

(論文)

ナノ構造負極を用いた鉄空気二次電池

Metal-air Batteries with Nanostructured Iron Electrodes



林 和志*¹ (博士(工学)) 坂本尚敏*¹ (博士(工学)) 松田厚範*² (工博)
Dr. Kazushi HAYASHI Dr. Hisatoshi SAKAMOTO Dr. Atsunori MATSUDA

It is generally recognized that robust and efficient secondary batteries are indispensable to stabilize the electricity generated from renewable energies such as solar and wind power. This is a study of the metal-air batteries with nanostructured iron electrodes that have been developed. It was found that the critical thickness of iron effective for the battery reaction was around 100nm. The charge/discharge properties of the Fe/Air battery with Fe₃O₄ supported carbon were excellent, which suggested the potential for an all-solid-states battery. The porous iron electrode was promising, as the discharge lasted more than 500 hours.

ま え が き = 急速に導入が進む太陽光や風力発電などの再生可能エネルギーは、発電量が天候や気候により大きく変動する。また、安定して十分な発電量を得られる地域が限られるなど特有の問題があり、基幹電力としての有効利用にはエネルギーマネージメントが重要となる。実際、再生可能エネルギーの導入割合が20%を超えるドイツでは、連邦統計庁統計によると、電力量輸出入バランスの季節変動が5 TWhを超えることが報告されている。

周辺国との電力のやり取りがない日本では、最大の電力需要に対応した発電能力を確保した上で、需要に合わせた発電量の調整を行っていく必要がある。しかし、電力需要が少ないときに再生可能エネルギーからの供給量が増加してしまうと、配電網に需要を超えた大量の電力が送られ、系統が不安定化する懸念がある。このため現在、大型定置向け蓄電技術として、既に実用化されているナトリウム・硫黄電池のほか、大型のリチウムイオン電池やレドックスフロー電池などの開発が進められている¹⁾。加えて、分散型電源として各家庭に導入される数kWh程度の小型蓄電池が各社から発売されているが、現時点では、いずれもエネルギー密度やシステムコストなどの点で市場の要求を満たすものはなく、新たな小型・高性能、かつ安全な蓄電池が求められている。

当社では、これまで培った薄膜形成技術や微細加工技術をもとに、さまざまな電子材料の付加価値向上を目指した研究開発を進めてきた。そうしたなか、構造材として従来広く普及している鉄に着目し、ナノレベルの微細加工技術を適用することで機能デバイスとしての転換を検討した。その一例として本稿では、家庭用蓄電池の市場要求を満足する高い性能と低コストを両立させる可能性を持つ、鉄を用いた金属空気二次電池の開発について述べる。

1. 金属空気電池の特徴

金属空気電池は、金属の酸化・還元により充放電を行う蓄電デバイスである。負極に亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、リチウムなどの金属を、正極に空気中の酸素を用いる。正極の反応材料に空気を用いることで、正極の反応物質の重量を理論上はゼロにできる。図1に各種電池の作動電圧とエネルギー密度の関係を示す²⁾。図に示すように金属空気電池は、現在最も普及しているリチウムイオン電池を超えるエネルギー密度を持つ二次電池として位置づけられる。このため、蓄電池の重量あたりのエネルギーが最も重視される車載用電池として、リチウム空気二次電池などの開発が本格化している^{3)~5)}。

金属空気電池の構造を図2に示す。上述のように負極には種々の金属が用いられており、アマルガム化(水銀との合金化)される場合もある。電解質は、多くの場合NaOHまたはKOH水溶液が用いられる。空気極はメッシュ状のカーボンを用い、酸素の発生・分解のための触

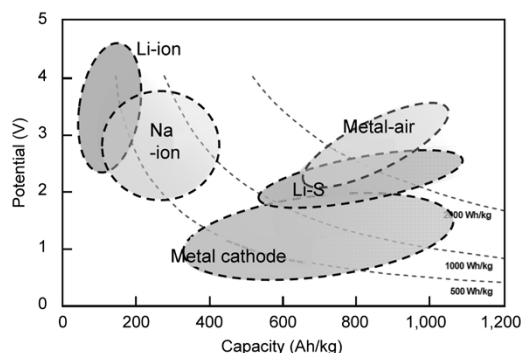


図1 各種電池の作動電圧とエネルギー密度の関係²⁾
Fig. 1 Relationship between potential and capacity of various types of batteries²⁾

