

令和元年6月23日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18985

研究課題名(和文)シート型全固体鉄/空気二次電池の界面機能設計と高容量化への挑戦

研究課題名(英文) Design of interface property in sheet-type all-solid-state iron-air batteries and challenge for their improved high capacity

研究代表者

松田 厚範 (MATSUDA, Atsunori)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70295723

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では廉価で豊富で環境負荷の極めて小さな「鉄」を負極に用いたシート型全固体鉄/空気二次電池の構築を目指した。ポリアクリル酸と $Fe^{3+}$ イオンの相互作用を利用してゲルを作製し、これを不活性雰囲気中で熱還元処理して得られる鉄@炭素コアシェル粒子を用いた場合には、 $10\text{mg cm}^{-2}$ の鉄担持がカーボンペーパー上に可能であり、充放電による剥離がほとんど起きないことを見出した。また、電解液中に $Na_2S$ を添加することで最大 $500\text{mAh g}^{-1}(Fe)$ の放電容量を達成した。ゾル-ゲル法 $KOH-ZrO_2$ 固体電解質と高分子バインダーを用いて全固体化に取り組み、大容量亜鉛/空気電池の検討も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属/空気電池は、正極活物質として空気中の酸素を用いるため体積当たり高いエネルギー密度が実現できることから革新的次世代蓄電池として期待されている。本研究では、廉価で環境調和性にも優れた鉄および亜鉛空気電池用鉄負極の界面制御手法を考案し、その電気化学的特性への影響を詳しく調べた。また、これらの金属複合負極を用いて界面特性の比較・評価を行った。さらにゾル-ゲル法で作製される $KOH-ZrO_2$ 固体電解質と高分子バインダーを用いて全固体化に取り組んだ。得られた知見は、全固体金属空気電池の界面設計に有用な指針を与えるものであり、その実用化に大きく貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：Iron is a low-cost, abundant, and environmentally safe metal. We are aiming at the fabrication of sheet-type all-solid-state iron/air batteries using iron as an anode active material. We have successfully prepared the iron core-carbon shell ( $Fe@C$ ) particles from gels consisting of polyacrylic acid (PAA) and  $FeCl_3$  based on their electrostatic interaction. By heat treating and reducing the resultant gels in the inert atmosphere,  $Fe@C$  particles were loaded on carbon paper or Ni foam about  $10\text{mg cm}^{-2}$ . It was found there are no peel-off and no detachment of  $Fe@C$  particles from the carbon paper or Ni foam even after the charge-discharge repeat tests. A noteworthy finding is that by adding  $Na_2S$  into the electrolyte the discharge capacity remarkably increased to  $500\text{mAh g}^{-1}(Fe)$ . All-solid-state Fe/air and Zn/air batteries were fabricated using sol-gel-derived  $KOH-ZrO_2$  solid electrolyte and polymer binder such as polyvinylidene fluoride and polyvinyl alcohol.

研究分野：材料工学

キーワード：金属空気電池 鉄負極 固体電解質 全固体電池 カーボンペーパー 高分子バインダー コアシェル粒子 亜鉛負極

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属/空気電池は、正極活物質として空気中の酸素を用いるため体積当たり高いエネルギー密度が実現できることから革新的次世代蓄電池として期待されている。なかでも、鉄/空気電池は、廉価で環境調和性にも優れ、充放電で dendrite が形成されず、電気化学的可逆性もあるため二次電池への応用が期待されているが、通常使用される電解質溶液を固体電解質に置き換えて電池の全固体化を図り、さらに高容量・高性能化を両立させることは、非常に難しい課題であった。

### 2. 研究の目的

本研究では高容量全固体鉄/空気二次電池の構築を目指した。空気極には、触媒を担持したカーボンペーパーを用い、電解質には、我々が開発したゾル-ゲル法で作製される KOH-ZrO<sub>2</sub> 固体電解質を用いる。さらに負極には酸化鉄を担持したカーボンと KOH-ZrO<sub>2</sub> 固体電解質からなる複合体を用いる。活物質/固体電解質/導電性材料の界面機能設計を行うことによって高性能化を図ると共に、高分子バインダーと複合化することで信頼性に優れたシート型全固体鉄/空気二次電池を構築し、これまで全固体型では実現されなかった室温作動・高容量化に挑戦した。また、その高性能化を目指して、全固体亜鉛/空気二次電池についても検討を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 導電性材料への金属化合物担持方法の検討と界面制御による負極複合体設計

