

導電性バナジン酸塩ガラスによる金属— 空気電池用空気極材料の開発、 および熱処理による構造緩和と空気極特性の最適化

近畿大学 産業理工学部生物環境化学科 岡 伸人

Development of Air-Electrode Materials using Conductive Vanadate Glass for the Metal-Air Battery, and Optimization of Structural Relaxation and Air-Electrode Performance by Heat Treatment

Nobuto Oka

Faculty of Humanity-Oriented Science and Engineering, Kindai University

金属—空気二次電池では、放電・充電時に酸素の還元・発生を効率的に行うため、二元機能性空気極触媒が必要とされる。我々は V_2O_5 を主成分とするバナジン酸塩ガラス、およびそれに NiO を添加したガラスを用いた空気極触媒を開発した。これらのガラス触媒は、適切な熱処理を施すことで、従来の $LaNiO_3$ などのペロブスカイト酸化物触媒に匹敵する優れた空気極触媒性能を達成した。

Bifunctional air-electrode catalyst is expected for the metal-air rechargeable battery, which is involved with effective oxygen reduction/evolution at the discharge/charge process. We have developed air-electrode catalysts using vanadate glass and NiO-doped vanadate glass. With appropriate annealing process, these glass catalysts show an excellent bifunctional oxygen reduction/evolution activity, comparable to the conventional perovskite oxide catalysts such as $LaNiO_3$.

1. はじめに

本研究ではバナジン酸塩ガラスの特性を活かして、熱処理により構造の歪みを適切に制御し、空気極としての触媒性能を向上させることを目的とした。

金属—空気電池は大気中の酸素を正極活物質として用いるため、非常に高いエネルギー密度を有する。現在の主流である鉛蓄電池や Ni-Cd 電池の数十倍、Li イオン電池の数倍に達する。この電池では負極として亜鉛などの金属が使用される。但し金属—空気電池を充放電可能な二次電池として使用するためには、空気極上で酸素還元・酸素発生を促進するための二元機能空気極“触媒”が必要となる (Fig. 1)。これまで金属—空気二次電池では、La などの希土類元素を含むペロブスカイト型酸化物などが優れた空気極触媒として報告されてきた。空気極の触媒性能(酸素還元・酸素発生)は、触媒材料の構造に起因する「酸素の吸着点間隔」や材料中の「酸素欠陥」などの「局所構造」が強く影響する。

我々は、希土類元素を使用せず、特定の結晶構造に限定されないで、低原価かつ量産性に適した新規ガラス触媒材料として V_2O_5 を主成分とする導電性バナジン酸塩ガラス

($20\text{BaO} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$)^[1,2] に注目し、新しい二元機能ガラス触媒を開発した。この材料はガラス転移温度または結晶化ピーク温度以上の熱処理により、ガラス骨格の構造的な歪みを任意に制御できることが報告されている。つまり適切な熱処理により、空気極触媒に適した材料構造(酸素欠陥構造、酸素の吸着点間隔)を形成することができると考えられる。さらに触媒性能を向上させるために3dブロック元素(NiO)を添加したバナジン酸塩ガラスを合成し、ガラスの特徴を活かして金属-空気電池の触媒性能を最大化するガラスの局所構造を適切な熱処理を施すことで実現する。

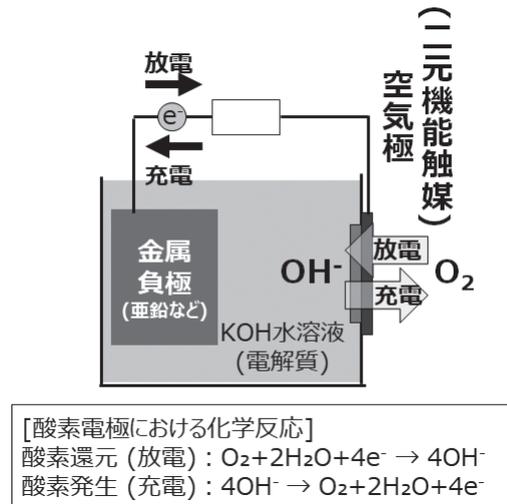


Fig. 1. 金属-空気電池の構成

2. 実験方法

空気極ガラス触媒の合成法、および空気極の性能評価法についての手順を示す。

2.1 空気極ガラス触媒の合成

導電性バナジン酸塩ガラス $20\text{BaO} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ 、および Fe_2O_3 の一部を NiO に一部を置換したガラス触媒を合成した。原料となる BaCO_3 、 Fe_2O_3 、NiO、 V_2O_5 を秤取り混合し、 Al_2O_3 磁製るつぼに入れて 1100°C で 2 時間熔融した。その後、金型に熔融物を流し込み冷却した。さらに得られたガラス材料の空気極性能を最適化するために 45°C で 30-300 分の熱処理を実施した。

2.2 空気極の性能評価

合成したガラス試料を粉碎し、7.5mass%の PTFE と混合して膜状の試料を得た。その後、Ni メッシュ上にガス拡散層と共にホットプレスして空気極を作製した。電解液に 8mol/L KOH、対極に Pt メッシュ、参照電極に Hg/HgO 電極を用いて電気化学セルを組み、空気極の酸素還元・酸素発生性能を評価した。

