

亜鉛-空気二次電池用新規正極触媒の創製

Preparation of Novel Air Cathode for Secondary Zinc-Air Battery

西村 崇* 斉藤 誠* 中出 卓男*
Takashi Nishimura Makoto Saito Takuo Nakade

(2016年6月30日 受理)

A novel air cathode for the secondary zinc-air battery was prepared using a one-step method with galvanostatic electrolysis. Cathodic galvanostatic electrolysis was performed on a gas diffusion layer in a 0.5 M HNO₃ solution containing carbon powder at 50 °C together with a Pt anode electrode. During the galvanostatic electrolysis, Pt and a carbon powder deposited together on the surface of the gas diffusion layer sterically, leading to formation of the air cathode layer. The fabricated cathode showed good performance that was comparable to a commercial Mn-based cathode material used for a primary zinc-air battery.

Key Words: secondary zinc-air battery, galvanostatic electrolysis, air cathode, Pt catalyst

1. はじめに

金属-空気二次電池は、負極活物質としてリチウムや亜鉛などの金属を用い、正極活物質として酸素を用いる充電可能な電池で、ポストリチウムイオン電池の一つとして注目されている。金属-空気二次電池は、正極活物質に空気中の酸素を利用するため、従来の二次電池とは異なり、電池内部に正極活物質を充填する必要は無い。そのため、電池内部に負極活物質を多く充填でき、大容量化が可能となる。その結果、用途も自動車用から小型蓄電用として幅広い活躍が期待されている。しかしながら、実用化にあたっては、多くの課題が残されている。金属-空気二次電池の主な課題を Table 1 に示す。現状、電池を構成するすべての部品や材料において研究段階であり、未だ現行の二次電池と比較して、十分な特性を示すものは開発されていない。

特に、高活性かつ安価な正極触媒の開発は、解決すべき最重要課題の一つである。現在、金属-空気二次電池の正極触媒として、貴金属および金属酸化物系触

Table 1 Major challenges for practical use of secondary metal-air battery.

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • 正極触媒の活性不足 • 充放電の繰り返しによる導電助剤の劣化 • 充放電の繰り返しによる負極活物質のデンドライト成長やシェイプチェンジ (形態変化) • 空気中のCO₂による電解液の炭酸吸収 • 電解液のドライアップによる低寿命化 • 作動温度の範囲の狭さ |
|--|

媒が活発に研究されている^{1,2)}。貴金属系触媒は、高活性かつ高耐食性を有するが、高コストかつ複雑な触媒製造方法が問題となっている。一方、金属酸化物系触媒は、安価で触媒活性も高いが、耐食性とサイクル特性が十分ではない。

本報告では、亜鉛-空気二次電池の耐久性の向上およびコストの低減を目標として、当所で開発した電解処理用法を応用して創製した貴金属触媒の特性について述べる。その結果、実際に金属-空気二次電池を構成することで、作製した貴金属触媒の活性が従来の亜鉛-空気一次電池の触媒と同等であることが明らかとなった。

* 金属表面処理科

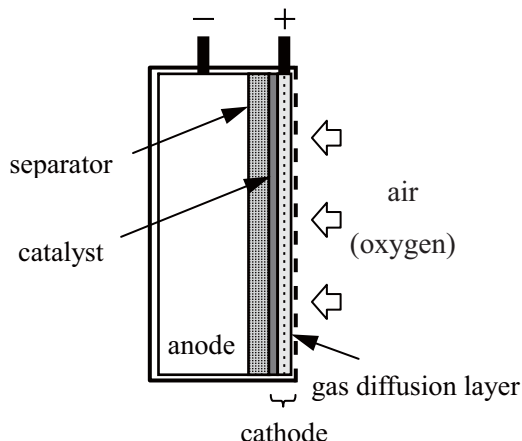


Fig. 1 Schematic diagram of the Zinc-Air Secondary Battery.

