

課題番号 :2018B-E04

利用課題名 (日本語) :表面エックス回折法によるアルカリ溶液中空気極触媒作動条件下での界面構造の直接観察

Program Title (English) :In situ direct observation of interface structure of air electrode catalyst in alkaline media analyzed by surface X-ray diffraction

利用者名(日本語) :荒井創¹⁾, 菅野了次¹⁾, 平山雅章¹⁾, 鈴木耕太¹⁾, 池澤篤憲¹⁾, 田村和久²⁾, 松崎陽¹⁾, 和泉潤¹⁾, 鈴木遥¹⁾

Username (English) :H. Arai¹⁾, R. Kanno¹⁾, M. Hirayama¹⁾, K. Suzuki¹⁾, A. Ikezawa¹⁾, K. Tamura²⁾, A. Matsuzaki¹⁾, J. Izumi¹⁾, H. Suzuki¹⁾,

所属名(日本語) :1) 東京工業大学物質理工学院応用化学系, 2) 日本原子力研究開発機構

Affiliation (English) :1) Tokyo Institute of Technology, 2) Japan Atomic Energy Agency

キーワード: 金属空気二次電池 アルカリ水溶液 薄膜電極 空気極触媒

1. 概要 (Summary)

アルカリ水溶液を用いる金属空気二次電池の空気極触媒に用いられるペロブスカイト型酸化物触媒の表面における構造と活性の関係を調べるため、パルスレーザー堆積法で作製した平滑な薄膜を試料とし、薄膜表面のエックス線回折を電解液浸漬中で測定可能な三極式電気化学セルを構築し、その表面構造を測定した。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

アルカリ水溶液を用いる金属空気電池は、リチウムイオン電池を上回るエネルギー密度に、低コスト・高安全性を兼ね備えた電池として幅広く注目されている。しかし二次電池として用いる場合、正極である空気極の低い可逆性が大きな課題として挙げられる。空気極では、放電時に酸素が水酸化物イオンに還元される反応 (ORR)、充電時にその逆反応 (酸素発生反応・OER) が起こるが、いずれもが遅い反応であって過電圧が大きく、実用化に向けてその低減が求められている。過電圧低減に重要な機能を果たす触媒としては、アルカリ水溶液中で比較的安定に作動するペロブスカイト型酸化物が知られており、一般式 AMO_3 (A: La, Sr 等のランタノイド元素やアルカリ土類金属、M: Co, Mn 等の遷移金属) の中でも $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ が比較的高い活性を示すことが報告されている[1]。

本研究では、パルスレーザー堆積法で得られた平滑な表面を有する $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 配向性モデル薄膜を用い、アルカリ電解液に浸漬された触媒上における触媒活性を左右する表面構造の変化を、BL14B1 で

その場観察することを目的とした。モデル薄膜は、実用空気極で触媒とともに用いられる導電剤の炭素の活性への影響を排除し、触媒本来の機能を評価するために有用である。また平滑な薄膜を集光性の高い SPring-8 の放射光で評価することで、触媒表面の変化を鋭敏に検出することが期待できる。本研究の提案グループは、放射光エックス線表面散乱測定法でリチウムイオン電池の電極と液体電解質との界面構造のその場観察に成功しており[2]、最表面での原子再配列が電極特性に影響することを見出している。この手法を空気極に適用することにより、触媒・電解質 (液体)・酸素 (気体) の三相界面が活性点となる空気極触媒の機能発現機構の解明に大きく寄与すると期待される。

試料には、パルスレーザー堆積法でニオブをドーブした $\text{SrTiO}_3(100)$ (STO) 基板上にエピタキシャル成長させた $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3(100)$ (LSCO) 配向性薄膜を用いた。薄膜をラボエックス線回折で解析したところ、面直方向では、基板と独立に 100, 200, 300 で指数付け可能な反射が見られ、その擬似立方晶格子定数は、概ね多結晶体と同じ 0.38 nm であった。ロッキングカーブを測定したところ半値幅は小さく、十分に配向した膜であることがわかった。一方、面内方向の回折は、基板に強いピークに隠れて明確に観測できなかったことから、面内方向の格子は基板拘束を受けていると推察される。またラボエックス線反射率法で評価したところ、膜厚は 40 nm、表面粗さは 1 nm 以下であり、また表面は SrCO_3 と推察される低密度の層 (1 nm 以下) で覆われていることが判明した。

