

新規金属-空気電池を指向した複合酸化物イオン伝導体の開発と異相界面輸送現象の検討

116683 山本 高史 (指導教員 大友 順一郎 准教授)

Keywords: oxide ion conductor, molten metal anode, metal-air battery

1. 緒言

近年、リチウムイオン電池(LiB)を初めとした二次電池に注目が集まっている。これは再生可能エネルギーの活用、ならびに自動車の電動化を指向するものだが、理論容量の限界値を考えると、LiB がその要求水準を満たすのは非常に困難である。本研究では、次世代の蓄電デバイスとして有望視される金属-空気電池に着目した。特に全固体型金属-空気電池は、非常に高い実用エネルギー密度を実現できる可能性がある(Fig.1)。しかし、固相間界面の大きな抵抗、 dendrite 生成の可能性、そして空気極に析出する金属酸化物の低いイオン伝導度など、多くの課題を残している。

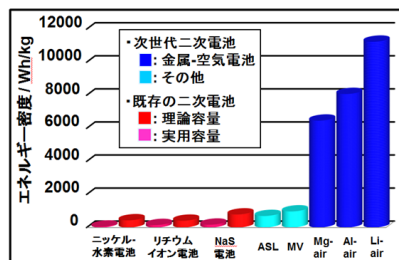


Fig.1 二次電池のエネルギー密度比較
[ASL:全固体型リチウムイオン電池, MV:多価イオン電池]

本研究ではその解決策として、作動温度の高温化に伴う熔融金属電極を用いた固体酸化物型金属-空気を提案する。これは特に固液界面による大幅な抵抗低減と dendrite 生成の抑制が期待できる。Fig.2 にその概念図を示す。本デバイス実現への課題は①固体電解質の高性能化と②電極界面の反応制御である。熔融金属を用いるため、作動温度は400~700℃程度の中温域を想定している。その温度域で機能する固体電解質が必要であるが、現状では適切な電解質材料の開発が望まれる。そこで本研究では、異相界面におけるイオン電導の増加現象に着目した。既往研究より、異種積層薄膜^[1,2]や異相界面を有する構造^[3]でイオン伝導度の上昇が報告されているが、その機構の詳細は明らかになっておらず、また異相界面における構造とイオン輸送機構との関係は必ずしも明確ではない。以上を踏まえ、本研究では、高い異相界面密度を有すると考えられる複合電解質材料の合成法の確立を試み、異相界面のイオン輸送機構の検討を行った。加えてセル作製を行い、固体電解質と液体負極の界面の反応挙動・過電圧について検討した。

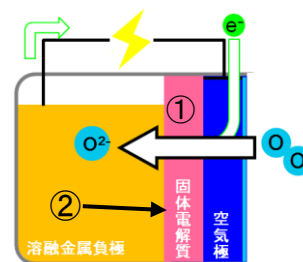


Fig.2 新規金属-空気電池概念図

2. 研究目的及び方針

充放電可能な固体酸化物型金属空気電池実現のため、①作動温度低温化のための高イオン伝導性電解質の開発指針の獲得、②固体電解質と熔融負極との界面の特性把握を本研究の目的とした。電解質材料としては、中温域において比較的導電性の高いセリア(CeO₂)を採用した。セリア系電解質の課題の1つとして、高い粒界抵抗が挙げられる^[4]。本研究では、Y₂O₃との複合化により、複合酸化物異相界面において、粒界極近傍におけるアクセプタの過剰ドーピングによる酸素格子欠陥濃度の増大を目論み、界面近傍での構造変化と併せてイオン伝導度の増大を試みた。負極金属は、エネルギー密度(>1000 kW/kg)、融点(<700℃)、環境基準(毒性、資源量)の3点を指標に選定を行った。その結果をFig.3に示す。本研究では放電時における界面挙動を検討するためのモデル材料として Zn を選択した。セル作製においては、負極金属側をシール材で密閉する一室式を採用し、実際に放電反応を行うことで、その特性を把握する。比較的良好な放電反応が観測できる雰囲気下で、電流-電位依存性を把握し、電極界面の過電圧を定量化した。