2. 実験方法

2.1 正極触媒の作製

2.1.1 亜鉛-空気二次電池の構造

Fig.1 に亜鉛-空気二次電池の概略図を示す。正極、負極、セパレータおよび電解液からなる基本的な構造は、他の二次電池と同様である。本電池では、正極触媒に空気中の酸素を取り入れる必要があるため、正極触媒が外気にふれる構造となる。また、外気から取り入れた酸素を正極触媒に均等に分散させるためのガス拡散層が必要となる。さらに、ガス拡散層には、外部の酸素を取り入れるが、内部の水分を外に放出させない工夫が不可欠となる。

現在、負極には、亜鉛金属または酸化亜鉛と導電助剤、バインダーからなる合剤負極が、セパレータにはアルカリ電解液を含浸させた不織布が一般的に用いられている。なお、本研究における全電池の評価では、負極には亜鉛金属を用い、セパレータには、親水化ポリオレフィン製の不織布を用いた。また、ガス拡散層には、カーボンペーパー（東レ製 TGP-H060）を用いた。

2.1.2 電解処理法による白金担持カーボンペーパー正極の作製

従来法による正極の作製工程は 2 段階であり、1 段階目で触媒粒子を合成し、2 段階目で合成した触媒粒子をガス拡散層上に固定して、触媒層を形成する。触媒層の形成には、触媒粒子と導電助剤とバインダーを混練した合剤をガス拡散層に塗布・圧着する手法が一般的に用いられるが、この手法は、工程が多段階で、材料のロスが多く、高コストである。

本研究では、当研究所で開発した電解処理法^{3,4)}を応用して触媒層を形成した。この電解処理法は、無機酸溶液中で貴金属を陽極、導電性基板を陰極として定

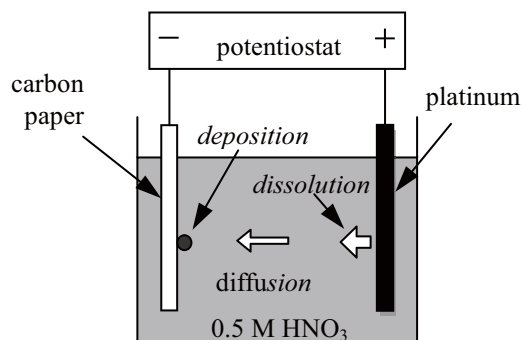


Fig. 2 Schematic diagram of the galvanostatic electrolysis.

電流電解することにより、導電性基板上に貴金属ナノ粒子を析出させる極めてシンプルな触媒作製方法である。この方法において、導電性基板としてカーボンペーパー（ガス拡散層）を用いると、カーボンペーパー上に直接触媒層が形成され、1 段階で正極が作製できるため、大きな優位性を有する (Fig. 2)。

触媒層の作製には、2 極式の電気化学系を用い、陰極にはカーボンペーパー (1.5 cm×2 cm) を陽極には白金板 (99.95%, 2 cm×3 cm) を用いて、定電流電解を行った。なお、電解液には硝酸溶液 (0.5 M, 50 °C, 50 ml) を用いた。

2.1.3 電解処理法による白金/炭素粉末共担持正極触媒の作製

2.1.2 で示した電解条件に加え、炭素粉末（カーボンブラック）を電解液に分散させて定電流電解を行い、カーボンペーパーに白金と炭素粉末の共担持を行った。共担持に用いた電着（液中に分散している炭素粉末を、電気泳動を用いて析出させる手法）は、多くの方法が検討されている^{5,6)}。しかしながら、そのほとんどが、有機溶媒や熔融塩中で高電圧を印加するものであり、水溶液中での報告例は少ない。本研究で用いた方法は、水溶液中・低電圧（低電流）で電着を行い、かつ同時に白金を析出させる手法は新規手法である。

なお、炭素粉末を分散させるため、前処理として、硝酸による親水処理 (100 °C・1 時間) を行った。

2.2 正極触媒の評価

作製した触媒の表面形態は、FE-SEM(エリオニクス製 ERA8900FE) を、成分分析には SEM-EDX(アメテック製 ApolloX) を用い、充放電試験は、ポテンシオスタット (Biologic 製 VSP-300) を用いた。

