

次世代電池材料(金属-空気電池向け電極触媒材料)

利用者：株式会社エア・リキード・ラボラトリーズ 大窪清吾

研究支援者：産業技術総合研究所 松野賢吉

【研究目的】

近年、環境調和型社会インフラの一部として、エネルギー貯蔵材料の重要性が高まっている。特に、高性能な電池材料の要求は非常に高く、世界的な研究開発競争が繰り広げられている。本課題は、次世代電池材料の候補物質について材料科学的な検討を行い、得られた成果を産業応用へとつなげていくことを目的として実施された。今回、金属-空気電池向けの電極触媒材料について検討を行った。

【成果】

原子層堆積法（ALD）を用いて作製した酸化マンガン薄膜は空气中加熱処理を加えると図1に示すように良好な酸素還元反応（ORR）、酸素生成反応（OER）の触媒活性を示す。この原因を理解するためにXRDによる結晶性評価を行った（図2）。 N_2 ではなく、空气中で $480^\circ C$ で熱処理することで、 Mn_2O_3 特有のピークが明確に現れ、触媒活性の原因が結晶相の変化に起因することが示唆された。図3にAs grown酸化マンガン薄膜の触媒活性の膜厚依存性を示す。膜厚が $2\sim 20nm$ の範囲では、加熱処理をしなくても高いOER触媒活性が観測された。酸化マンガンのALDでは、初期は層状成長し途中から島状成長に移るs-kモデルが考えられる。図4に示される表面粗さと Mn_3O_4 に対応するラマンピーク強度の膜厚依存性はこのモデルを支持し、成長様式の変化は $20\sim 30nm$ であることが分かる。s-kモデルでは層状成長時に大きなストレスがかかっていることが予想され、これが膜厚 $2\sim 20nm$ の範囲での高いOER触媒活性の原因ではないかと考えている。今後、初期形成層における結晶構造や歪が導入されることによるバンド構造変化の有無等との関係で触媒活性の依存性を調べて行く。

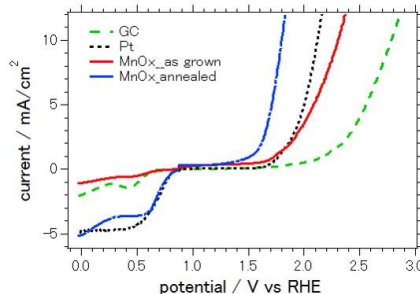


図1 ALDで作製された酸化マンガン薄膜のORR/OER 電極触媒特性

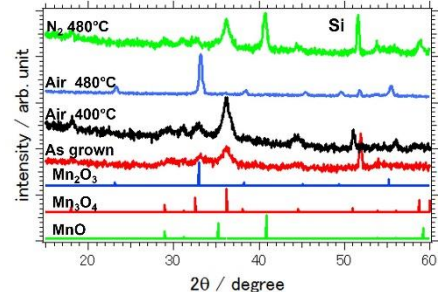


図2 酸化マンガン薄膜のXRDパターン

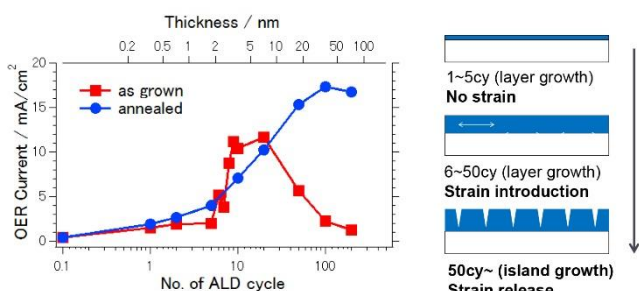


図3 酸化マンガン薄膜のOER 触媒活性の膜厚依存性とs-k モデル

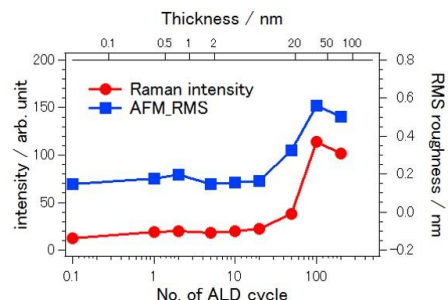


図4 ラマンピーク強度と表面粗さの膜厚依存性

【支援実施機関からのコメント】

データ解析や結果の解釈についていっしょになって議論を行い支援を行いました。酸化マンガンのALD初期層の結晶構造やそのストレスを評価行うことができなかったのが残念です。

【参考文献等】

[1] International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD2014), June 17th, 2014, Kyoto

[2]第55回電池討論会、2014年11月20日、京都

[3]特開2016-3340、特開2016-4610