

酸化物ナノシートを用いた金属空気電池正極材料の開発

電子情報部 ○豊田丈紫 嶋田一裕 化学食品部 竹田大樹

1. 目 的

近年、従来の蓄電池よりも数倍もの高容量化が期待される金属空気電池が注目を集めている。金属空気電池とは、酸素(O_2)を正極活物質とし、各種金属を負極活物質に用いた電池を指す。図1に既存のリチウムイオン電池と金属空気電池の構造を示す。金属空気電池の正極活物質は大気中の O_2 を利用するため、電池の構成材料の削減と単純化ができる。これにより、理論的にリチウムイオン電池に比べて数倍のエネルギー密度の向上が期待できる。一方で、金属空気電池は補聴器用のボタン型電池など使い捨ての一次電池が市販化されるに留まっており、繰り返し利用可能な二次電池での実用化には至っていない。この理由として、充放電の劣化や O_2 を利用する際に使う触媒が高価といった点が挙げられる。そこで、安価な触媒効果が期待される酸化物ナノシートを正極用触媒として利用することを目的とし、マンガン酸化物ナノシートの迅速合成法と触媒担体となる炭素繊維との複合化技術の開発を行った。

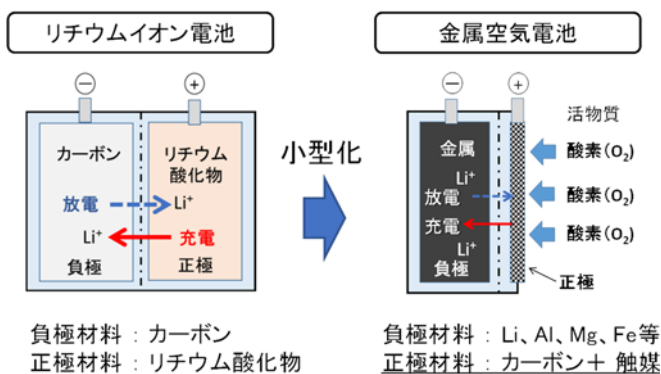


図1 金属空気電池の構造

2. 内 容

2.1 酸化物ナノシートの迅速合成

マンガン酸化物には多くの種類が知られており、また工業的にも様々な分野で利用されている。これは、マンガンがいろいろな原子価をとることで種々の結晶構造となることに由来する。特に二酸化マンガン（組成式 MnO_2 ）は、結晶内で MnO_6 の酸素八面体ユニットが様々に配列するため、これらの多形の構造に固有の物理・化学的な性質を示すことが知られている。また、ナノシート化することで水中でのプロトン(H^+)吸脱着能を示すなどの触媒効果が認められている。一方で、 MnO_2 ナノシートは母体となる層状マンガン酸化物 $K_{0.45}MnO_2$ を合成した後、酸性溶液中で層間のKを H^+ に置換することでシート状に剥離して得られる。この一連の工程は通常1週間程度を要し、未剥離の母体も多く含まれる。よって、遠心分離でナノシートのみ回収する工程が必要である。このように、次世代電池用途の触媒担体として有望な酸化物ナノシートであるが、その利用には煩雑な工程と収率の低さといった課題がある。そこで今回は、室温で MnO_2 を合成可能な湿式法を採用し、直接マンガン酸化物ナノシート材料を得る合成手法を試みた。まず、塩化マンガン($MnCl_2$)を相対