実験はこの薄膜を作用極とする図1に示す三極式電気化学セルを用い、薄膜表面の解析を行った。作用極にLSCO薄膜、対極に白金、参照極にHg/HgO、電解液には酸素を飽和させた1 mol dm⁻³ KOH水溶液を用いた。作用極は集電用の金属棒に接続されており、電解液封止フィルム越しに回折が観測できるように構成されている。

測定は、SPRING-8のBL14B1において、表面回折に適するκゴニオメーターを回折計に使用し、検出器にNaIシンチレーションカウンタを用いた。エックス線エネルギーとしては、電解液封止フィルム越しに回折を測定することを考えて、15 keVとした。測定する反射は面直方向・面内方向で、入射角の値を制御して構造を評価した。薄膜は、セル封入前にまずそのまま大気中で測定した後、電気化学セルを組み立てて、回折計に固定してその場で測定を行った。また電気化学測定には、ポテンショスタット（北斗電光社製HZ-7000）を用いた。

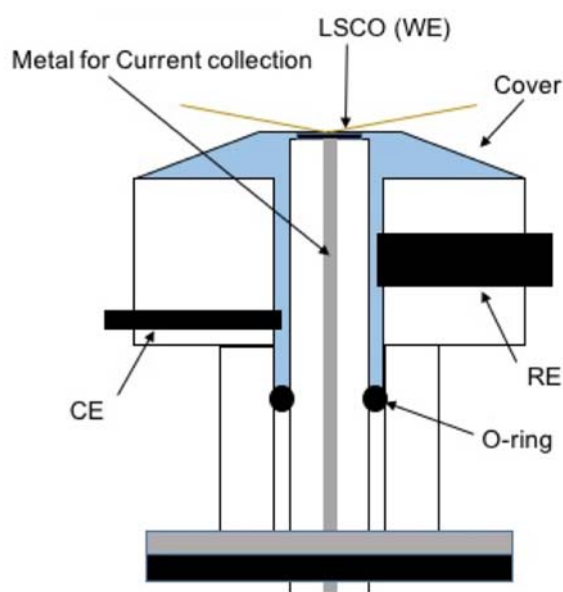


図 1 測定に用いた三極式電気化学セル。WE: 作用極 LSCO 薄膜、CE: 白金対極、RE: Hg/HgO 参照極。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

まずセル組み込み前に、薄膜を大気中で測定した。面内方向 030 の回折を測定したデータを図 2 に示す。基板である STO 以外のピークは測定されず、指向性の強い放射光を用いても LSCO 由来の反射を観測することはできなかった。電解液である KOH 水溶液に浸漬したところ、強度は低下したが、反射位置は同一

であった。また面直 002 方向の回折を測定したところ、STO と独立した LSCO 由来のピークが見られたが、ピークとわずかに異なる位置にも小さな回折が認められた。ラボ X 線回折ではわからなかった膜の不均一性を示すものであると考えている。続いて薄膜をセルに組み込み、電解液に浸漬し、回折測定を行なったところ、LSCO 由来のピークが大きく減衰する現象が見られた。作用極の開回路電位が一定に定まらず、酸化還元反応が正常に起こっていないと推察されることから、何らかの原因で LSCO 薄膜がダメージを受けたことが推察された。

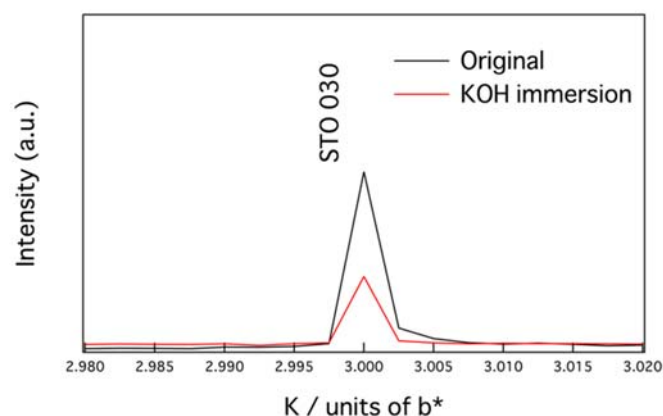


図 2 LSCO 薄膜の面内方向の回折 (STO 基板の強い反射に隠れている)。

参考文献

- [1] D.B. Meadowcroft, *Nature* 226, 847 (1970)
- [2] S. Taminato, M. Hirayama, K. Suzuki, K. Tamura, T. Minato, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and R. Kanno, *J. Power Sources*, **307**, 599-603 (2016).

4. その他・特記事項 (Others)

本研究の一部は科研費基盤研究(S)の助成を得て行った。