Table 1. 負極性能の評価

元素	エネルギー密度		融点 / °C	環境基準
	Wh/kg	Wh/L		
Li	11400	2060	181	○
Mg	6980	3830	650	◎
Al	8620	8040	660	◎
Zn	1470	5850	420	○
In	1140	5120	157	△
Sn	1350	6650	232	△
Sb	660	4310	630	▲

3. 実験方法

3-1. 複合酸化物電解質の作製と特性評価 $\text{Ce}(\text{NH}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Y}(\text{NH}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用い、水溶液を塩基性にして得た沈殿を 300°C で焼成し、 CeO_2 、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (以下、YDC 固溶体と呼ぶ)、そして Y_2O_3 微粒子を得た。酸化物材料の複合化は以下の2通りで作製した：(i) 物理的複合化) CeO_2 または YDC 固溶体と Y_2O_3 をエタノール中で直接混合し、 300°C で熱処理を行った。(ii) 化学的複合化) ゼータ電位を制御し、複合酸化物粒子を合成した。 CeO_2 と $\text{Y}(\text{NH}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を純水に投入し、 NH_4OH と HCl を用いて pH を調整した。十分攪拌を行った後、沈殿物を 300°C で焼成した。得られた試料は、XRD 測定により結晶組成を評価し、TEM により微細構造観察を行った。これらの複合酸化物微粒子を、直径 10 mm、厚さ約 1 mm のペレットに成型し、 900°C または 1100°C で焼成し、複合酸化物電解質を得た。この両面に Pt スパッタリングを行った後、Pt ペーストを塗布し 930°C で焼成して電極を作製した。これを Fig.4 の装置でインピーダンス測定を行い、導電率を評価した。

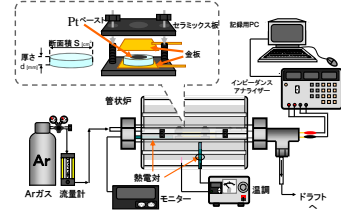


Fig.4 インピーダンス測定装置

3-2. 金属-空気電池セル作製と電気化学測定 $0.9\text{CeO}_{2-\delta}-0.1\text{YO}_{1.5}$ 複合体、ならびに $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ を直径 20 mm、厚さ約 1 mm のペレットに成型したものを 900°C 、または 1100°C で焼成し電解質とした。Pt スパッタ後 Pt ペーストを塗布しカソード(対極)を作製した。電解質側面には Pt 線を巻き Pt ペーストを塗布し参照極とした。 930°C で熱処理した後、もう一方の面にも Pt スパッタを施し、Zn を真空蒸着してアノード(作用極)とした。両電極は対称に作製し、面積は共に 0.28 cm^2 とした。Zn 膜へ Au メッシュを乗せ、さらに Au フィルムを覆い被せて集電体とした。Au フィルムと電解質とをセラミックスボンドで接着し Ar 中で 200°C の熱処理を行うことによって負極側を密封し、セルを作製した。定電流放電試験およびインピーダンス測定を行い、異相界面の評価を行った。

4. 結果及び考察

4-1. 複合電解質材料の導電率測定と粒界抵抗のモデル化

インピーダンス測定とフィッティング Fig.5 のような等価回路を想定し、Fig.6 のようにフィッティングを行った。高周波側の円弧をバルク由来、低周波側の円弧を粒界由来の抵抗成分と帰着し、キャパシタンス成分は、 $C=(R^{1-n}Q)^{1/n}$ より計算した。