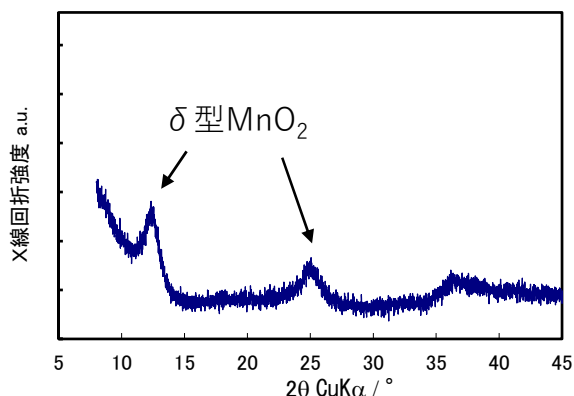


図2 酸化物ナノシートのX線回折パターン

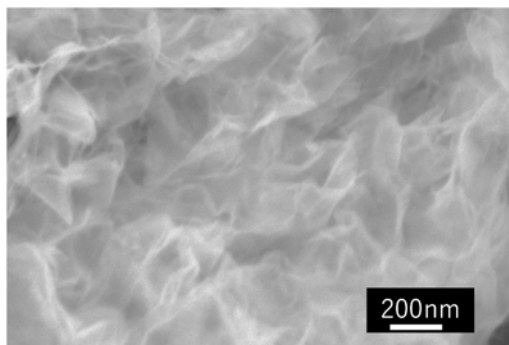


図3 δ 型の MnO_2 の電子顕微鏡写真

モル濃度 0.3Mに調整した水溶液 100mLを準備した。これに、0.6Mの水酸化テトラメチルアンモニウム (TMA・OH) と 0.9Mの過酸化水素水 (H₂O₂) を混合した溶液 200mLを投入して攪拌した。この状態を 1 日程度保持することで目的の試料を含む懸濁液を得た。この懸濁液は攪拌を停止しても試料の沈降は観察されず分散状態を維持した。

懸濁液を濾過・洗浄して得られた試料の結晶性評価と形状観察を行った。図 2 にX線回折の測定結果を示す。回折ピーク (2θ で約 12.5° と約 25.1°) はバーネサイト (δ) 型の結晶構造であると同定できた。また、パターンの半値幅からナノオーダーの結晶子サイズの単相試料であることが示された。図 3 に δ 型の MnO₂ の高分解能電子顕微鏡観察像を示す。試料の微細構造は不規則な方向の数ナノオーダーのナノシートで構成され、そのシートの長手方向は数十～数百ナノであることを確認した。

2.2 炭素繊維との複合化と電気化学特性評価

MnO₂ ナノシートの分散液は、シート表面がプラスに帯電しクーロン反発状態が維持されている。そこで親水性の炭素繊維を投入して MnO₂ ナノシートとともに攪拌した後、塩化カルシウムを導入して帯電状態を調整した。これにより炭素繊維と MnO₂ ナノシートの複合沈殿物が得られた。図 4 に複合化前後の分散液の外観を示す。また、図 5 に沈殿物をろ過・乾燥して回収した複合体の微細構造を示す。枝状に見える炭素繊維は複雑に絡み合い、それらの表面には MnO₂ ナノシートが付着していた。次に、この複合体粉末に結着剤と有機溶媒を適量混ぜて混合し、ロールプレス機を用いてシート化した。更に成形後に大気中 80℃で 12 時間乾燥した後、チタンメッシュに張り付けることで作用極とした。電気化学特性の評価には三極式ビーカー型セルを用いた。対極及び参照極にはそれぞれ白金箔と Hg/HgO を用い、電解液には 1M 水酸化カリウム水溶液を用いた。エアポンプにて作用極に空気を送り続けながら定電流充放電測定を行った結果、167mAh/g の初期放電容量が得られた。

ナノシート構造を持たない二酸化マンガンをを用いた場合、127mAh/gであり、容量向上が認められた。MnO₂ ナノシートと親水性炭素繊維を複合化した正極材料は、非ナノシート構造に比べて酸素の還元能が向上した。これらの結果より、迅速合成法で作製した MnO₂ ナノシートは触媒性能の向上が見込まれ、金属空気電池の正極材料として有用であると考えられる。



図 4 マンガンナノシートの分散液

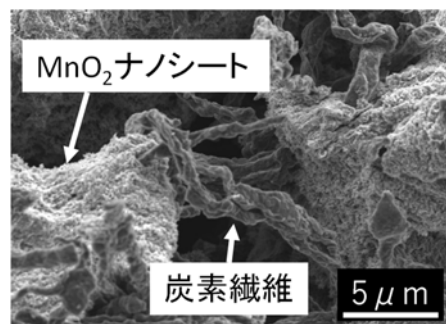


図 5 複合体の電子顕微鏡写真

3. 結 果

安価で触媒効果が期待される酸化物ナノシートを空気電池用触媒として利用することを目的とし、マンガン酸化物ナノシートの迅速合成法と炭素繊維との複合化技術の開発を行った。その結果を以下に記す。

- (1) マンガン酸化物ナノシートの 1 段階合成を実施した。その結果、δ 型の MnO₂ の結晶構造を持ち、数十～数百ナノの形状を持つナノシートの単相試料が得られた。
- (2) MnO₂ ナノシートを分散化した水溶液中に親水性の炭素繊維を投入し、攪拌中に KCl を導入することで電極用の複合体を作製した。これを用いた正極材の電気化学特性を評価した結果、初期放電容量が 167mAh/g で酸素の還元能向上が認められた。