充放電特性の評価は、半セルおよび全電池を用いて行った。Fig. 3(a), (b) に、実験に用いた半セルおよび全電池を示す。半セルとは、電池内部の正、負極

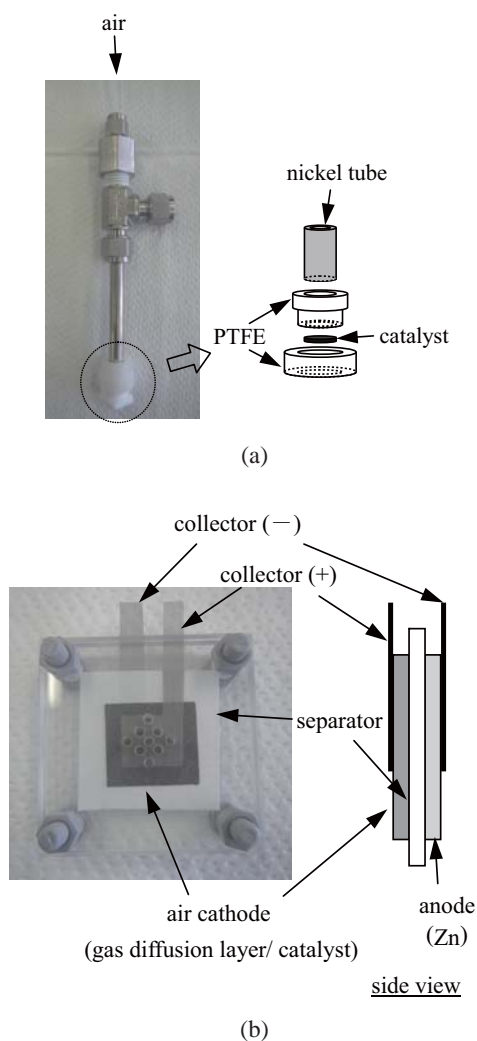


Fig. 3 Photographs of the ; (a) half cell, (b) single cell.

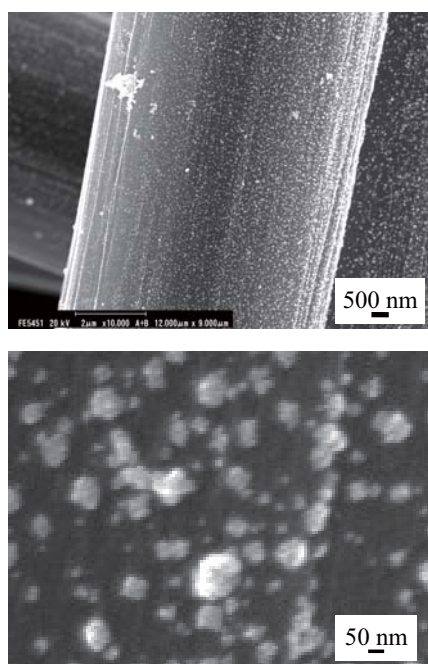


Fig. 4 SEM images of the carbon paper surface after the galvanostatic electrolysis in 0.5M HNO₃ at 50 °C for 8 h. The enlarged view was shown below.

の2種類の電極反応を個別に取り出し評価する電気化学セルである。半セルによる測定では、参照および対極にそれぞれ Hg/HgO および白金線を、電解液には、ZnO を飽和させた 4 M KOH 水溶液を用いた。また、Fig. 3(a) に示す通り、外部より触媒層へ一定量の空気を導入し、触媒付近の酸素濃度の低下を防いだ。なお、導入する空気は、4 M KOH 水溶液中を通して CO₂ の除去を予め行った。

初期の放電性能の目標は、現行のマンガ型一次電池用正極と同等レベルの -0.1 V vs. Hg/HgO (1 mA/cm²)、充放電 10 回繰り返した後の性能の目標は終止電圧に相当する -0.35 V vs. Hg/HgO (1 mA/cm²) とした。なお、目標値は、半セルの評価によるものである。