負極複合体の作製には、静電吸着法、めっき法、熱還元処理について評価を行った。静電吸着法による鉄担持量は 2.0 mg cm<sup>-2</sup>、めっき法では 4.7 mg cm<sup>-2</sup> で、KOH 水溶液中における充放電によって鉄活物質が剥離し、容量低下が起きた。一方、新たに取組んだポリアクリル酸 PAA と Fe<sup>3+</sup> イオンの相互作用を利用してゲルを作製し、これを不活性雰囲気中で熱還元処理して得られる鉄@炭素コアシェル粒子を用いた場合には、10 mg cm<sup>-2</sup> の鉄担持がカーボンペーパーやニッケルフォーム上に可能であり、充放電による剥離がほとんど起きないことがわかった。

#### (2) 高分子バインダーを用いたシート型全固体金属/空気電池二次電池の構築

鉄@炭素コアシェルナノ粒子とポリフッ化ビニリデン(PVDF)をニッケルフォームに塗布し負極を作製し、電解液中に Na<sub>2</sub>S を添加し、充放電試験を行った。最大 500 mAh g<sup>-1</sup>(Fe) の放電容量を達成することができた。電解液に Na<sub>2</sub>S を添加することで充電中に FeS が形成され不動態化を抑制できたと考察した。

#### (3) 全固体型では実現が非常に難しかった大容量化への挑戦

亜鉛/空気電池は、放電電圧の電圧変動が小さく、得られる放電容量が大きいことが利点として挙げられる。めっき亜鉛を用いた亜鉛/空気電池(溶液系)の充放電試験において、約 819 mAh g<sup>-1</sup> (Zn) の放電容量が得られた。また、全固体系においては、水酸化物イオン伝導性を示す KOH-ZrO<sub>2</sub> 固体電解質に撥水性である PVDF を混合した KOH-ZrO<sub>2</sub>/PVDF 電解質よりも、吸水性であるポリビニルアルコール(PVA)を混合した KOH-ZrO<sub>2</sub>/PVA 電解質の方が全固体鉄/空気電池や亜鉛/空気電池の特性が向上することを明らかにした。

### 4. 研究成果

#### (1) 鉄@炭素コアシェル粒子の作製と鉄/空気電池への応用

優れた特性が確認できた鉄@炭素コアシェル粒子の作製方法と実験結果について詳しく述べる。まず pH を調整した PAA 溶液に FeCl<sub>3</sub> を PAA に対してモル比 5:1 の割合で混合しゾルを調製した。得られたコロイド粒子を遠心洗浄し、80 °C で乾燥後、窒素雰囲気下で 550 °C 2 時間、900 °C 3 時間熱処理を行うことで鉄@炭素コアシェル粒子を作製した。N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を溶媒とし、鉄@炭素コアシェル粒子、ケッチェンブラックおよび PVDF を重量比 8:1:1 で混合しスラリーを作製し、これをニッケルフォームに塗布し、12 時間真空乾燥させることで負極を作製した。3 電極法により負極の評価を行った。

負極の充放電試験の結果を図 1 に示す。放電電流密度は 1.0 mA cm<sup>-2</sup> とした。充放電試験の結果より、充放電によって容量が増大し、50 サイクル目にほぼ最大となる 250 mAh g<sup>-1</sup>(Fe) の放電容量を観測した。また 100 サイクル以上放電容量を維持する高いサイクル安定性を確認した。これは、鉄とカーボンを複合化したことによる導電性の確保およびシェル構造による高い機械的堅牢性によるものと考えられる。

また 100 サイクル以上放電容量を維持する高いサイクル安定性を確認した。これは、鉄とカーボンを複合化したことによる導電性の確保およびシェル構造による高い機械的堅牢性によるものと考えられる。

