

二次電池用空気極の開発*

盛満正嗣*¹

Development of the Air Electrode for Rechargeable Cells

Masatsugu MORIMITSU

Department of Environmental Systems Science, Doshisha University
1-3 Tatara-miyakodani, Kyo-tanabe-shi, Kyoto 610-0394, Japan

A novel nickel-based air electrode was developed for the application to a rechargeable air battery. The air electrode consisted of the mixture of nickel powders, iridium oxide-based bi-functional catalyst, and PTFE. The polarization behaviors for oxygen evolution and reduction were examined, and the potential variations during charge-discharge cycles with periodically reversed constant current were measured. The electrode showed a good bi-functionality and a low polarization, especially for oxygen reduction, compared to carbon-based air electrodes. A high durability for continuous charge-discharge cycles was also confirmed, suggesting that the developed air electrode could be applied for a secondary air battery.

Key Words: Bi-functional Air Electrode, Bi-functional Catalyst, Secondary Air Cells
Polarization Behaviors, Rechargeability

1. 結 論

エネルギーの安定供給と有効利用に加えて、環境負荷の低減を考慮した次世代のエネルギー供給・貯蔵システムを構築する上で、分散型電力貯蔵や電気自動車の普及が重要視されている。このようなシステムの実現には燃料電池や二次電池の利用は不可欠であり、その研究開発が精力的に行われるとともに、その一部はすでに市場での試験段階にある。特に、燃料電池としては固体高分子形燃料電池 (PEFC) が、二次電池としてはリチウムイオン電池が重要な役割を果たすと考えられている。これらの電池は、電力貯蔵や電気自動車への応用に対して性能面では期待される要求を満足しつつあるが、将来的な社会全体への普及を考えればコスト、寿命、活物質資源量の点でいまだ解決すべき課題を残している。

本研究では、これらをクリアできる新しい二次電池として水素-空気二次電池の開発を着想し、これを実現するために必要である充放電可能な空気極の開発を目的とした。空気電池は亜鉛-空気一次電池に代表されるように、金属負極、ガス拡散型空気極

と高濃度のアルカリ電解液から構成される¹⁾。この形式の電池は、正極活物質が酸素であり、これを大気中から取り込みながら放電するため、正極での電池容量の規制を生じない。また、ガス拡散型空気極は見かけの電極面積に対して電極内部の実質的な反応表面積が大きく、小さな分極で高電流を得やすいという特徴を有する。したがって、従来から高エネルギー密度型の電池として知られていたが、二次電池としてはこれまで実用化に至らなかった。

その理由の一つは、従来の空気極の材料にはカーボン担体を使用されてきたが、カーボンは充電によって酸化され消費されるため、高いサイクル特性を得ることは不可能であったことである。また、第二の理由は、空気一次電池の負極として用いられている亜鉛、鉄、アルミニウムなどは、いずれも再充電性や高速充電性に乏しく、充放電を繰り返すと形状変化を生じて放電容量が減少するという問題である。しかし、これらを解決することが可能となれば、既存の二次電池に対して高エネルギー密度な新しい二次電池を開発することができる。

著者は、これまでの研究から、空気極の再充電性は触媒担体としてニッケルを用い、これに酸素発生・酸素還元用の触媒を分散担持することによって、従来のカーボン担体では不可能であった高い充放電

*原稿受付 2005年6月20日。

¹ 同志社大学工学部環境システム学科
(〒610-0394 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3) .
E-mail: mmorimit@mail.doshisha.ac.jp

サイクル特性を実現できることを見出した⁹⁾。また、負極については、水素吸蔵合金を用いることで再充電性や高速充電性に対応できると考えた。尚、水素吸蔵合金と炭素系空気極とを組み合わせた二次電池は70年代にすでにその構成が提案されていた⁹⁾が、これは充電用に第3の電極を備えているもので、通常考える2電極での二次電池とは異なるものであり、その後の研究も進まなかった。

そこで、本研究では、高性能かつ耐久性に優れた空気極を開発することを目的として、充放電に対する分極が小さく、かつ炭素系材料を用いた空気極では実現が不可能な充放電サイクル特性を有する空気極を開発することを目標とした。さらに、空気極と水素吸蔵合金からなる電池を試作・評価した。

2. 実験方法

空気極は、酸化イリジウム系酸化物触媒、ニッケル粉末、PTFEを所定の割合で混合したものをニッケル網上に 100kgf/cm^2 でプレス成型($\phi 13\text{mm} \times 0.5\text{mm}$)した後、窒素雰囲気中 370°C で12分熱処理して作製した。空気極の分極特性は、 $7\text{mol/dm}^3\text{KOH}$ 溶液中で対極に白金板、参照極に同溶液に浸漬した Hg/HgO 電極を用いて測定した。また、定電流パルスで10分間隔で交互に印加して、充放電サイクルに伴う電極電位の変化を調べた。尚、分極特性及びサイクル特性は、 60°C で空気極に 140ml/min で酸素を供給しながら測定した。