3. 実験および考察

3.1 白金担持カーボンペーパー正極の形状と放電特性

Fig. 4 に、電解処理法を用いて白金触媒を担持させたカーボンペーパーの SEM 写真を示す。数十ナノメートル程度の白金粒子の析出が確認できた。この電極を用いて作製した正極の放電特性を、半セルで評価した結果を Fig. 5 に示す。比較として、カーボンペーパーのみの結果も示した。電解処理したものは、電位がおおよそ -0.86 V から -0.70 V へと約 0.16 V 向上したが目標には到達しなかった。電解処理法は、通電に伴う析出反応を用いる手法であり、カーボンペーパーのような三次元的に入り組んだ構造では、電流が内部まで流れない。そのため、白金粒子がカーボンペーパーの表面でのみ析出し、個々の粒子が大きく成長し、比表面積が小さくなり十分な特性が得られなかったと推察

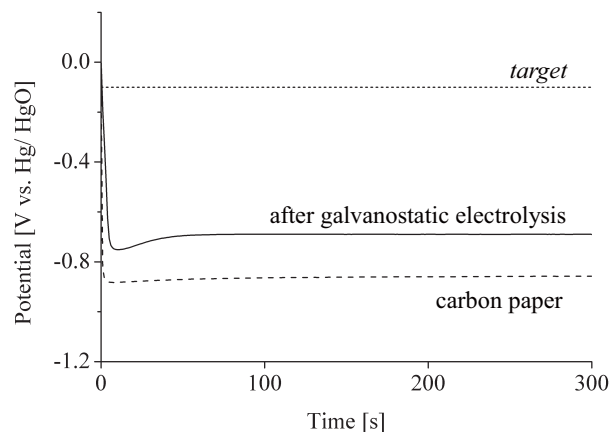


Fig. 5 Discharge performances at 1 mA/cm² of the carbon paper before and after the galvanostatic electrolysis of 300 mA in 0.5M HNO₃ at 50 °C for 8 h.

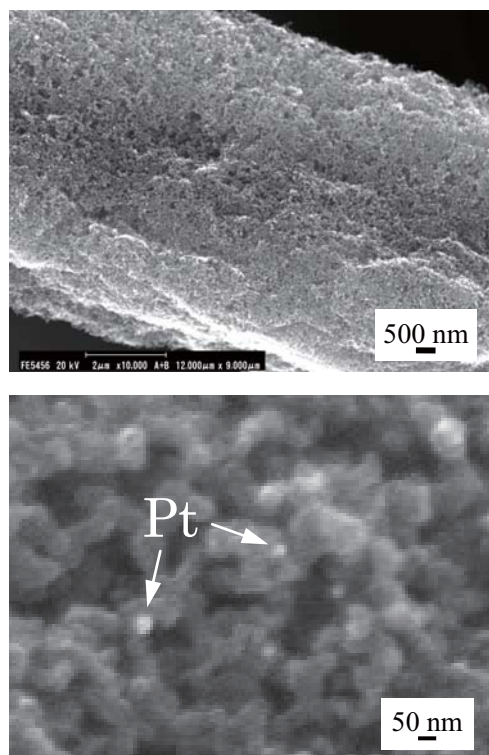


Fig. 6 SEM images of the carbon paper surface after the galvanostatic electrolysis of 300 mA in 0.5M HNO₃ added carbon powder of 0.33 g at 50 °C for 8 h. The enlarged view was shown below.

される。

3.2 白金／炭素粉末共担持カーボンペーパー正極の形状と放電特性

Fig. 6 に、炭素粉末を電解液 50 mL に 0.33 g 分散させ、300 mA (カソード:100 mA/cm²) で電解処理を行ったカーボンペーパーの SEM 写真を示す。また、炭素粉末が析出した部分を SEM-EDX で分析すると、白金が検出された。このことは、炭素粉末と白金が同時に析出することを示している。

電解液中に分散させる炭素粉末の量を調整して形成した触媒層の半セルによる放電特性を Fig. 7 に示す。炭素粒子を同時に析出させることで、放電特性を大きく向上させることができた。炭素粉末を添加しない場合は、白金の析出がカーボンペーパーの最表面でのみ起こり、白金粒子が大きく成長する [Fig. 8(a)]. 一方、炭素粉末を添加した場合は、炭素粉末が析出し、最表面は常に新しい炭素粉末となる。その結果、白金の析出が新たに析出した炭素粉末上でも起こり、白金粒子が高分散な構造になると考えられる [Fig. 8(b)].