*¹ 技術開発本部 電子技術研究所 *² 国立大学法人豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系

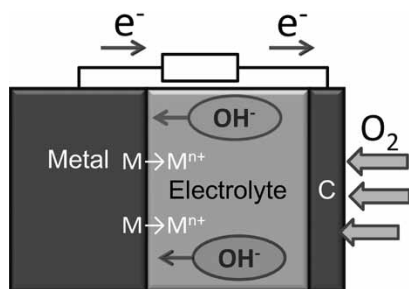


図2 金属空気電池の構造
Fig. 2 Schematic diagram of metal-air battery

媒が担持される。電解質の漏洩（ろうえい）を防ぐため撥水（はっすい）処理がなされるのが通例である。

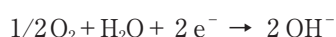
放電時には、正極表面に吸着した酸素が電極から2個の電子を受け取り、電解液中の水と反応して、つぎのように過酸化水素イオンと水酸化物イオンを生成する。



生成した過酸化水素イオンは、触媒により分解して水酸化物イオンと酸素に変化する。



ここで生成した酸素は再び電極反応に利用される。したがって、正極での放電反応をまとめると次式のようになる。

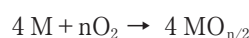


一方、負極での反応は、負極金属をMとすると、



となる。ここで、nは反応電子数である。

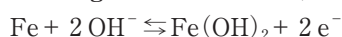
正極と負極の反応を考慮した全電池反応は



のように表され、生成した $\text{MO}_{\text{n}/2}$ は電解質中に溶出する。

充電時には、金属が逆反応で還元されて金属として析出するとともに、電解液がアルカリ性であるため、正極で水酸化物イオンが電子を受け取り、酸素ガスが発生する。ここで、酸化された金属が充電により元の場所で析出すれば二次電池としての動作が保証される。しかしながら実際は、ほとんどの金属で電流分布の不均一などによりデンドライト状に析出して電極間をショートするなどの問題を引き起こす。さらに、充電時には水の電気分解による水素発生に起因する電解液の枯渇やエネルギー効率の低下も問題となる。このため現在では、放電動作のみを行う一次電池として、安価な亜鉛を用いた亜鉛空気電池だけが実用となっている。

本稿で取り上げる鉄空気電池^{6)~16)}は、エネルギー密度960mAh/gの理論容量を持ち、負極において



の反応による価数変化に起因して電池反応が発現する。ここで、形成された $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は電解液中に溶出せず、表面に不動態膜を形成するため、反応が表面付近に限られる。しかしながらこの過程は、析出・溶解を伴わない固相反応のため、上述したデンドライト形成などの充放電に関する障害を回避できることが期待される。このため、二次電池化が可能になれば資源量が豊富で無害・安価な鉄を使えるメリットは大きい。これまで、鉄を用いた空気電池としては、カーボンファイバに鉄を担持させ

た負極⁷⁾やサブミクロンの鉄カーボニールを負極に用いた例⁸⁾がある。しかし、いずれも微細な材料を用いるため、作製は必ずしも容易とはいえない。

本稿では、鉄負極表面に形成される不動態の膜厚までを電池反応に寄与する領域と考え、鉄表面にナノ~サブミクロンの構造を付与することで反応面積の増加を試みた。これにより、実質的に反応に寄与する体積を増大させ、鉄空気電池の二次電池化と大容量化を狙った。さらに、大気から酸素を導入する必要がある空気電池では、電解液の蒸発などにより長期間の利用が困難である場合がある。この点を克服するため、KOH-ZrO₂系固体電解質⁹⁾を用いて空気電池の全固体化も試みた。

2. 実験方法

2.1 金属負極作製方法

本稿では、以下の三つの負極について検討を行った。負極Aとして、スパッタリング法による鉄薄膜負極の評価を行った。この電極では、可逆的に反応が進む膜厚(臨界膜厚)を推定することを目的とした。つぎに、より低コストでの製造が可能な溶液法によりカーボン上に酸化鉄を析出させた鉄担持カーボン負極(負極B)の作製を行い¹⁶⁾、鉄空気電池のコンセプト実証と充放電特性の評価を行った。最後に、負極Cとして、量産性に優れる水アトマイズ鉄粉をベース原料に用いたポーラス鉄粒子負極を作製した。

