

次世代電力貯蔵用二次電池の電極材料開発

－酸化ナノシートの迅速合成と金属空気電池向け正極材料への応用－

豊田丈紫* 嶋田一裕** 竹田大樹*

触媒効果が期待される酸化ナノシートを空気電池向け正極材料として利用することを目的に、 MnO_2 ナノシートの迅速合成と電極用途としての複合化技術の開発を行った。1段階合成法で得た試料は懸濁液中に分散したコロイドとして存在し、XRDの結果から δ 型 MnO_2 結晶構造を持つナノシートの単相であった。 MnO_2 ナノシートは溶液中で分散状態を維持しているため、この分散溶液中に親水性の炭素繊維を投入して攪拌中にKOH水溶液を投入することで電極用の複合体を得ることに成功した。得られた複合体は炭素繊維表面に MnO_2 ナノシートが緻密に密着した充填構造を形成した。複合体で作製した正極の電気化学特性を評価した結果、初期放電容量は従来のナノシート構造を持たない MnO_2 を還元触媒とした正極の127 mAh/gより大きい167 mAh/gであった。これより、 δ 型 MnO_2 ナノシートは空気電池の電極材料として有効に機能することを明らかにした。

キーワード：金属空気電池，電極，活物質，酸化ナノシート

Development of Electrode Materials for Secondary Batteries for Next-Generation Power Storage - Rapid Synthesis of Oxide Nanosheets and Their Application to Cathode Materials for Metal-Air Batteries -

Takeshi TOYODA, Kazuhiro SHIMADA and Daiki TAKEDA

Aiming to use oxide nanosheets, which are expected to have a catalytic effect, as a positive electrode material for air batteries, we developed rapid synthesis of MnO_2 nanosheets and a composite technology for electrode applications. The sample obtained by the one-step synthesis method existed as colloids dispersed in the suspension, and the XRD results indicated that it was a single phase of nanosheets with a δ -type MnO_2 crystal structure. Since the MnO_2 nanosheets maintain a dispersed state in the solution, we succeeded in obtaining a composite for an electrode by adding hydrophilic carbon fibers to this dispersion solution and then adding a KOH aqueous solution while stirring. The resulting composite formed a packed structure in which the MnO_2 nanosheets were tightly adhered to the carbon fiber surface. As a result of evaluating the electrochemical properties of the positive electrode fabricated from the composite, the initial discharge capacity was 167 mAh/g, which is larger than the 127 mAh/g for a positive electrode using MnO_2 as a reduction catalyst without a conventional nanosheet structure. From this, it was clarified that the δ -type MnO_2 nanosheets function effectively as an electrode material for air batteries.

Keywords : metal-air battery, electrode, active material, oxide nanosheet

1. 緒言

国際的に脱炭素化の機運が高まる中、日本政府は「第6次エネルギー基本計画」にて国内の全発電電力量に占める再生可能エネルギーの割合を現状の20.8%から2050年に50～60%にする目標を掲げている。一方で、再生可能エネルギーは天候に左右され、安定供給が難しいという側面がある。そのため、電力を貯蔵して安定的に供給する二次電池が最重要技術として認識

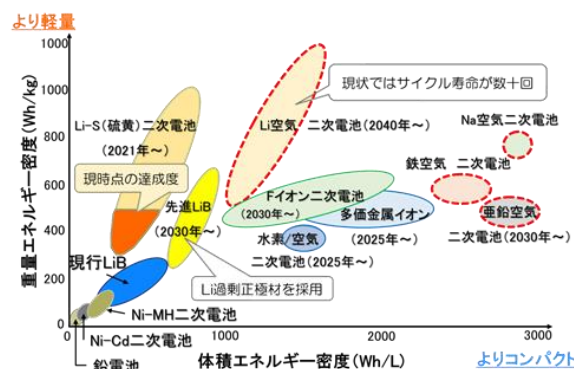


図1 二次電池の性能比較(文献3を基に筆者が追記)

