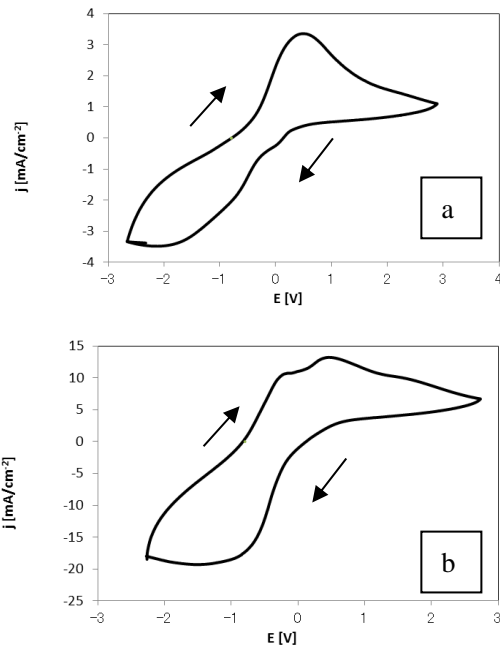
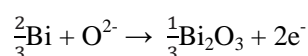


Fig.5 Bi/GDC/Pt セルの CV 図 (測定温度: 600°C、測定雰囲気: dry-Air、走査速度: 200mVs^{-1})

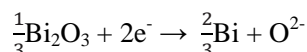
また、酸化反応における交換電流密度および反応電子数を求めるために、300°C、 10mVs^{-1} における酸化電流から、ターフェルの式、

$$\eta = \frac{-2.3RT}{(1-\alpha)nF} \log j_0 + \frac{-2.3RT}{(1-\alpha)nF} \log j \quad (F: \text{ファラデー定数}, \alpha: \text{移動係数})$$

に基づき解析を行ったところ、ターフェル定数 a, b は、 $a = -5.74$ 、 $b = 0.31$ となった。算出したターフェル定数を基に交換電流密度 j_0 を求めた結果、 $j_0 = 1.82 \times 10^{-6} [\text{A}/\text{cm}^2]$ となった。この結果は、電極電解質界面における電荷移動速度が極めて遅いことを示唆する。また、移動係数 α の経験的な値として 0.3 ~ 0.7 を仮定すると、反応電子数 n は、 $n = 1.9 \sim 0.4$ と見積もられた。酸化物イオン O^{2-} 1mol あたり 2 電子が反応するため、この酸化反応は、以下の式で表すことができる。



還元反応についても同様に、ターフェル式に基づき解析を行ったところ、交換電流密度 j_0 は酸化反応に比べ 10^3 倍以上であると示唆された。これは、電極電解質界面に生成した Bi_2O_3 内を酸化物イオンが拡散する酸化反応よりも、溶融 Bi 内を酸化物イオンが拡散する還元反応の過電圧の方が小さいためであると考えられるが、還元反応においては、溶融 Bi と GDC 電解質との反応に起因するリーク電流の影響により、見かけ上電流密度が向上した可能性も考えられるため慎重な検討が必要である。ただし、ターフェル式の傾きから判断すると、この還元反応は



と表すことができる。

さらに、LSV により各温度での酸化電流密度 $1.00 \times 10^{-4} [\text{A}/\text{cm}^2]$ におけるアノード過電圧 η_{anode} を比較した (Fig.6a~c)。その結果、600℃においては、 $\eta_{\text{anode}} = 1.61 [\text{V}]$ 、800℃においては $\eta_{\text{anode}} = 0.15 [\text{V}]$ 、850℃においては、 $\eta_{\text{anode}} = 0.15 [\text{V}]$ となった。これらの結果から、600℃と 800℃の間でアノード過電圧が大きく低下することが明らかになった。これは、 Bi_2O_3 の相転移により、酸化物イオン導電率が大幅に向上するためであると考えられる。また 850℃では Bi_2O_3 は溶融状態にあるが、この状態は酸化時の過電圧に大きな影響を及ぼさないことが明らかになった。また、還元反応についても、600℃と 800℃でカソード過電圧 η_{cathode} を比較した。その結果、600℃に比べ、800℃の η_{cathode} の方が小さくなった。この結果はターフェル解析の結果から予想された反応過電圧の大小関係と合致する。

4-2. $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BZY}/\text{Pt}$ セルの電気化学測定 CV の温度依存性を確認するために、3% $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 雰囲気中で 10mVs^{-1} の走査速度における CV 図を 600℃ (Fig.8a) と 800℃ (Fig.8b) で比較した。600℃では、- 2.0V において - 2.37 μA の還元電流が観察された。還元電流が劇的に流れはじめる電位を立ち上がり電位と定義すると、立ち上がり電位は -1.0V 付近であった。一方、800℃では - 2.0V において -17 mA cm^{-2} と、600℃に比べて 1000 倍以上の還元電流が流れた。立ち上がり電位は同様に -1.0V 付近であった。この還元電流密度の向上も、 Bi_2O_3 の相転移による結果であると考えられる。Fig.8b について、ターフェル式に基づく解析を行い、ターフェル定数 a, b を求めると、 $a = -6.01$ 、 $b = -0.63$ となった。この値を基に、交換