次に、空気極と水素吸蔵合金をそれぞれ正極、負極として $7\text{mol/dm}^3\text{KOH}$ 溶液を用いた二次電池を構成し、その初期特性を評価した。セルは空気極を収納したテフロン製のホルダーと、水素吸蔵合金およびニッケル粉末とバインダーを混合した後にプレス成型して作成した負極、およびガラスピーカーから構成した。テフロン製ホルダー内において空気極は一方が電解液と接触し、もう一方は大気開放となるようにした。

3. 結果と考察

これまでの研究では、熱分解法によりニッケル粉末上に酸化イリジウムと白金を担持したものを電極触媒材料として使用していた⁹⁾が、本研究では、これに替わる二元機能触媒を開発した。触媒の開発では酸素発生触媒能およびアルカリ溶液中での安定性から、酸化イリジウムをベースとする材料を検討した。図1に酸化イリジウム-白金系(図中点線)と

新たに合成した酸化イリジウム系(図中実線)のそれぞれの触媒を用いた空気極の初期サイクルにおける充放電曲線を示した。尚、実線で示した空気極については、ニッケルの酸化還元反応を抑制するために、触媒の担持を熱分解法とは異なる方法で行った。

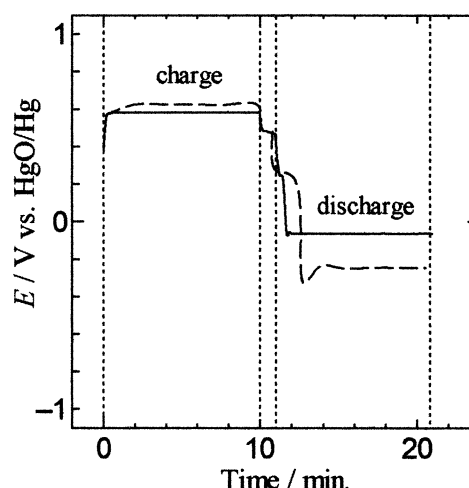


Fig. 1 Charge-discharge curves of two types of air electrodes. $\pm 50\text{mAcm}^{-2}$, 60°C , $7\text{mol dm}^{-3}\text{KOH}$, on-time 10 min., off-time 1 min.

図1に示したように、触媒材料および触媒の担持方法を改良することによって、充電および放電のいずれに対しても分極が小さくなり、特に放電時については 200mV 以上分極が低減できた。また、放電曲線の比較から、新たに開発した空気極では、担体であるニッケル上で生じる可能性のある NiOOH の還元反応に相当する放電開始直後の電圧平坦部がほとんど見られず、空気極の耐久性を低下させる副反応が抑制されていることも明らかとなった。

さらに、この電極では定電流パルスによる充放電サイクル試験において1000サイクル以上のデータを取得した。図2に各サイクルにおける充電終了時および放電終了時の電位をサイクル数に対して整理した結果を示した。充電時の電位はサイクル数に対してほとんど変化が見られなかった。一方、放電時の電位は徐々に低下する傾向を示したが、酸化イリジウム-白金系の触媒を用いた電極のような充放電サイクル終期での急激な放電電位の低下は見られず、触媒とその担持方法の改良によって分極特性と耐久性が向上したことが明らかとなった。

次に、本研究で開発した空気極と水素吸蔵合金からなる負極を用いて、図3に示したようなセルを試作し、作製した二次電池について、種々の速度で充放電を行って端子電圧の経時変化を測定した。初期特性として得られた充放電曲線の結果の一例を図4に示した。充電曲線は、低い充放電率(0.1C 以下)ではほぼ一定

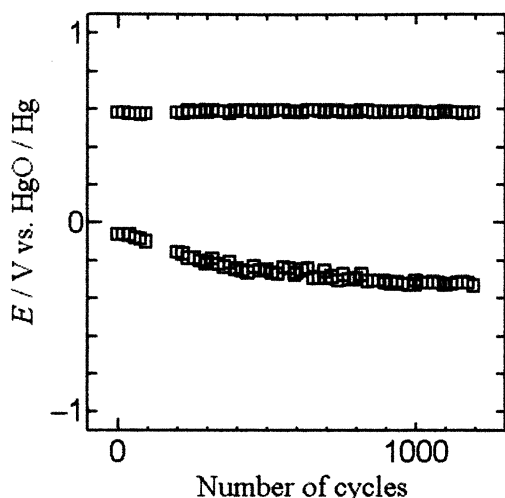


Fig. 2 Charge-discharge cycle behaviors of the air electrodes. $\pm 50 \text{ mAcm}^{-2}$, 60°C , $7 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$, on-time 10 min., off-time 1 min.