#### (2) 鉄@炭素コアシェル粒子を用いた鉄/空気電池への硫化物添加効果

電解液に添加剤として 0.01M の硫化ナトリウム(Na<sub>2</sub>S)を添加した 8M KOH 水溶液を用い

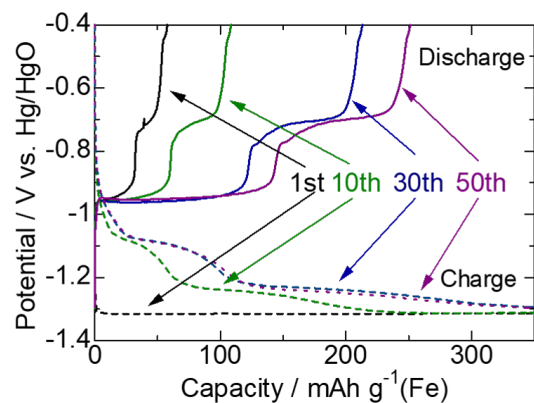


図 1 鉄@炭素コアシェル粒子を負極に用いた三電極セルによる充放電曲線 (参照電極: Hg/HgO 電極 対極: 白金棒 電解液: 8M KOH 水溶液)

た3電極法による負極の充放電試験のサイクル特性を図2に示す。Na<sub>2</sub>Sを添加することで、初期サイクルにおける放電容量が著しく向上し、また、放電容量の減少後に再びNa<sub>2</sub>Sを添加することで放電容量が回復することを確認した。このとき、放電容量は500 mAh g<sup>-1</sup>(Fe)と非常に高い値を示した。Na<sub>2</sub>Sを添加することで、硫化鉄が生成され、それにより不動態膜が抑制されるため、放電容量が向上したと考えられる。また、サイクル経過に伴い硫化物イオンが消費されるため、硫化ナトリウムを再度添加にすることによって容量が回復すると推察される。

### (3) 亜鉛/空気電池への応用に向けた亜鉛コンポジット負極の作製と特性評価

放電容量の増大を期待してめっき法による亜鉛コンポジット負極の作製を試みた。イオン交換水中にNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>およびZnSO<sub>4</sub>を添加・攪拌することによりめっき液を調製した。陽極に亜鉛板、陰極にカーボンペーパーを用いてめっき処理を行うことによりめっき亜鉛担持カーボンペーパーを作製した。その後、負極にめっき亜鉛担持カーボンペーパーを用いた溶液系および全固体系の亜鉛/空気電池をそれぞれ作製し、充放電試験を行った。

めっき亜鉛担持カーボンペーパーのSEM観察結果を図3に示す。めっきは、定電流20 mAを1時間印加して行った。亜鉛がカーボンペーパー上に緻密に析出している様子が観測された。また、このときの析出量は約20 mg cm<sup>-2</sup>であった。これまでの静電吸着複合法に比べて、担持量に関して大幅な増加が達成された。溶液系の亜鉛/空気電池の充放電試験結果より、亜鉛の酸化に起因する放電プラトーおよび理論放電容量と同等の初期放電容量約819 mAh g<sup>-1</sup>(Zn)が観測された。この結果より、亜鉛-カーボンペーパー間で良好な界面形成が行われているといえる。

親水性のPVAをバインダーとするKOH-ZrO<sub>2</sub>/PVA電解質を用いた全固体型亜鉛/空気電池は、撥水性のPVDFを用いたものよりも大幅な放電容量の増加が確認できた。これは、撥水性であるPVDFではなく、親水性のPVAを用いることにより、電極および電解質に水分が侵入しやすい構造になったため、効率的に水酸化物イオンが生成されたものと考えた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計7件)

Fabrication of an All-Solid-State Zn-Air Battery Using Electroplated Zn on Carbon Paper and KOH-ZrO<sub>2</sub> Solid Electrolyte

Wai Kian Tan, Yuya Wada, Kazushi Hayashi, Go Kawamura, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda

Applied Surface Science, 487, 343-348 (2019). 査読有

DOI.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.082

Facile Formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Particles Decorated Carbon Paper and Its Application for All-Solid-State Rechargeable Fe-Air Battery

Wai Kian Tan, Kenta Asami, Yasutaka Maeda, Kazushi Hayashi, Go Kawamura, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda

Applied Surface Science, 486, 257-264 (2019). 査読有

DOI.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.278

Structure, Elastic, Magnetic and Optical Properties Correlations of the Orthorhombic Perovskite Series La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0).