負極Aの作製は以下の手順で行った。ガラス基板上に、集電電極として金属マスクを通してチタン、および白金薄膜を形成した。ここで、チタンは密着性を向上させる目的で挿入した。引き続き、同様の手法により鉄薄膜を形成した。スパッタリングにはArガスを用い、Arの流量を30sccm、投入電力を200Wとした。成膜時の圧力は10mTorrである。このときの成膜速度は41nm/minと見積もられ、この値から、成膜時間を調節して所定の膜厚を得た。鉄の平均膜厚(換算質量)は、それぞれ30nm(0.024mg/cm²)、100nm(0.079mg/cm²)、300nm(0.24mg/cm²)および600nm(0.47mg/cm²)とした。なお、電極面積は1.2cm²である。

鉄担持カーボン負極(負極B)の作製には、硝酸鉄を用いた。硝酸鉄のエタノール溶液に担体となる導電性カーボンブラック(CB)を加え、攪拌(かくはん)した硝酸鉄のエタノール溶液を100℃で24時間乾燥、蒸発させた後、窒素雰囲気下において450℃で2時間の熱処理を行い、酸化鉄ナノ粒子をCB上に還元析出させた。X線回折測定よりカーボンに担持されている酸化鉄は、Fe₃O₄であると同定された。なお、CB上への酸化鉄担持量は、負極Bを空气中950℃で熱処理した際の残留物質の重量から算出した。

負極Cには水アトマイズ鉄粉を用いた。高圧縮性アトマイズ純鉄粉(神戸製鋼所アトメル300M¹⁷⁾)をPVAと混合し、ペースト状にした。これを所定形状に成形し、脱脂した後、1,120℃で20分焼結した。その後、塩酸により洗浄を行った。負極の大きさは直径1cm、高さ1cmである。

2.2 鉄空気電池の製作・評価方法

試験セルの負極には上述した各鉄負極を用いた。一方、正極（空気極）には酸化還元触媒である電解二酸化マンガン（ MnO_2 ）を塗布し、触媒層を形成した撥水性カーボンペーパーを用いた。電解質には8 Mの水酸化カリウム（ KOH ）水溶液を用いて、充電電流密度を3～10 mA/cm^2 、放電電流密度0.2 A/cm^2 の条件で充放電試験を行った。一部の試験では、固体電解質⁹⁾ KOH-ZrO_2 を用いた全固体電池を作製した。固体電解質は、ゾルゲル法により KOH-ZrO_2 電解質粉末を調製後、ペレット状に成形し、電解質層を形成した。空気極には、水溶液電解質を用いた場合と同様に触媒付きカーボンペーパーを用いて充放電特性の評価を行った。

3. 結果および考察

3.1 スパッタリング法を用いた臨界膜厚の決定

図3にマスクスパッタ法により作製した鉄負極（負極A）の外観の一例を示す。本電極の電池特性を8 Mの KOH 水溶液を用いて評価した。図4に負極Aの放電容量のサイクル特性を示す。いずれも充放電が可能で、二次電池としての動作が確認された。鉄薄膜の膜厚が100nmのサンプルでは、鉄重量あたりの初期放電容量は450 mAh/g であった。この値は、鉄空気電池の理論容量の約1/2に相当する。放電容量はサイクルごとに徐々に低下したが5サイクルの充放電後も約300 mAh/g を維持した。一方、鉄薄膜の膜厚が300nm、および600nmのサンプルでは、充放電特性に大きな差は見られず、初期放電容量は150～200 mAh/g であり、充放電を繰り返すことで50 mAh/g まで低下した。膜厚が30nmのサンプル

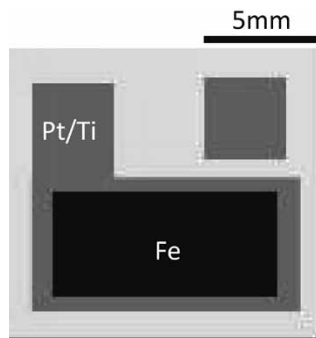


図3 マスクスパッタ法により作製した鉄負極の外観
Fig. 3 Photography of iron electrode fabricated by sputtering