であり、より高い充放電率では時間とともに充電電圧が徐々に増加する傾向が見られた。一方、放電曲線は、 $0.05\text{C}\sim 0.4\text{C}$ までは 2 つの電圧平坦部が見られた。これは、最初の電圧平坦部が NiOOH から Ni(OH)_2 への還元であり、次の電圧平坦部が酸素の還元によるものである。 0.5C および 0.75C で放電した場合には、この最初の電圧平坦部が短くなり、放電時間のほとんどは酸素還元に対応する電圧を示した。これは、放電速度の増加によって NiOOH から Ni(OH)_2 への還元が拡散律速になったことによると考えられる。

上記のような充放電曲線の結果から、充放電率と充電終了時および放電終了時の電圧との関係を整理した結果、充電時・放電時ともに速度の増加によって、閉回路電圧と起電力との差が大きくなり、電圧ロスが増加した。また、電圧ロスは充電時に比べて放電時の方がより大きいことが明らかとなった。しかしながら、酸化イリジウム-白金の二元系触媒を用いた場合に比べて、放電電圧は高い値を示し、触媒の改良によって電池特性の向上が認められた。尚、今回試作したセルについて、平均の放電電圧と充電電圧を求め、平均放電電圧/平均充電電圧として算出した電圧効率、最も充放電速度の低い 0.05C において 65% であった。

4. 結 言

本研究では、ニッケル粉末を用いた空気極について二元機能触媒との組合せによって高耐久性を有する空気極の開発に成功し、これを用いる水素-空気

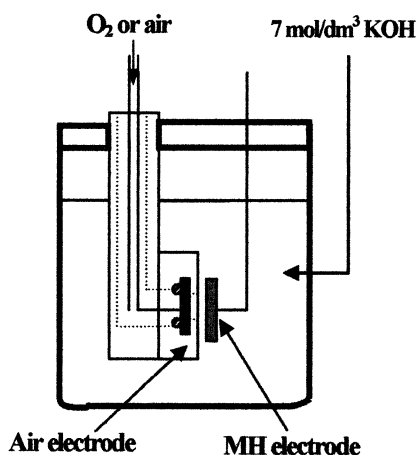


Fig. 3 Schematic drawing of the experimental cell of a MH-air secondary battery. Electrolyte $7 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$.

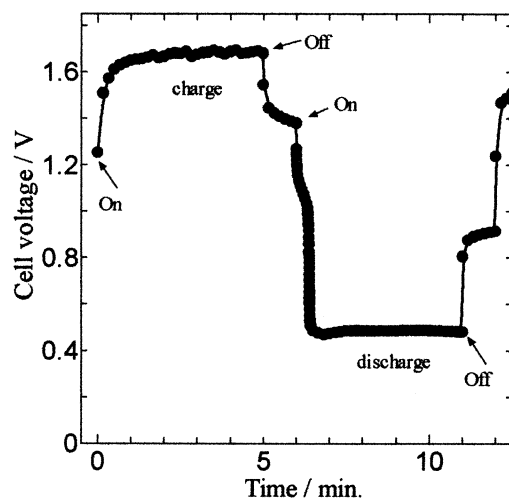


Fig. 4 Charge-discharge curve of a MH-air secondary cell at 0.75 C ($\pm 70 \text{ mA}$). Electrolyte $7 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$, on-time 10 min., off-time 1 min.

二次電池の試作と特性評価を行った。本研究で得られた成果は以下の通りである。

1) 酸化イリジウムをベースとする二元機能触媒を合成し、かつこれをニッケル粉末へ担持する方法を改良することによって、酸素還元時の分極を低減することが可能となった。また、このような分極特性の向上とともに、1000 サイクル以上の充放電サイクルが可能な空気極を開発した。

2) 空気極と水素吸蔵合金、アルカリ電解液から構成される新しい空気二次電池を提案し、実際に試作した水素-空気二次電池において安定した充放電電

圧による作動を確認するとともに、高い充放電率での使用が可能であることを明らかにした。

謝 辞

本研究は、文部科学省学術フロンティア推進事業「次世代ゼロエミッション・エネルギー変換システム（同志社大学）」、（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の平成 16 年度産業技術研究助成事業（研究テーマ：次世代ゼロエミッション型エネルギー供給・貯蔵システムを可能とする水素-空気二次電池の開発、研究代表者：盛満正嗣、共同研究者：九州工業大学 清水陽一 教授、山村 方人 助教授）、九

州電力株式会社総合研究所の支援を受けた。また、九州工業大学 清水陽一 教授、松永守央 教授にご協力をいただいた。ここに記して、謝意を表する。

参考文献

- (1) 盛満, 松永, 足立, 谷口, 特開 2002-158013 号.
- (2) 最新電池ハンドブック, D. Linden 編, 高村勉 監訳, pp.174-186 (2002).
- (3) K. Videm, "Hydrides for Energy Storage," A. F. Andresen and A. J. Maeland, Eds., 1978, p. 463, Pergamon Press.