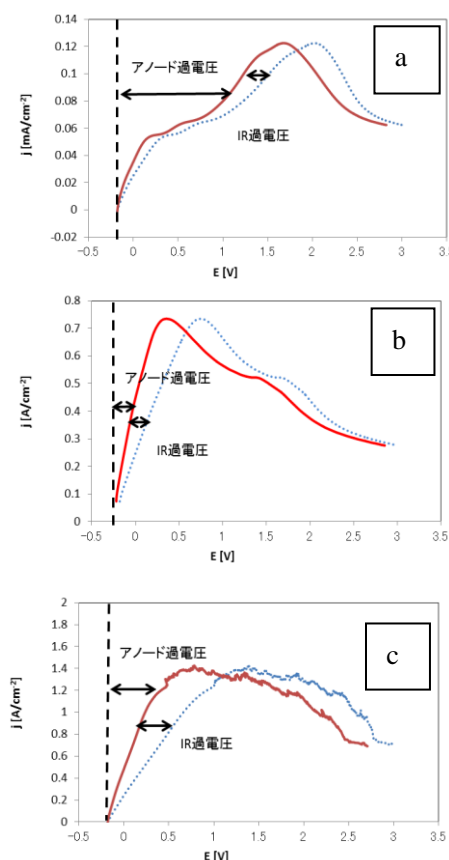
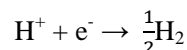


Fig.6 Bi/GDC/Pt セルの LSV 図 (a: 600℃, b: 800℃, c: 850℃, Air, 10mVs^{-1})

電流密度 j_0 を求めたところ、 $j_0 = 9.77 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ となった。この結果は、電極電解質界面における電荷移動速度が速いことを示唆する。また、反応電子数 n は、 $n = 0.99 \sim 0.59$ となった。よって、反応式は以下で表すことができる。



この還元反応は、水蒸気電解により生成したプロトンが、電極電解質界面において水素に還元された反応であることが示唆された。これは、交換電流密度が大きいという結果と合致する。つまり、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 と反応するという知見が得られた。

Fig.9a,b はそれぞれ 600°C 、 800°C における LSV による過電圧分離結果である。この結果から、 600°C では測定不能なまでに大きかったカソード過電圧が、 800°C では、 3mA/cm^2 において 0.23V と極端に減少していることが明らかになった。これは、 Bi_2O_3 内部を H_2 が拡散するよりも溶融 Bi 内部を拡散する方が過電圧が小さいことと、 Bi_2O_3 の相転移により電子伝導性が向上することに起因すると考えられる。

また、クロノアンペロメトリー結果から、充放電効率を見積もったところ、およそ 5.4% であるという結果を得た。

5. 結言

次世代蓄電デバイスとして有望視される固体酸化物型金属空気二次電池の実現化のためには、固体電解質・電極界面における酸化還元挙動の制御が必要不可欠である。本研究では、そのために電極・電解質界面での酸化還元反応における電荷・物質輸送現象の解明と反応過電圧の把握に取り組んだ。輸送現象については、種々の電気化学測定結果より、酸化物イオン伝導型金属空気電池 Bi/GDC/Pt セルにおける放電反応は、酸化物イオンが直接 Bi と反応することが明らかになった。充電反応については、酸化物イオンが直接引き抜かれることが示唆された。プロトン伝導型金属空気電池 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BZY/Pt}$ セルについては、充電反応は、プロトンが直接 Bi_2O_3 と反応するわけではなく、水素の生成を経由してから起こることが示唆された。反応過電圧については、酸化反応においても還元反応においても、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ への構造相転移が、反応過電圧の低減に大きく寄与することが明らかになった。

参考文献

- [1] K. Blurton *et al.*, *Journal of Power Sources*, **4**(4), 263–279 (1979,)
- [2] H. Shimada *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, **160** (6) F597-F607 (2013)
- [3] F. Schroder *et al.*, *Phase Transitions*, **83**(5), 311–325 (2010)
- [4] N.M. Sammes *et al.*, *Journal of European Ceramic Society*, **19**, 1801–1826 (1999)

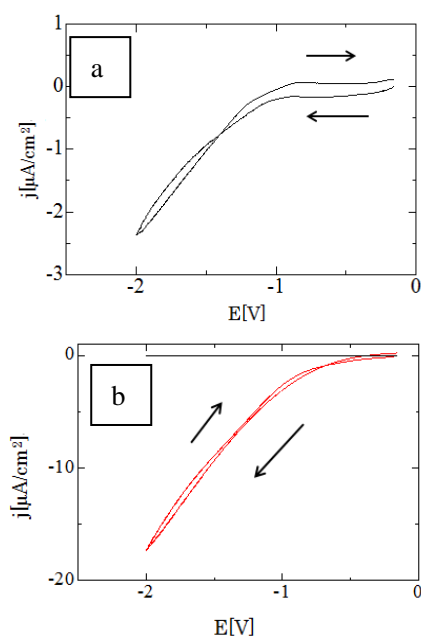


Fig.8 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BZY/Pt}$ セルの CV 図 (a: 600°C , b: 800°C , $3\% \text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$, 10mVs^{-1})

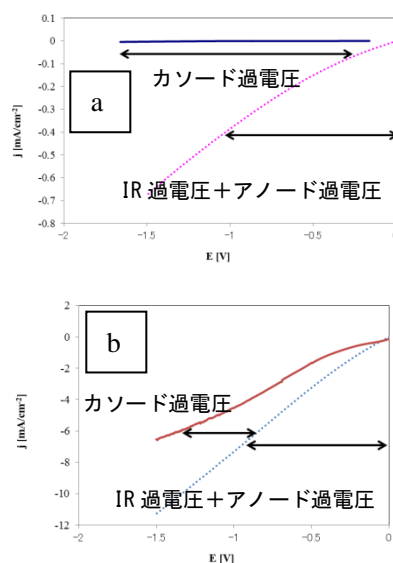


Fig.9 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BZY/Pt}$ セルの LSV 図 (a: 600°C , b: 800°C , $3\% \text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$, 10mVs^{-1})