Reda E. El-Shater, Fatma E. Fakhry, and Atsunori Matsuda

Journal of Molecular Structure, 1185 [5] 229-239 (2019). 査読有

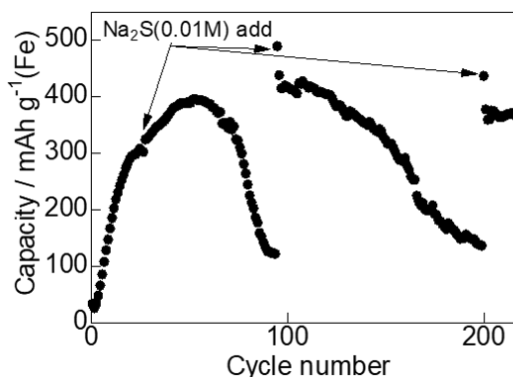


図2 鉄@炭素コアシェル粒子を負極に用いた三電極セルによる充放電繰り返し試験における放電容量の変化とNa<sub>2</sub>Sの添加効果

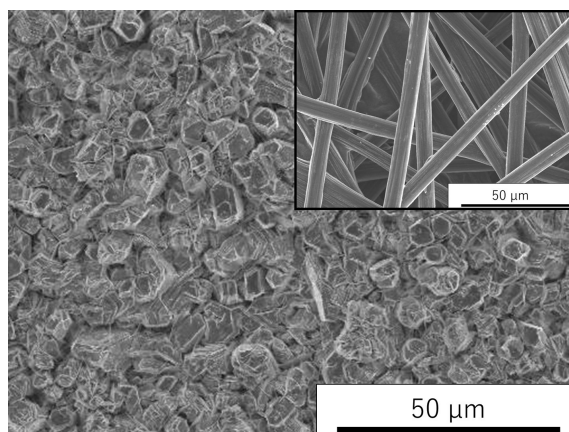


図3 めっき亜鉛担持カーボンペーパーのSEM観察結果(定電流20 mAを1時間印加) 挿入図はめっき前のカーボンペーパー

DOI.10.1016/j.molstruc.2019.02.035  
Structural Phase Transition of Spinel to Hematite of As-Prepared Fe<sup>2+</sup>-Cr Nano-Ferrites by Sintering Temperature  
Reda E. El-Shater, Go Kawamura, Fatma E. Fakhry, Talaat M. Meaz, Mohamed A. Amer, and Atsunori Matsuda  
Measurement, 132, 272-281 (2018). 査読有  
DOI.org/10.1016/j.measurement.2018.09.021  
Development of Iron-Based Rechargeable Batteries with Sintered Porous Iron Electrodes  
Kazushi Hayashi, Yasutaka Maeda, Tsubasa Suzuki, Hisatoshi Sakamoto, Toshihiro Kugimiya, Wai Kian Tan, Go Kawamura, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda  
ECS Transactions 75(18) 111-116 (2017). 査読有  
DOI.10.1149/07518.0111ecst  
Characterizations and Photoelectrochemical Properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> Nanotubes Formed by Anodic Oxidation Process  
Monna Rozana, Wai Kian Tan, Atsunori Matsuda, and Zainovia Lockman  
AIP Conference Proceedings 1865, 020007 (2017). 査読有  
DOI.10.1063/1.4993326  
Electrochemical Performance of Sintered Porous Negative Electrodes Fabricated with Atomized Powders for Iron-Based Alkaline Rechargeable Batteries  
Kazushi Hayashi, Yuya Wada, Yasutaka Maeda, Tsubasa Suzuki, Hisatoshi Sakamoto, Wai Kian Tan, Go Kawamura, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda  
Journal of the Electrochemical Society, 164 [9] A2049-A2055 (2017). 査読有  
DOI.10.1149/2.1311709jes

〔学会発表〕(計 16 件)