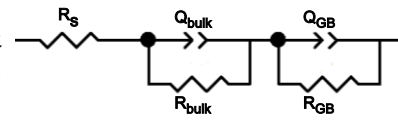


Fig.5 適用した等価回路

空間電荷層モデルと Brick-layer モデル^[5,6] 以下の式より、 $\Delta\phi(0)$ 、 δ_e を算出した。これ以降、粒界を GB と表す。

$$\frac{r_{GB}}{r_{bulk}} = \exp\left(\frac{2e\Delta\phi(0)}{k_B T}\right) / \frac{4e\Delta\phi(0)}{k_B T} \quad \delta_e = (C_{bulk}/C_{GB}) \cdot D$$

r_{bulk} : バルク抵抗 [$\Omega\text{ cm}$], r_{GB} : 粒界抵抗 [$\Omega\text{ cm}$], k_B : ボルツマン定数,

R_{GB} : 単位粒界の厚さ当たりの粒界抵抗 [$\Omega\text{ cm}$], e : 電気素量,

$\Delta\phi(0)$: ショットキー障壁 [V], δ_e : 電氣的粒界厚み [nm],

T : 絶対温度 [K], C : キャパシタンス [F], D : 平均粒子径 [nm]

4-2. 導電率測定結果と各指標の評価

各指標を Table 1. にまとめる。 table 1. 各試料の抵抗に関わる指標の値

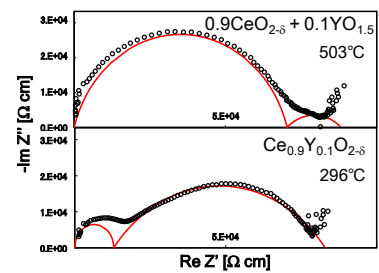


Fig.6 インピーダンス測定とフィッティング結果

試料	温度 [°C]	$\Delta\phi(0)$ [V]	r_{bulk} [$\Omega\text{ cm}$]	r_{GB} [$\Omega\text{ cm}$]	R_{GB} [$\Omega\text{ cm}$]	r_{gb}/r_{total}	C_{bulk} [F]	C_{GB} [F]	δ_e [nm]
$\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-d}$	296	0.393	1.3.E+04	7.0.E+04	3.8.E+09	84.5%	5.5.E-09	3.0.E-04	3.7.E-13
$0.9\text{CeO}_{2-d}-0.1\text{YO}_{1.5}$ 複合体	353	0.259	7.0.E+04	1.8.E+04	5.4.E+08	20.2%	1.7.E-07	5.2.E-03	6.6.E-13
$\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-d}-0.1\text{YO}_{1.5}$ 複合体	298	0.245	1.6.E+04	3.6.E+04	1.1.E+07	69.2%	1.6.E-08	7.5.E-06	2.2.E-11
$\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-d}-0.2\text{YO}_{1.5}$ 複合体	296	0.116	8.3.E+04	2.1.E+05	1.0.E+06	72.0%	4.3.E-07	2.0.E-06	4.2.E-09
$\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-d}-0.4\text{YO}_{1.5}$ 複合体	300	0.218	5.3.E+04	3.6.E+05	2.0.E+07	87.0%	4.2.E-08	2.4.E-06	3.5.E-10
$0.9\text{CeO}_{2-d}-0.1\text{YO}_{1.5}$ 複合体 pH=7.5	300	0.260	8.6.E+03	1.2.E+04	1.6.E+07	58.2%	2.9.E-09	3.8.E-06	1.5.E-11
$0.9\text{CeO}_{2-d}-0.1\text{YO}_{1.5}$ 複合体 pH=8.5	312	0.218	3.5.E+04	1.7.E+05	1.1.E+07	83.3%	5.2.E-09	3.3.E-07	3.2.E-10
$0.9\text{CeO}_{2-d}-0.1\text{YO}_{1.5}$ 複合体 pH=9.5	286	0.245	9.1.E+03	1.9.E+04	1.2.E+07	67.1%	3.9.E-09	2.5.E-06	3.1.E-11

