

機関番号：15101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655141

研究課題名(和文) オガクズから高温炭化したナノ炭素材料を正極とする1次-2次空気電池の開拓

研究課題名(英文) Development of Primary-Secondary Air-Battery using Activated-Carbon made from Saw-dust under high temperature

研究代表者

安東 孝止 (ANDO, Koshi)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60263480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円、(間接経費) 540,000円

研究成果の概要(和文)：特殊な活性炭を正極に使用した亜鉛-空気電池の二次電池化を試みた。この活性炭は充電により電極に凝縮するイオン吸着する能力が高い。これにより高い能力の二次電池を低コストに実現できる。我々の新しい二次電池の基本性能は、充電後の開放電圧が1.5～1.8V、100mAの連続放電条件のエネルギー密度は15～20Ah/kgであった。エネルギー密度は鉛蓄電池と同等であり、さらにスーパーキャパシタ(電気二重層コンデンサ)の2～3倍の優れた値である。また、この二次電池の充放電効率も80～83%の高い水準に向上させた。

研究成果の概要(英文)：We have studied secondary air-battery consists of Zn (negative electrode) and activated charcoal (positive electrode). Characteristic point of the present battery is to adopt unique activated charcoal made from saw-dust fabricated under high-pressure and high temperature, which can play a role as adsorption electrode of oxygen ion (OH⁻), by which we can realize rechargeable carbon air-battery. Basic property of the new battery is following: typical cell-voltage after charging (Voc) ranges from 1.5V to 1.8V with high capacity / kg of 15-20 Ah/kg. This value is equally comparable with practical Pb-battery. A charge-discharge efficiency of the carbon air-battery reveals excellent value exceeding 80%, and this battery has high potential as practical new carbon air-batter in future.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高機能触媒

キーワード：空気電池 炭素バッテリー 空気1次電池 空気2次電池 炭素極2次電池

1. 研究開始当初の背景

(1) 炭素ナノ素材としての研究

カーボン・ナノチューブやC⁶⁰等の発見から新規な炭素素材(構造材料・超微粒素材)の開拓が世界的規模で展開されている。特にナノ粒子やナノスケールのベンゼン還は、新機能素材として、半導体性機能・ナノ微粒子センサー、電子機能デバイス、など種々の応用が期待されている。本研究のベースとなる超・微粒炭素素材(白炭)は、バルク内にμm~nmスケールの超微細孔からなる内部表面積(~900 m²/1cm³)を有する炭素素材で、半導体類似の電気伝導性(伝導率の負の温度係数)を示すことを特徴としている。この新炭素素材の最大の利点は酸素(気体)の電界液へのOH⁻イオン解離能力(室温)と再吸着機能であり、その反応触媒能の一次・二次電池への応用は炭素の新たな領域を開拓する。

(2) 低コスト大容量二次電池の研究

本研究に用いる炭素素材は、天然植物由来材料自らの燃焼熱によって炭化して得られる。そのため、炭化過程では外部からのエネルギーを必要としない。この炭素素材に酸素分子を解離させる触媒作用とイオンの吸着作用を有することに着目して、一次及び二次電池への応用に取り組んできた。現在、実用的に使用されている一般的な電池よりも、大容量な電池を低価格で製造できる可能性があり、資源、コスト面から炭素二次電池の実現は大きなインパクトを与える。

2. 研究の目的

本研究は、高温炭化条件で製造した超微粒からなる炭素素材を一次および二次空気電池の正極へ適用し、低コスト・大規模の空気電池モジュールを開拓することにある。本研究のキーとなる白炭は、酸素気体(分子)のOH⁻イオンへの解離触媒機能(室温)を発現する。この素材は炭素の超微粒構造(グラファイト粒: μm~数10 nm粒)と炭化過程での活性窒素の添加により、酸素気体を解離する触媒機能を発現するものと考えており、これを正極材料に用いた空気電池の放電実験では、白金などの触媒を添加することなく、50-80mA(0.6V 動作/白炭正極 20g)を長期間維持した。これらことから、空気一次電池への応用と、電力エネルギーの安全で低コストな貯蔵が可能な二次電池の開発を目標にしてこの炭素素材の応用研究を進めた。

3. 研究の方法

初年度は、過去に蓄積した基礎データ(素材のX線回折測定, 不純物分析, 空気電池としての基礎特性等)および炭素素材の加工技

術(nm粒粉末化、粉末からのセラミック板加工技術など)をもとに、空気電池の正極としての能力を向上するための取り組みと、一次電池としての能力を検証する研究を行った。また、本研究で展開する新しい空気電池は、二次電池としての可能性も有しているが、今までの研究では、二次電池としてのサイクル寿命は10回程度、充放電効率は60%程度と能力が低く、大幅な改善をする必要があった。これには、電界液の溶質やpH値の最適化を行いつつ充電特性の改良を進めた。また、従来の3電極配置をシンプルな2電極(正極、負極のみ)での二次電池化を目指した。なお、初年度には一時電池と二次電池の双方の開発を平行して進めていたが、一次電池としての能力と用途には限界があると判断し、二年目は社会的ニーズのより高い二次電池の開発に研究を集中した。