*化学食品部 **石川県商工労働部

されている。リチウムイオン電池は、蓄電容量と軽量化のバランスがとれた高い性能を持つ唯一の蓄電媒体となっているが、さらなる高性能化に向けた取り組みが行われている¹⁾。

金属空気電池は、次世代の高容量二次電池として注目を集めている²⁾。これは、理論的にリチウムイオン電池を超えるエネルギー密度が見込めるためである。図1に金属空気電池の各エネルギー密度を従来の二次電池と比較したものを示す。通常二次電池は正負両極の活物質を電池内に蓄える必要があるが、金属空気電池は電子を奪う正極活物質として空気中に無尽蔵に存在する酸素(O₂)を利用するため、電池容器内の正極活物質の質量をほぼゼロにすることができる⁴⁾。このため容器内の大部分を負極活物質で占有することが可能になり、高いエネルギー密度を実現することができる。一方で、課題として酸素を還元するための触媒材料の候補が高価な貴金属であることや、触媒効率や安定性などが挙げられる。

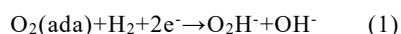
層状構造を持つセラミックスは、イオン交換プロセスを用いることで層間イオンを容易に有機イオンなどに置き換えることができる⁵⁾。これを利用することで無機化合物の層を剥離し、単層の板状となった「ナノシート」とよばれる物質が得られる。このナノシートの厚みは最も薄いものでMO₆(M:遷移金属)八面体1個分となる数nmという極薄の二次元のシート形状の物質である。そこで、触媒効果が期待され、かつ安価な酸化物ナノシートを利用した金属空気電池を実現することを目的とし、酸化物ナノシートの合成を行った。また、正極用途への利用を目指して、得られた酸化物ナノシートと炭素繊維との複合体電極の試作開発を行った。

2. 実験

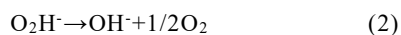
2. 1 酸化物ナノシートの合成と評価

2. 1. 1 酸化還元触媒の選定

空気電池の正極での反応は、式(1)に示すように、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、電解質中の水と反応して次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。

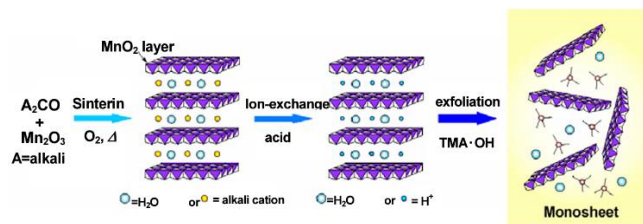
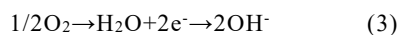


図2 従来のMnO₂ナノシートの合成方法⁸⁾

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。



このように酸素の4電子還元には白金などの貴金属触媒が有効であるが、本研究では経済性の観点から工業的にもさまざまな分野で利用されているマンガン酸化物に着目した。マンガン酸化物は、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より還元触媒として機能するため、一次電池系ではポルフィリン錯体などとともに多く用いられている⁶⁾。

近年、チタン酸を含め多くの酸化物ナノシートが報告され、機能性材料開発の面で注目を浴びている⁷⁾。中でも、二酸化マンガン(MnO₂)を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⁷⁾。

2. 1. 2 MnO₂ナノシートの合成と評価

図2に従来のMnO₂ナノシートの合成方法を示す⁸⁾。母体となる層状マンガン酸化物(K_{0.45}MnO₂)を合成した後、酸性溶液中で層間のKをH⁺に置換して剥離する2段階の工程を経ることで得られる⁹⁾。通常、この剥離には1週間程度を要し、未剥離の母体も多く含まれるため、ナノシートの回収には遠心分離などの精製工程が必要になる。このように、次世代電池用途の触媒担体として有望なMnO₂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、今回は室温で直接MnO₂ナノシート材料を得る合成手法を採用した。0.3 MのMnCl₂水溶液100 mLに対して0.6 Mの水酸化テトラメチルアンモニウム(TMA·OH)と0.9 Mの過酸化水素水(H₂O₂)の混合溶液200 mLを室温・大気中にて混合した。この状態で1日攪拌することで試料を含む懸濁液を得た。得られた合成試料の分散液はろ過・洗浄したのちに水分を蒸発させた後、X線回折装置(D8 ADVANCE・ブルカーAXS)にて結晶構造を評価した。また、粉末状態のSEM観察は電界放出型電子線マイクロアナライザ(JXA-8530Fplus・日本電子(株))にて行った。