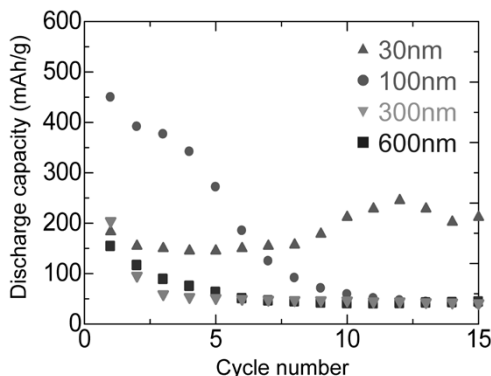


図4 放電容量のサイクル特性
Fig. 4 Discharge capacities as a function of cycle number

では、初期容量は膜厚300nm以上のサンプルと同等の約200 mAh/g であったが、良好なサイクル特性を維持した。これらのことから、鉄空気電池においては、表面から100nm程度が充放電に直接寄与していると考えられた。実際に、充放電を行う際、膜厚30nm、100nmのサンプルでは、鉄負極の放電が目視で茶褐色の変色として確認されたのに対して、300nm以上のサンプルでは金属光沢が残ったままであり、この観察結果からも上記が裏付けられた。なお、30nmのサンプルで初期特性が悪かった理由は明確ではないが、スパッタ量が少ないことから、鉄が連続膜ではなく粒子状に成長し、初期充電の際に粒子の脱離が起こった、または初期充電以前に、既に粒子の内部まで酸化されたため十分に充電できなかったことが考えられた。放電容量が8サイクルまでは一定、それ以降で上昇している点から、初期酸化層が放電・充電の繰り返しにより還元されて放電容量が増加したと推測できることから、後者の可能性が示唆される。

3.2 溶液法を用いた鉄担持カーボン負極の作製と電池特性評価結果

上述のように、鉄の臨界膜厚が100nm程度であることがわかったことから、溶液法によりナノメートルオーダーの鉄を還元析出させることで負極（負極B）を作製した¹⁵⁾。作製した酸化鉄担持カーボン（ $\text{Fe}:\text{CB} = 4:1$ ）（ $\text{Fe} = 12.27\text{mg}/\text{cm}^2$ ）のSEM写真（反射電子像）を図5に示す。写真中の白く光る粒子が酸化鉄であり、数十ナノメートルの大きさでCB上に均一に分布していることがわかる。図6には、充電密度5 mA/cm^2 で充電を行ったのち、0.2 mA/cm^2 で放電を行った結果を示す¹⁶⁾。ここで、充電電流を放電電流より大きくするのは、負極作製

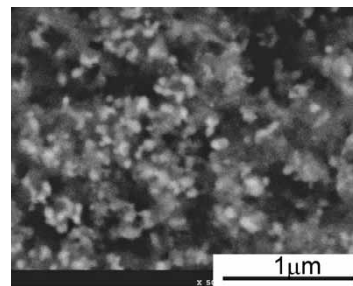


図5 酸化鉄担持カーボンの反射電子線像
Fig. 5 Backscattered electron image of Fe_3O_4 supported carbon

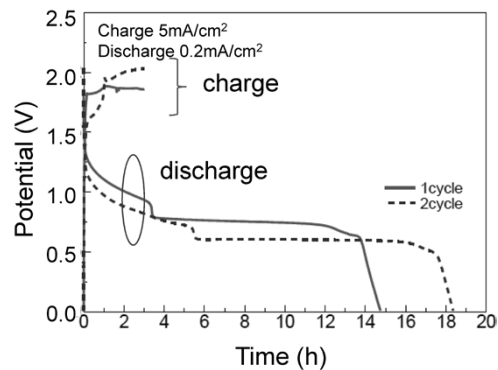


図6 充電密度5 mA/cm^2 で充電を行った後、0.2 mA/cm^2 で放電を行った鉄空気電池の充放電特性¹⁶⁾
Fig. 6 Charge/discharge properties of Fe/Air Battery at a charge current density of 5 mA/cm^2 ¹⁶⁾