4-3-1. 物理的複合化の効果の検証

YDC 固溶体と物理的に複合化した $0.9\text{CeO}_{2.8}\text{-}0.1\text{YO}_{1.5}$ 複合体の導電率測定結果を Fig.7 に示す。焼成温度は共に 1100°C である。全イオン伝導度は YDC 固溶体の方が高いが、 $r_{\text{GB}}/(r_{\text{bulk}}/r_{\text{GB}})$ を見ると、YDC 固溶体の 84.5% (296°C) に対し、 $0.9\text{CeO}_{2.8}\text{-}0.1\text{YO}_{1.5}$ 複合体は 20.2% (353°C) であった。これは、バルクの抵抗に比べ粒界抵抗が大きいことが一般的なセリア固溶体とは大きく異なる挙動であり、複合化の効果であると考えられる。続いて、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.8}$ (YDC) - $x\text{YO}_{1.5}$ ($x=0.1, 0.2, 0.4$) 複合体を物理的に複合化した。焼成温度は 1100°C である。それらの導電率測定結果を Fig.8 に示す。 $x=0.2, 0.4$ の試料は YDC 固溶体に比べイオン伝導度は低下した。一方で $x=0.1$ の試料では粒界抵抗の改善が見られ、全イオン伝導度も若干上昇した。YDC においても、 Y_2O_3 との複合化においても一定の効果を示したといえる。以上の結果から、セリア系電解質における複合化はその粒界抵抗の改善とイオン伝導度上昇に効果があることが示唆された。

4-3-2. 化学的複合化の効果の検証

物理的複合化と比較し、より均一性の高い複合化が期待できる化学的複合化により、 $0.9\text{CeO}_{2.8}\text{-}0.1\text{YO}_{1.5}$ 複合体を合成した。 $0.9\text{CeO}_{2.8}\text{-}0.1\text{YO}_{1.5}$ 複合体 pH=7.5, 9.5 は分散性の高いコロイド状の溶液であったが、pH=8.5 の溶液は分散性に乏しく、攪拌を止めると即座に沈殿した。複合体の微細構造の劣化防止のため、 900°C という低温でペレットの焼成を行った。 $0.9\text{CeO}_{2.8}\text{-}0.1\text{YO}_{1.5}$ 複合体の導電率は比較的高く (Fig.9)、pH=9.5 で作製した複合体は YDC 固溶体よりも高い導電率を示した (Fig.10)。特に低温域での導電率向上が顕著であった。そこで活性化エネルギー E_a を算出したところ、pH=7.5, 9.5 の試料の E_a 、ならびに E_a^{GB} は、YDC 固溶体と比較し、低い値を示した。pH=8.5 の試料は、 $0.9\text{CeO}_{2.8}\text{-}0.1\text{YO}_{1.5}$ 複合体の他の 2 つの試料に比べて、粒界抵抗が 1 桁程度大きく、活性化エネルギーも高い値を示した。pH=8.5 では、微粒子のゼータ電位の絶対値が小さく分散性に乏しい結果、2 種の微粒子の複合化が進行しなかったためであると推察する。また今回測定した試料について、 $\Delta\varphi(0)$ 、ならびに δ_ϵ といった空間電荷層に関連した指標との明確な相関は見いだせなかった。したがって今回観測されたイオン伝導度の上昇は、空間電荷層モデルによる粒界の電氣的改善では説明できないと考えられる。一方でイオン伝導度の上昇と粒界周辺における構造変化との明確な関連性は見出せなかったが、作製した複合体を低温で焼成し、制御された構造を維持することによって、粒界のイオン伝導度の改善が可能であると示唆する結果を得られた。