4. 研究成果

空気電池能力を高めるために、基本となる新炭素素材(白炭)についての評価を行い、空気電池性能の改善に取り組んだ。

(1) 水素処理と透過型電子顕微鏡(TEM)による白炭炭素格子の直接観察

白炭中の炭素構造に違いが出ているか確認するために、水素処理後の白炭をTEMによって観察し、未処理の白炭と比較した。結果を図1に示す。

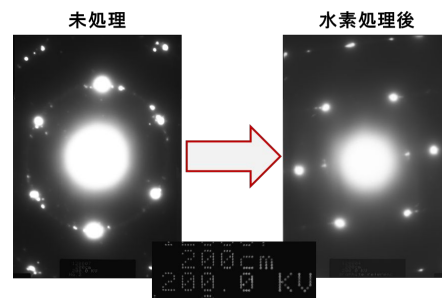


図1 TEM観察における白炭の基本構造

白炭の基本分子構造は炭素の六角形の結合分子(ベンゼン還)である。水素処理を行ったものはこのベンゼン還がはっきりと観察できることが分かる。これは水素処理による還元作用により不純物を除去したためと考える。このように水素処理によって不純物を還元除去し、炭素ベンゼン還構造はより高純度化していることが分かった。

(2) 亜鉛空気一次電池性能の比較

亜鉛空気電池は一次電池の性質を持っている。亜鉛空気電池が一次電池として動作するとき、白炭は外部から酸素(分子)を取り

込み電解液へ OH^- イオンとして解離し、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を形成する。この反応はそして亜鉛が枯渇するまで継続する。金属のイオン化速度は十分早いため、一次電池動作は白炭の酸素取り込みと解離する速度が重要となる。この反応は白炭の炭素欠陥で行われていると思われ、水素処理によって電池性能が飛躍的に改良された。白炭を水素還元処理したものと未処理なものを電池化し性能を比較した。その結果を図2に示す。

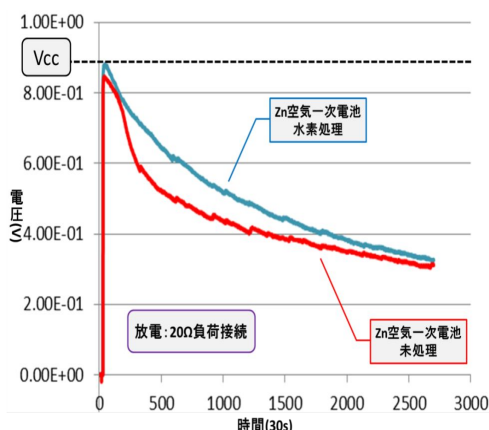


図2 水素処理によるZn空気一次電池性能

(3) 空気二次電池充放電特性の比較

次に亜鉛空気二次電池の充放電特性を示す。未処理の空気電池Aと水素処理を施した空気電池Bを定電流で充電し、20Ω負荷を接続し、放電を行った結果を図3に比較した。

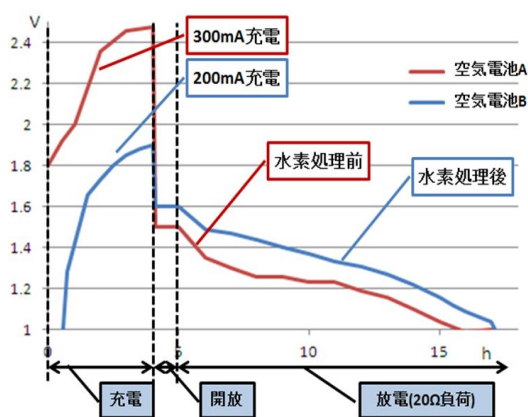


図3 水素処理による亜鉛空気二次電池特性

図3より充電・放電ともに水素処理を行った空気2次電池Bの特性が大きく改善されているのがわかる。充電・放電特性の比較を以下に示す。

【電池A (未処理)】

充電電流量

$$300\text{mA} \times 4\text{h} = 1200\text{mAh}$$

放電電流量

$$60\text{mA} \times 12\text{h} = 720\text{mAh}$$

充放電効率

$$720\text{mAh} / 1,200\text{mAh} = 0.6$$

(充電電流の60%)

【電池B (水素処理)】

充電電流量

$$200\text{mA} \times 4\text{h} = 800\text{mAh}$$

放電電流量

$$60\text{mA} \times 12\text{h} = 720\text{mAh}$$

充放電効率

$$720\text{mAh} / 800\text{mAh} = 0.9$$

(充電電流の90%)

(4) 二次電池の充放電サイクル実験

二次電池は充電と放電を繰り返して使用するが、その繰り返し回数には限界がある。これをサイクル寿命と呼んでおり、一定の充電-放電条件の下で、本来の蓄電容量に対して60%に低下するまでの繰り返し回数である。

亜鉛空気二次電池は主に亜鉛電極の劣化が原因であり、特に充電時に亜鉛がデンドライトと呼ばれる針状結晶に成長し、電池内部で正負極を短絡させることなどにより電池動作が停止してしまう問題がある。