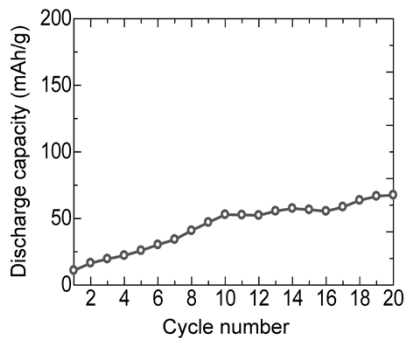


図7 全固体鉄空気二次電池の放電特性のサイクル数依存性
Fig.7 Cycle performance of all-solid state Fe/Air battery with Fe_3O_4 supported carbon

時に析出させた酸化鉄を十分に還元させるためである。図より、放電曲線では二つの大きな酸化プラトーが観測された。測定された単位重量あたりの放電容量は、鉄の担持量と放電時間から300mAh/gと見積もられた。また、単位面積あたりのエネルギー密度は、約4mAh/cm²であり、この値は現在市販されているリチウムイオン電池に匹敵する。なお、充電密度5mA/cm²での特性を充電電流密度3mA/cm²での実験結果（特性は図示せず）と比較すると放電容量は1.5倍となっていた。電流密度を大きくすることで、標準還元電位が近く、競合反応となる水素発生を抑制することができ¹⁸⁾、鉄の0価まで還元できたための効果と考えられる。一方、放電電圧は約0.75Vであり、理論電圧より小さい値となった。充電時の電圧（1.8～2V）も、理論から予測される電圧に比べて大きく、これは、空気極側の過電圧がひとつの原因であると考えられる。

つぎに固体電解質を用いて電池の作製を行った。KOH-ZrO₂を用いてペレット状に作製した全固体鉄空気二次電池の放電特性のサイクル数依存性を図7に示す。図より、加湿によりイオン伝導度が增大する動作温度80℃、湿度60%という環境ではあるが、全固体電池においても充放電が可能であることがわかった。なお、10サイクル後の放電容量は、溶液を用いた電池特性には劣るものの約50mAh/gを示し、サイクル数の増加とともに引き続き上昇した。これは、初期の充電において十分に酸化鉄が還元できておらず、サイクルを重ねるにつれて還元が進んだためと推察される。

3.3 水アトマイズ鉄粉を用いたポーラス電極の作製と評価

最後に、ポーラス鉄粒子電極（負極C）を用いた結果を示す。図8に表面観察結果を示す。気孔率は50%（重量比にもとづく設計値）である。図9に5mAで30時間充電後に0.2mAで行った負極Cの初期充放電特性の測定結果を示す。図より、200時間を超えて電圧の低下が見られるものの500時間以上の放電が継続し、本ポーラス鉄粒子を負極に持つ鉄空気電池が実用上十分な放電特性を持つことが示唆された。同図右上の短時間の充放電特性から放電曲線を詳しく見ると、放電は二つの領域に分けられ、放電電位から初期放電時（0～6h）はFe→Fe(OH)₂の反応が、大きな平坦部（6～400h）は、Fe(OH)₂→Fe₃O₄の反応が主であると推測される。本電

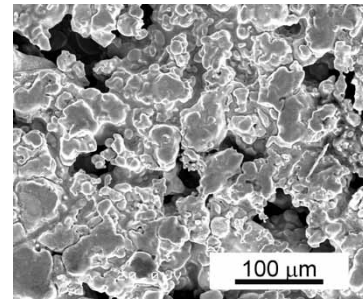


図8 ポーラス鉄電極の表面観察結果
Fig.8 SEM image of porous iron electrode

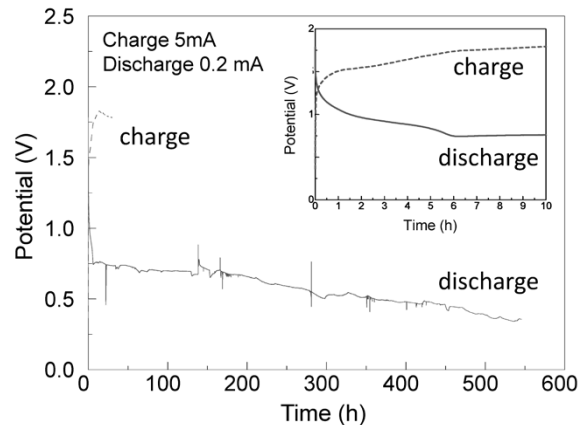


図9 鉄ポーラス負極を持つ鉄空気電池の初期充放電結果
Fig.9 Charge/discharge properties of Fe/Air Battery with porous iron electrodes