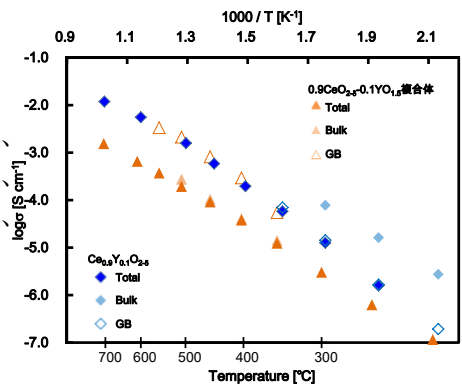


Fig.7 物理的に複合化した試料と YDC 固溶体の導電率

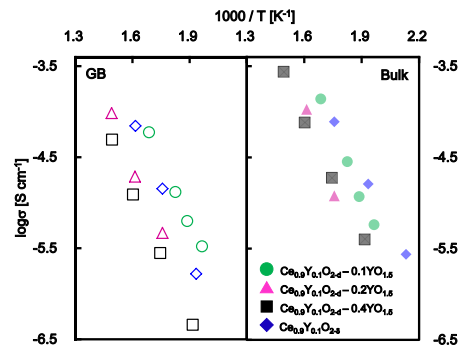


Fig.8 混合比を変えた複合体におけるバルクと粒界の導電率の変化

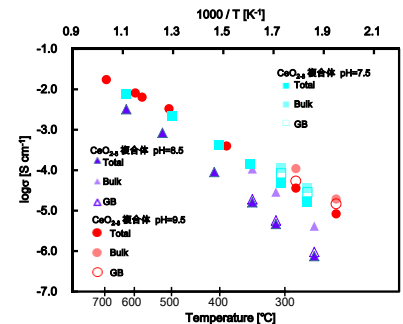


Fig.9 化学的複合化による複合体の導電率

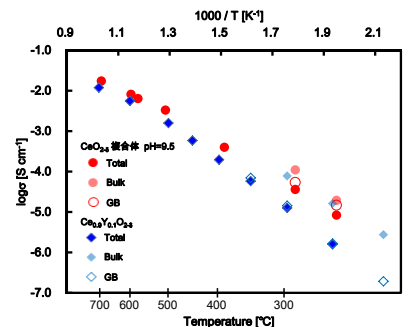


Fig.10 YDC 固溶体と化学的複合体の導電率

Table.2 活性化エネルギーの比較

試料	E_a	E_a^{bulk}	E_a^{GB}
$\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.8}$	94.6	78.5	99.7
複合体 pH=7.5	80.4	90.4	89.3
複合体 pH=8.5	99.0	108.2	104.6
複合体 pH=9.5	75.0	94.3	71.7

kJ mol^{-1}

4-4. 電極電解質間の異相界面輸送現象の検討

4-4-1. 昇温実験によるセル起電力の温度依存性の把握

作製したセルを Ar(O₂ 分圧<0.1%)中、または空気中で昇温し、セル起電力の変化を測定した。その結果を Fig.11 に示す。300°C から 500°C まで 10 K/s で昇温し、500°C で一定時間保持した。Zn の融点は約 420°C であるが、結果より 380°C 程度から、Zn 負極は十分に活性であることがわかる。融点を超えてからも Ar 雰囲気下ではセル起電力は上昇したが、空気中では減少し零に達した。これは、電極と電解質間の界面における ZnO 被膜の形成に因るものだと考えられる。

4-4-2. Ar 雰囲気下での放電曲線と電極活性化過電圧

作製したセルを Ar 雰囲気下で 300°C と 600°C に保持し、定電流試験を行い、放電曲線を得た。Ar 雰囲気下では 600°C の方が、過電圧が小さかった(Fig.12)。600°C において、電流密度を変化させ、定常電位を得た(Fig.13(a))。これらの情報から、電極の反応活性化過電圧を見積もり、Tafel 式から、反応電子数を見積もった。

$$\eta_{total} = \eta_{ohm} + \eta_{act} + \eta_{conc}$$

$$\eta_{act} = \frac{2.303RT}{n\alpha F} \log \frac{i}{i_0} : \text{Tafel equation}$$

η_{total} : 全過電圧 [V], η_{ohm} : 電解質過電圧 [V], η_{act} : 電極活性化過電圧 [V],

η_{conc} : 濃度過電圧 [V], R : 気体定数, T : 絶対温度 [K], n : 反応電子数,

α : 透過係数, i : 電流値 [$A\ cm^{-2}$], i_0 : 交換電流密度 [$A\ cm^{-2}$]