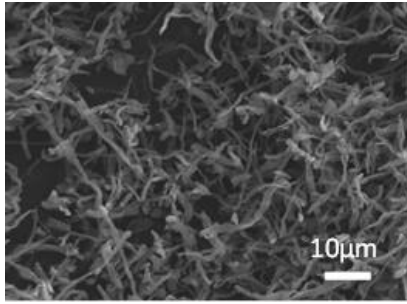


図3 親水性炭素繊維ナノファイバーのSEM像

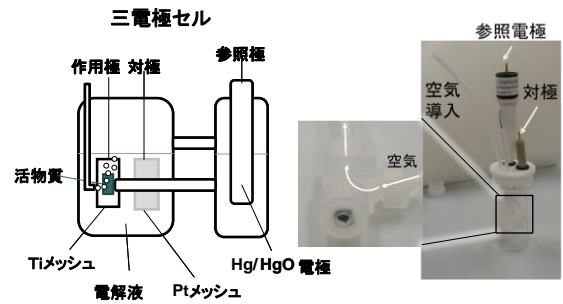


図4 電気化学特性評価用セルの概要

2. 2 電極作製と電気化学特性

酸化物ナノシートを合成した直後の懸濁液の状態は、ナノシート表面がプラスに帯電しているためクーロン反発によって高い分散状態が達成される。この状態で炭素繊維を投入して攪拌・分散が可能であれば、複合化が容易に行われる。一般に炭素繊維の表面は疎水性であるため、水溶液への分散性やセラミックス粒子との接合性が乏しいことが知られている¹⁰⁾。そのため、異種材料への分散化や複合化を促進するための表面改質・被覆化技術が必要とされている。そこで、親水性に優れたサブミクロンの黒鉛繊維からなる炭素繊維(以下SMCFと呼ぶ)を用いた¹¹⁾。SMCFは、エレクトロスピンニング法を用いたメソフェーズピッチ系のサブミクロン(100~1000 nm)炭素繊維であり、図3に示すように直径1 μm前後で長さが5-30 μmの異方性の炭素繊維である。複合体はSMCFを懸濁液に投入して攪拌した後、KOH水溶液を適量投入してナノシートのクーロン相互反発を調整することで凝集させることで得られる。凝集状態では水溶液中にて沈殿するため、これをろ過・乾燥することで回収した。得られた複合体に結着剤(PVDF:ポリフッ化ビニリデン)、導電助剤(AB:アセチレンブラック)と有機溶媒(NMP:N-メチル-2-ピロリドン)を適量混ぜ、ロールプレス機を用いてシート化した。さらに成形後に大気中80°Cで12時間乾燥した後、チタンメッシュに積層化することで作用極を作製した。電気化学特性の評価は三極式ビーカー型セルを用いた。図4に評価用セルの概要と作用極の外観写真を示す。対極および参照極にはそれぞれ白金メッシュとHg/HgOを用い、電解液は1 M KOH水溶液とした。また、定電流充放電測定中は作用極へエアポンプにて空気を送り続けた。電気化学特性の評価には、電気化学測定システム(HZ-5000・北斗電工(株))を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 酸化物ナノシートの構造評価

図5に合成試料の分散液と親水性炭素繊維と複合化した後の沈殿状態を示す。分散状態では攪拌を停止し



図5 一段階合成試料の外観
分散状態(左)と凝集状態(右)