極の単位重量あたりの放電容量は約50mAh/gであり、今後、容量増加の効果が確認されている静電吸着法¹²⁾や陽極酸化法¹³⁾を鉄粒子に適用し、表面にナノ構造を付与することで充放電特性の向上を検討していく予定である。

むすび=豊富な資源を有し、広く普及している鉄の高付加価値化を念頭に、鉄金属空気二次電池の開発を行った結果をまとめた。得られた放電容量は、従来のリチウムイオン電池に匹敵するものであった。また、全固体電池化の可能性を示すことができた。一方で、これらの結果は、ラボレベルで得られた初期的なものであり、さらなる大容量化や、空気極側の過電圧の抑制など、実用化に向けた課題は多く残されている。

2020年の発送電分離からはじまる電力自由化の本格化時代においては、電力の需給マネジメントが企業活動に大きな影響を与える。とくに、鉄の還元を生業とし、電力の供給拠点となりうる製鉄所では、電力の市場需要（=価格）に合わせた発電の弾力運転や工場内の電力融通が、工場原価を下げコスト競争力を獲得するための武器となる。このような場合において、低コスト、かつ安定供給が可能な「鉄」という物質の形態変換を利用して電力を蓄積するという思考は将来のひとつの解として十分ありえると考ええる。引き続き実用化を目指した研究開発を推進するとともに、微細加工技術などの適用により当社が保有する各種電子材料の高付加価値化と新たな事業の創出に貢献していく。

参考文献

- 1) 蒲生秀典. 科学技術動向. 2014, Vol.143, p.5-12.
- 2) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構. NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 (Battery RM2013). 22p. <http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf>. (参照 2015-03-23).
- 3) K. Abraham et al. J. Electrochem Soc.. 1996, Vol.143, p.1-5.
- 4) T. Kuboki et al. J. Power Sources. 2005, Vol.146, p. 766-769.
- 5) A. Rahman et al. J. Electrochem, Soc. 2013, Vol.160, A1759-A1771.
- 6) L. Ojefors et al. J. Power Sources, 1977-1978. Vol.2, p.287-296.
- 7) B. T. Hang et al. J. Electrochem, Soc. 2013, Vol.160, A1442-A1445.
- 8) A. K.manohar et al. J. Electrochem, Soc. 2012, Vol.159, A1209-A1214.
- 9) A. Matsuda et al. Solid State Ionics. 2014, Vol.262, p.188-191.
- 10) T. Tsuneishi et al. J. Asian Ceramic Soc. 2014, Vol.2, p.165-168.
- 11) T. Tsuneishi et al. Key Engineering Materials. 2014, Vol.616, p.114-119.
- 12) 前田康孝ほか. 2014年電気化学会第81回大会講演予稿集 2014-3-29/31. 電気化学会. 2014, p.231.
- 13) 前田康孝ほか. 2014年電気化学秋季大会予稿集 2014-9-27/28. 電気化学会. 2014, p.302.
- 14) 前田康孝ほか. 第55回電池討論会 2014-11-19/21. 電気化学会電池技術委員会, 2014, p.47.
- 15) 鈴木翼ほか. 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会. 2014-12-6, 日本セラミックス協会, 2014, p.84.
- 16) 前田康孝ほか. 2015年電気化学会第82回大会講演予稿集 2015-3-16/18. 電気化学会. 2015.
- 17) ㈱神戸製鋼所. 高圧縮性アトマイズ純鉄粉 アトメル 300M/300MH/300NH. <http://www.kobelco.co.jp/steel/products/powder/atomel.html>. (参照 2015-03-23).
- 18) H. Kitamura at al. J. Electrochem, Soc. 2012, Vol.159, A720-A724.