電解液 50 ml の場合、炭素粉末量が 0.33 g で最も高い放電特性を示した。液中の炭素粉末が増加すると、カーボンペーパー上に析出する炭素粉末も増加し、表面積が大きく、白金粒子は高分散となり、特性は向上

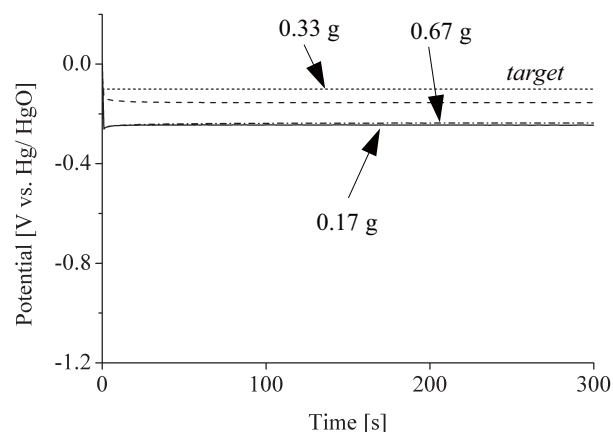


Fig. 7 Discharge performances at 1 mA/cm² of the carbon paper after the galvanostatic electrolysis of 300 mA in 0.5M HNO₃ added carbon powder of 0.17, 0.33, and 0.67 g at 50 °C for 8 h.

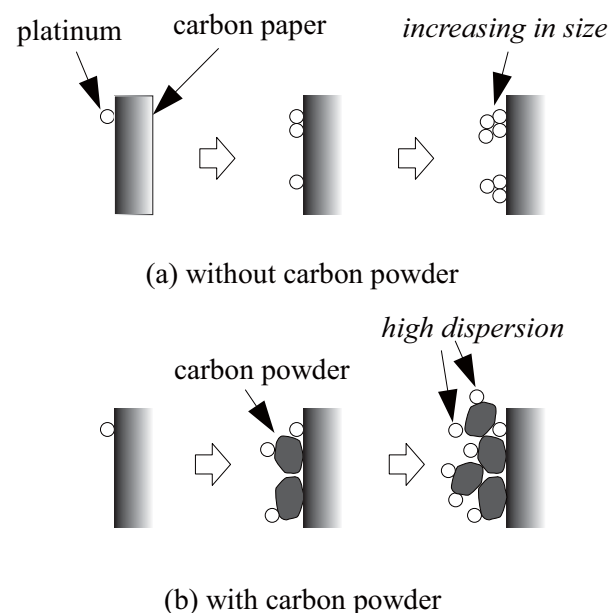


Fig. 8 Schematic diagrams of Pt deposition on the carbon paper during the galvanostatic electrolysis; (a) without carbon paper, (b) with carbon powder.

する。しかし、さらに炭素量が多くなると、析出した白金粒子が触媒層内部に隠れ、有効な白金量が減少し、十分な特性を発揮することができなくなると考えられる。

次に、触媒のサイクル特性を確認するために半セルを用いて、充放電を 1 mA/cm² で 10 サイクル繰り返し、その後の放電特性を調べた。Table 2 に、初期の放電特性と充放電を 10 サイクル繰り返した後の放電特性を示す。初期の特性が高いものは、10 サイクル後の特性も高く維持された。

放電特性およびサイクル特性は、白金触媒の分散度、つまり、炭素粉末と白金粒子の析出のバランスにより

Table 2 Discharge potentials before and after the 10 cycles charge-discharge

電流/ 炭素粉末	初期 (目標; -0.1 V)	10 サイクル後 (目標; -0.35 V)
300 mA/ 0 g	-0.690 V	-0.667 V
300 mA/ 0.17 g	-0.245 V	-0.701 V
300 mA/ 0.33 g	-0.155 V	-0.479 V
300 mA/ 0.67 g	-0.237 V	-0.645 V
600 mA/ 0.33 g	-0.121 V	-0.287 V

決まる。これまで得られた結果では、600 mA の条件で作製した試料が最も高い特性を示し (Fig. 9), さらに、10 サイクル後の特性において、目標値をクリアできることが分かった (Table 2).