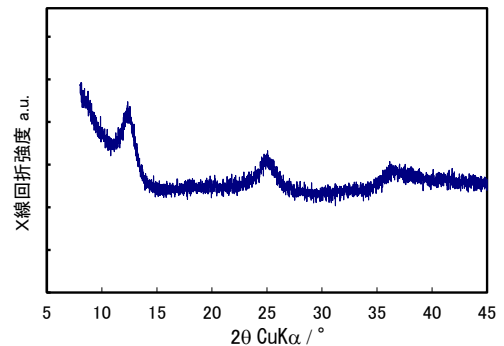


図6 合成試料のX線回折パターン

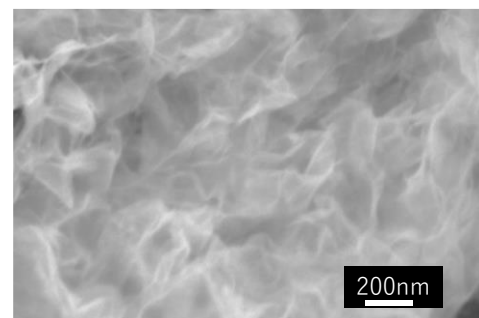


図7 合成試料のSEM像

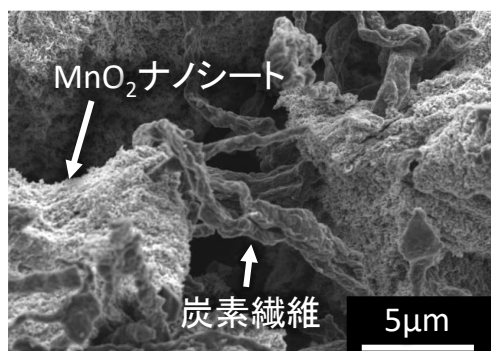


図8 複合体電極のSEM像

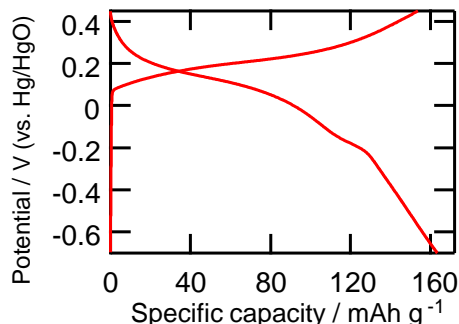


図9 複合体電極の電気化学特性

でも試料の沈降は観察されず、数週間にわたって分散状態を維持した。図6に得られた合成試料のX線回折の測定結果を示す。回折ピーク(2 θ で約12.5°と約25.1°)は δ 型の MnO_2 のパターンのみで構成され、半値幅が広いことからナノオーダーの粒子径を持つ単相試料であることが明らかとなった。 MnO_2 は、結晶内で MnO_6 の酸素八面体ユニットがさまざまに配列することで、 α 、 β 、 ϵ 、 γ 、 δ 、R、 λ 型が存在し、これらの結晶構造に固有の物理・化学的な性質を示すことが知られている。図7に合成した MnO_2 のSEM像を示す。 MnO_2 はシート状の物質が折り重なった集合体であり、各シートの面内方向はそれぞれ数十～数百nmの大きさを持つ形状が観察された。また、シートの積層状態は一方向にシートが重なるなどの配向性は観察されなかった。これは、ナノシート間のクーロン相互反発が維持された分散状態で試料を回収したため、水溶液中での各シートのランダム状態を反映したものであると考えられる。

以上より、一段階合成にて得られた試料は層状の δ - MnO_2 の結晶構造を持つナノシートの集合体であることを確認した。

3. 2 複合体電極の特性評価

図8に複合体電極の微細構造を示す。凝集したSMCFの表面に δ - MnO_2 ナノシートが部分的に付着する様子が観察された。また、シート化した後にも緻密な充填構造が形成されていることを確認した。