インピーダンス測定結果より、電解質の抵抗を 6.36 Ω と算出し、 η_{ohm} を求めた。ここで η_{conc} の寄与は無視できると仮定した。Fig.13(b)より、熔融電極においても比較的大きな電極活性化過電圧が存在することがわかった。また α を一般的な値である 0.5 程度だと仮定すると、 $n=1.94$ と算出され、この反応は 2 電子反応だと判断でき、Zn の酸化反応に由来すると考えれば妥当である。したがって、 $Zn + O^{2-} \rightarrow ZnO + 2e^-$ の反応式で表される O²⁻ の直接酸化が進行していると考えられる。

5. 結言 本研究では新規機構の金属-空気電池の実現のため、課題となる 2 つの事象の改善・検討に取り組んだ。具体的には、①作動温度の低温化に向けた、固体酸化物型電解質のイオン伝導度向上の材料設計指針の獲得、ならびに②熔融電極-電解質間の界面輸送現象の検討のための電極活性化過電圧の定量化である。①については、セリア系電解質への Y₂O₃ の複合化により、粒界抵抗の改善と導電率上昇という結果を得た。これは固体酸化物の複合化がイオン伝導度向上の有効な材料設計指針であり、それを実現する手法として、ゼータ電位の制御による化学的複合化での合成、ならびに低温焼成が効果的であるという知見を得た。②については、放電曲線を得ると共に、Tafel-plot により、比較的小さい領域における、熔融負極と電解質間界面の活性化過電圧を定量化した。その結果、比較的大きな界面抵抗が観測された。今後この改善に向けては、負極金属のサーメット化、低融点または導電性酸化物の利用などが効果的だと考える。

【参考文献】[1] N. Sata et al. *Nature*, **408**, (2000), 946. [2] S. Azad et al. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, (2005), 131906.

[3] C. Varnasi et al., *J. Power Sources*, **147**, (2005), 128. [4] X. Guo, *Prog. Mater. Sci.*, **51**, (2006), 151.

[5] J. Maier et al., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, (2001), 121. [6] J. Maier, *Solid State Ionics*, **154**, (2002), 555.

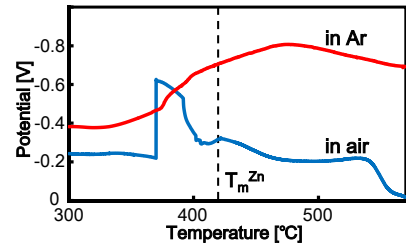


Fig.11 Ar 中と空気中での昇温時セル起電力の推移

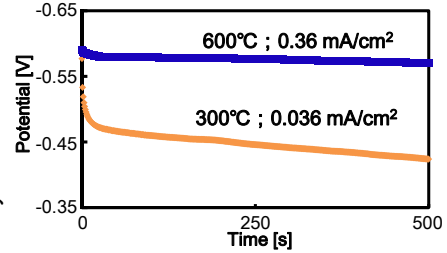


Fig.12 Ar 中での放電曲線.

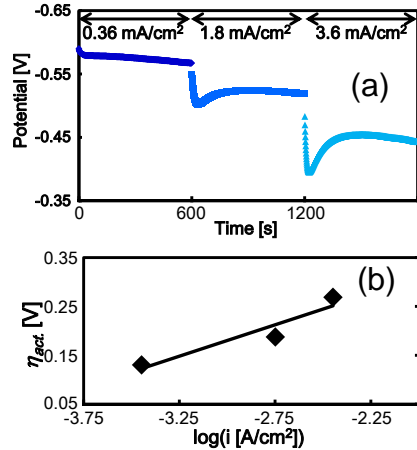


Fig.13 (a)電流密度を変化させた際の定常電位依存性 (b)電極反応過電圧を示す Tafel-plot と近似曲線.