3. 結果と考察

導電性バナジン酸塩ガラス $20\text{BaO} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ ガラス、および Fe_2O_3 の一部を NiO に置換した $20\text{BaO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{NiO} \cdot 70\text{V}_2\text{O}_5$ ガラスを用いた空気極について、酸素還元(放電)・酸素発生(充電)性能を Fig. 2・3 に示す。横軸は電流密度、縦軸は電位を示す。縦軸の電位の絶対値が小さいほど、優れた性能を意味する。得られたガラス材料はいずれも、酸素還元・酸素発生を促進するための二元機能空気極としての機能を有することがわかった。また熱処理時間により酸素還元・酸素発生触媒性能が大きく異なる。Fig. 2・3 より、これらの2つのガラス触媒については熱処理時間 30 分で最も良い性能を示した。この変化は電気伝導性(Fig. 4)との相関は見られず、熱処理により触媒性能に適した構造(酸素の吸着点間隔などの局所構造)を得たと考えられる。また Fe_2O_3 の一部を NiO に置

換することで触媒性能を向上させることに成功した。なお今回合成したガラス触媒材料は、これまで報告されてきた結晶構造を有する酸化物触媒材料(LaNiO₃ など^[3])に匹敵する優れた性能を示した。

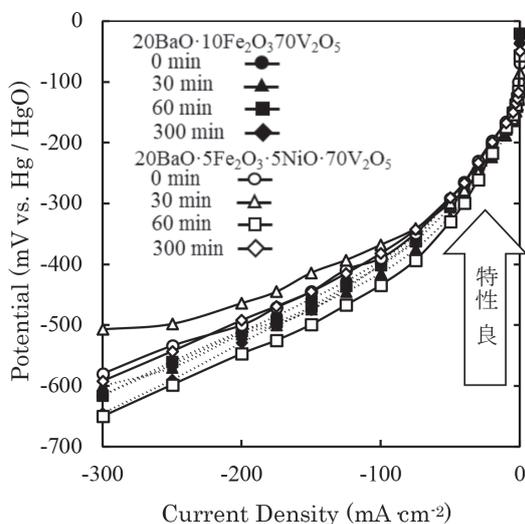


Fig. 2. 空気極触媒の酸素還元性能
グラフ中に示す時間は、450℃での熱処理時間を示す。

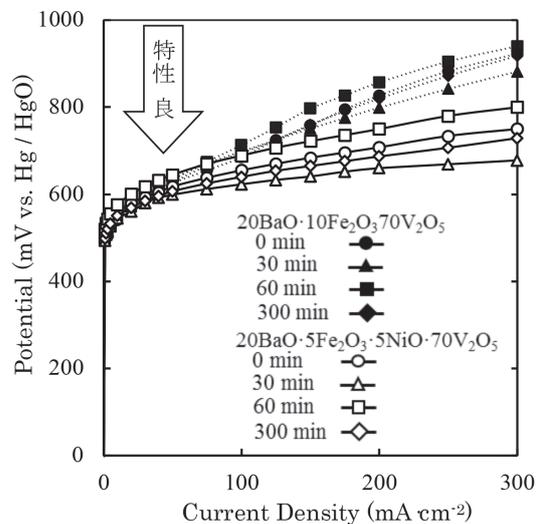


Fig. 3. 空気極触媒の酸素発生性能
グラフ中に示す時間は、450℃での熱処理時間を示す。

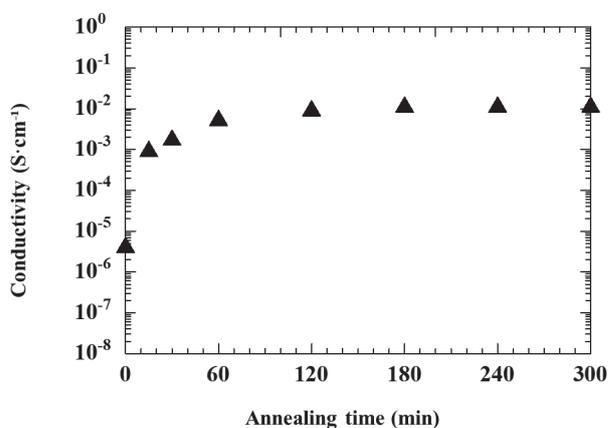


Fig. 4. 20BaO·10Fe₂O₃·70V₂O₅ ガラスの電気伝導度

4. 結論

これまで結晶性の材料により開発されてきた空気極触媒を、ガラスの特徴を活かして、適切な熱処理を施した導電性バナジウム酸塩ガラスにより実現した。これはガラスの特徴を利用した新しいデバイス展開の礎となると考えている。

5. 謝辞

本研究は公益財団法人 日本板硝子材料工学助成会の 2019 年度研究助成を受けて実施した。同助成会に心より感謝する。

6. 参考文献

- [1] T. Nishida, S. Kubuki, and N. Oka, *J Mater Sci: Mater Electron* 32, 23655–23689 (2021).
- [2] Y. Fujita, H. Miyamoto, S. Kubuki, S. Masuda, T. Nishida, N. Oka, *Phys. Status Solidi A*, 216, 1800157-1-5 (2019).
- [3] M. Yuasa, M. Nishida, T. Kida, N. Yamazoe, K. Shimano, *J. Electrochem. Soc.* 158, A605-A610 (2011).