Ni(OH)<sub>2</sub>/Ni フォームを用いたニッケル/鉄電池の作製と評価  
林雅人・Tan Wai Kian・河村剛・武藤浩行・林和志・松田厚範  
電気化学会第 86 回大会、3N23、京都大学吉田キャンパス (2019.3.27-29) .  
Fe@C コアシェルナノ粒子を用いた鉄/空気電池の作製と硫化物添加効果  
浅見健太・Tan Wai Kian・河村剛・武藤浩行・林和志・松田厚範  
電気化学会第 86 回大会、3N22、京都大学吉田キャンパス (2019.3.27-29) .  
亜鉛/空気電池への応用に向けた亜鉛コンポジット負極の設計と特性評価  
和田優矢・Tan Wai Kian・林和志・河村剛・武藤浩行・松田厚範  
第 57 回セラミックス基礎討論会、1G17、講演要旨集 p.122、仙台国際センター  
(2018.1.16-17) .  
めっき亜鉛担持集電体を用いた亜鉛/空気電池の作製と特性評価  
和田優矢・林和志・Tan Wai Kian・河村剛・武藤浩行・松田厚範  
第 59 回電池討論会、No.3G04 大阪府立国際会議場 (2018.11.27 ~ 29).  
グラファイトシェル鉄ナノ粒子の作製と鉄/空気電池への応用  
浅見健太・Tan Wai Kian・河村剛・武藤浩行・林和志・松田厚範  
2018 年電気化学秋季大会予稿集、2E11、p.17、金沢大学角間キャンパス (2018.9.25-26).  
Facile formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> decorated carbon paper and its application for all solid state Fe-air battery  
Tan Wai Kian  
Advanced Energy Materials (AEM) 2018、p.2、University of Surrey, Guildford, United Kingdom, (2018.9.10-12).  
KOH-ZrO<sub>2</sub> 固体電解質担持亜鉛を負極に用いた亜鉛/空気電池の作製と特性評価  
和田優矢・Tan Wai Kian・河村剛・武藤浩行・松田厚範・坂本尚敏・林和志  
日本セラミックス協会 2018 年年会、講演予稿集、1P017、東北大川内北キャンパス  
(2018.3.15-17).  
KOH-ZrO<sub>2</sub> 固体電解質を用いた全固体型鉄/空気電池の二次電池化  
浅見健太・Tan Wai Kian・河村剛・武藤浩行・坂本尚敏・林和志・松田厚範  
電気化学会第 85 回大会、講演要旨集、PBT05、東京理科大学 (2018.3.9-11).  
KOH-ZrO<sub>2</sub>/PVDF 電解質シートを用いた全固体型金属/空気電池の作製と評価  
和田優矢・Tan Wai Kian・河村剛・武藤浩行・松田厚範・坂本尚敏・林和志  
2017 年電気化学秋季大会、講演要旨集、2J28、長崎大学文教キャンパス (2017.9.10-11).

〔図書〕(計 2 件)

Chapter 6 Anodic ZrO<sub>2</sub> Nanotubes for Heavy Metal Ions Removal, pp.143-184  
Nurulhuda Bashirrom, Monna Rozana, Nurul Izza Soaid, Khairunisak Abdul Razak, Andrey Berenov, Syahriza Ismail,  
Wai Kian Tan, Go Kawamura, Atsunori Matsuda, and Zainovia Lockman  
"1-Dimensional Metal Oxide Nanostructures, Growth, Properties, and Devices" Edited by

Zainovia Lockman,  
ADVANCES in MATERIALS Science and Engineering, CRC Press/Taylor and Francis  
Group, © 2019 by Taylor & Francis Group, LLC, International Standard Book Number-13:  
978-1-1385-7752-7 (Hardback)

イオン伝導性複合体

松田厚範

「ゾル-ゲルテクノロジーの最新動向」, シーエムシー、著者 53 名、総ページ数 416  
頁 (担当: 第 35 章、pp.346-358) (2017). ISBN : 978-4-7813-1258-3

〔その他〕

ホームページ等

豊橋技術科学大学 電気電子情報工学系 松田・武藤・河村研究室:

<http://ion.ee.tut.ac.jp/>

豊橋技術科学大学 教員紹介 松田厚範

<http://www.tut.ac.jp/university/faculty/ee/214.html>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名: 武藤 浩行

ローマ字氏名: MUTO, hiroyuki

所属研究機関名: 豊橋技術科学大学

部局名: 大学院工学研究科

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 20293756

研究分担者氏名: 河村 剛

ローマ字氏名: KAWAMURA, go

所属研究機関名: 豊橋技術科学大学

部局名: 大学院工学研究科

職名: 助教

研究者番号 (8 桁): 10548192

研究分担者氏名: タン ワイキアン

ローマ字氏名: TAN, wai kian

所属研究機関名: 豊橋技術科学大学

部局名: 総合教育院

職名: 助教

研究者番号 (8 桁): 10747695

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。