次に、得られた複合体電極による電気化学特性評価を行った結果を図9に示す。参照極に対して電圧を印加した後に放電した際の電流値より放電容量を求めた。その結果、単位重量当たりの初期放電容量は167 mAh/gであった。これは、ナノシート構造を持たない二酸化マンガンで測定した結果である127 mAh/gの放電容量に比べて容量が向上したことから、ナノシート

化による容量向上であると考えられる。したがって、酸化ナノシートとSMCFを用いた正極材料では酸素の還元能が向上し、SMCFが導電助剤として機能することで、金属空気電池の正極材料として有効に機能しているものとする。

4. 結 言

触媒効果が期待される酸化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、 MnO_2 ナノシートの迅速合成法と親水性の炭素繊維との複合化技術の開発を行った。その結果を以下に示す。

- (1) MnO_2 ナノシートの一段階合成を実施した。合成した懸濁液は、攪拌を停止しても試料の沈降は観察されず、数週間にわたって分散状態を維持した。
- (2)X線回折測定とSEM観察の結果、 δ 型の MnO_2 の結晶構造で面内方向に数十～数百nmの大きさをもつナノシート単相試料が得られた。
- (3)分散化した MnO_2 ナノシート懸濁液中に親水性の炭素繊維を投入し、攪拌中にKOH水溶液を投入することでナノシートのクーロン力を制御し、電極用の複合体の沈殿物を得た。得られた沈殿物で作製した複合体電極は、炭素繊維表面に MnO_2 ナノシートが緻密に密着した充填構造を形成していた。
- (4)複合体電極を用いた正極の電気化学特性を評価した結果、初期放電容量はナノシート構造を持たない MnO_2 を還元触媒とした127 mAh/gより高い167 mAh/gを示した。これより、 MnO_2 ナノシートを用いた電極は酸素の還元能向上が認められ、金属空気電池の正極材料として有効に機能することを明らかにした。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、サブミクロン炭素繊維

の提供と研究に関する終始適切なお助言をいただきましたテックワン(株)の北野高広氏に感謝します。

参考文献

- 1) “NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013”. 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO). <https://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf>, (参照 2023-08-01).
- 2) 林政彦, 正代尊久. 金属-空気二次電池の現状と展望, *Electrochemistry*, 2010, no. 78, p. 529-539.
- 3) 野澤哲生, 土屋丈太. “台頭する次世代電池(2020-2021)ポストLiイオン2次電池の最右翼はLi-S, 安い・大容量で脚光”. *日経クロステック*. <https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/column/18/01511/00001/>, (参照 2023-08-01).
- 4) 大崎隆久, 佐藤祐一, 第4回 金属-空気電池, *Electrochemistry*. 2015, vol. 83, p.41-48.
- 5) Minoru Osada and Takayoshi Sasaki, Exfoliated oxidenanosheets: new solution to nanoelectronics. *J. Mater. Chem.*, 2009, vol.19, p. 2503-2511.
- 6) 荒井創. 亜鉛-空気電池の開発動向. *資源と素材*. 2001, vol. 117, no. 3, p. 177-182.
- 7) 長田実, 佐々木高義. *表面技術*. 2010, vol. 61, no.1, p. 18-22.
- 8) 甲斐一也, 吉田幸大, 陰山洋, 齋藤軍治, 石垣哲男, 川俣純. MnO_2 ナノシートの室温一段階合成. *京都大学低温物質科学研究センター誌*. 2009, vol. 14, p. 19-27.
- 9) 鈴木真也, 宮山勝. 酸化物ナノシートによるリチウムイオン電池電極材料. *表面技術*, 2010, vol. 61, no.1 p. 9-13.
- 10) 本塚智, 橋本了哉, 多賀谷基博, 小林高臣. 炭素繊維の表面機能化と高分子複合技術, *高分子論文集*, 2013, vol. 70, no. 6, p. 242-252.
- 11) 北野高広, 岩田彰, 沖野不二雄. ピッチ系サブミクロン炭素繊維不織布のリチウムイオン電池負極への応用. *炭素*, 2013, no. 257, p. 135-140.