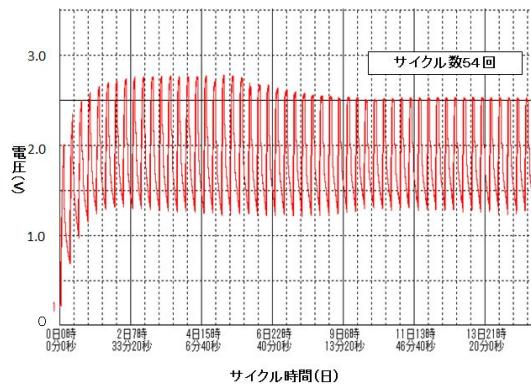


図4 亜鉛空気二次電池のサイクル試験

充放電次の電圧変化を図5に示す。亜鉛空気二次電池は初めの数回は動作が安定しておらず、4~5サイクル付近になると安定した充放電を行うことが分かった。これは初期には、白炭内のイオン濃度とその吸着が不十分で、回数を重ねるうちに一定の値に落ち着くためと思われる。ただし、このグラフには示されていないが百回程度の充放電サイクルで二次電池の能力が急激に低下する。これは負極亜鉛が錯体化合物やデンドライト化することが要因である。現在その対策について継続して研究中である。

(5) 電解液の適正化

今まで電解液は、市販の空気電池と同様な成分のもの（ NH_4Cl 系）を使用していたが、その電解液が白炭電池に適正であるとはかぎらない。適正な電解液を見いだすことは、本炭素二次電池の性能を向上させる大きな要素となる。白炭-亜鉛空気二次電池は陽極となる白炭内に陰イオンを蓄える（吸着する）ことで充電状態となる。この充電状態を安定に保つために白炭内に蓄えた陰イオン濃度の減少（自然放電）を防ぐ必要がある。この自然放電を抑えるためには、電解液中の陰イオン濃度を高めることで対処した。pH6~12の範囲で電解液の比率を変えた電池をそれぞれ充電し、開放電圧（ V_{oc} ）の大きさとその安定性を測定した結果を図6に示す。実験の結果、アルカリ性が強くなると開放電圧の保持率が低下し、中性の と中性近傍が開放電圧 V_{oc} の保持が優れていた。50時間経過後も 1.5V を保持することから、自然放電が抑制されていることが分かった。

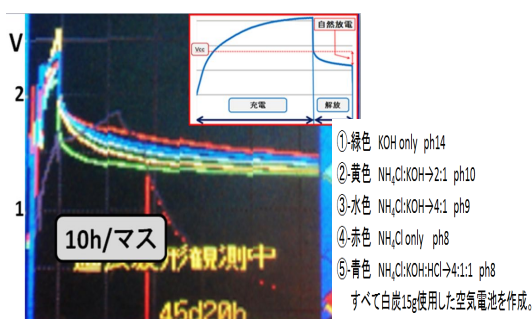


図5 電解液適正化（白炭-亜鉛空気電池）

(5) 成果のまとめ

ユニークな活性炭素素材を正極（酸素極）に使用した亜鉛-空気電池の二次電池化を試みた。この研究の最大の特徴は、空気電池の酸素極（正極）を構成する炭素素材に木材粉等を原料に製造された特殊な白炭にある。この白炭は、貴金属触媒なしに、酸素（気体）から酸素イオン（水との反応により OH^- イオンとなる）へ解離する機能と、それらのイオンを高濃度に貯蔵（充電）-放出（放電）する特異な機能を発現する。研究当初は、この2つの特徴のうち、空気中の酸素分子を酸素イオンに解離する能力を活用する空気二次電池の実現を目指していた。しかし、二次電池の実験を進める中で、充電過程で正負の電極に吸着・貯蔵される能力が極めて高く、この特徴を活かすことでより高い能力の二次電池を低コストで実現できることに注目した。この新しいタイプの二次電池によって得られた電池としての基本特性は、充電後の開放電圧が 1.5~1.8V、100mA の連続放電条件でのエネルギー密度は 15~20Ah/kg まで向上

した。この値は鉛蓄電池と同等の値であり、さらにスーパーキャパシタ（電気二重層コンデンサ）の2~3倍の優れた値である。この二次電池の充電・放電効率を 80~83%まで向上させることができた。二年間の研究期間では、当初目標としていた大型の実用二次電池の実現と実証試験は十分には出来なかった。しかし、この電池は他の二次電池と比較しても高いポテンシャルを持つ要素が多く、太陽電池などの電力貯蔵用二次電池としての利用はその能力を最大に活かせる応用だと考えている。本研究成果を活かし、今後も実用化に向けた取り組みを続ける予定である。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安東 孝止 (ANDO, Koshi)
鳥取大学・工学研究科・教授
研究者番号：60263480

(2) 研究分担者

阿部 友紀 (ABE, Tomoki)
鳥取大学・工学研究科・准教授
研究者番号：20294340

(3)連携研究者

()

研究者番号：