3.3 全電池における充放電評価

Fig. 10 に、全電池を用いて充放電試験を行った結果を示す。充放電時いずれにおいても、平坦な電圧を示し、作製した正極が二次電池として機能している。全電池で評価する場合、正極のみでなく、セパレータや負極の特性も反映されるため、それぞれの部材の最適化が必要となる。引き続き、各部材の改良を進めて、製品としての評価を実施する。

4. まとめ

金属-空気二次電池用正極触媒の新たな作製法について検討した。産技研で開発した電解処理法を応用し、炭素粒子を添加した電解液を用いて、白金と炭素粒子を同時に析出させ、三次元的な構造を有する触媒層の形成させた。その結果、高活性かつサイクル特性に優れた正極触媒層の創製に成功した。

参考文献

- 1) V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin and W. Qu: J. Power Sources, **195** (2010) 1271.
- 2) M. A. Rahman, X. Wang and C. Wen: J. Electrochem. Soc.,

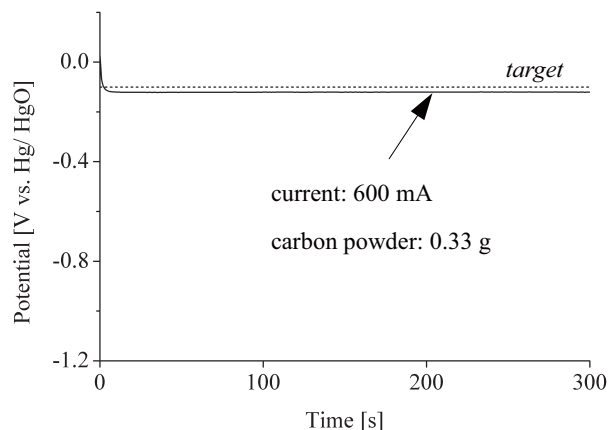


Fig. 9 Discharge performances at 1 mA/cm^2 of the carbon paper after the galvanostatic electrolysis of 600 mA in 0.5M HNO_3 added carbon powder of 0.33 g at 50°C for 8 h.

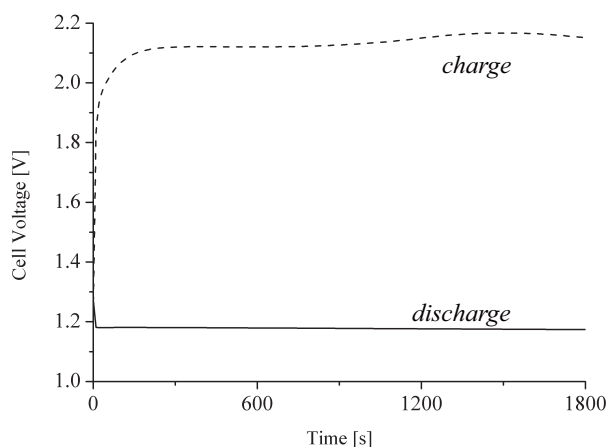


Fig. 10 Charge-discharge performance at 1 mA/cm^2 of the carbon paper after the galvanostatic electrolysis of 300 mA in 0.5M HNO_3 added carbon powder of 0.33 g at 50°C for 8 h.

160 (2013) A1759.

- 3) T. Nishimura, T. Nakade, T. Morikawa and H. Inoue: Electrochim. Acta, **129** (2014) 152.
- 4) 西村 崇, 中出卓男, 森河務, 井上博史: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.28 (2014) 55.
- 5) K. Ui and N. Koura: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **55** (2008) 35.
- 6) シャープ: 特開 2002-6394.