

# 金属空気電池の実現に向けた固体電解質の開発

豊田丈紫\* 嶋田一裕\*\* 宗本隆志\*

金属空気電池の全固体電池化の実現を目的とし、鉄イオン伝導性を示す固体電解質の開発を行った。20BaO・(10+x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・(70-x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を基本組成としたバナジウム酸塩ガラス試料を合成した。交流インピーダンスの測定結果から、導電率はFeのイオン伝導に由来し、室温にて10<sup>-2</sup> S/cmオーダーの高い導電性を示すことが明らかとなった。次に、合成したガラス試料の粉末と高分子ヒドロゲルとを混合した固体電解質シートを作製した。この際、ベイズ推定を用いた機械学習にて構成するガラス試料、ポリアクリル酸、KOH水溶液の混合比、およびKOH濃度のパラメータの最適化を実施した。その結果、最適化後の界面抵抗は0.5 kΩcm<sup>2</sup>と4桁の低減化が図られた。固体電解質シートによる鉄空気電池を作製して電池性能評価を実施した結果、初期放電容量は50 mAh/gであった。また、放電後に充電を試みたところ、二次電池として機能することを確認した。

キーワード：固体電解質，金属空気電池，二次電池，ベイズ最適化

## Development of Solid Electrolytes for the Realization of Metal-Air Rechargeable Batteries

Takeshi TOYODA, Kazuhiro SHIMADA and Takashi MUNEMOTO

Aiming for the realization of an all-solid-state metal-air battery, we have developed a solid electrolyte that exhibits iron ion conductivity. Vanadate glass samples with basic composition of 20BaO・(10+x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・(70-x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were synthesized. Using AC impedance measurement results, it was clarified that the electrical conductivity is derived from the ionic conduction of Fe and exhibits a high electrical conductivity of the order of 10<sup>-2</sup> S/cm at room temperature. Next, a solid electrolyte sheet was prepared by mixing the powder of the synthesized glass sample and the polymer hydrogel. At this time, the parameters for the glass sample, polyacrylic acid, mixing ratio of KOH aqueous solution, and KOH concentration were optimized by machine learning using Bayesian estimation. As a result, the interfacial resistance after optimization was reduced by four orders of magnitude to 0.5 kΩcm<sup>2</sup>. The initial discharge capacity was 50 mAh/g as a result of fabricating an iron-air battery with a solid electrolyte sheet and evaluating the battery performance. In addition, when charging was attempted after discharging, it was confirmed that the battery functioned as a secondary battery.

Keywords : solid electrolyte, metal-air battery, secondary battery, Bayesian optimization

### 1. 緒言

近年、従来の蓄電池よりも数倍もの高容量化が期待される金属空気電池が注目を集めている<sup>1)</sup>。図1に既存のリチウムイオン電池と金属空気電池の構造を示す。リチウムイオン電池は、陽極と陰極の間でリチウムイオンが移動することで電気エネルギーを生成する化学反応に基づいている。一方、金属空気電池は、金属の酸化・還元によって充放電を行う蓄電デバイスであり、正極の反応材料(活物質)として空気中の酸素(O<sub>2</sub>)を用い、負極には各種金属を用いる。このように、空気中

のO<sub>2</sub>を利用するため理論的には正極活物質の重量をほぼゼロにでき、電池の構成材料の削減と小型化が可能

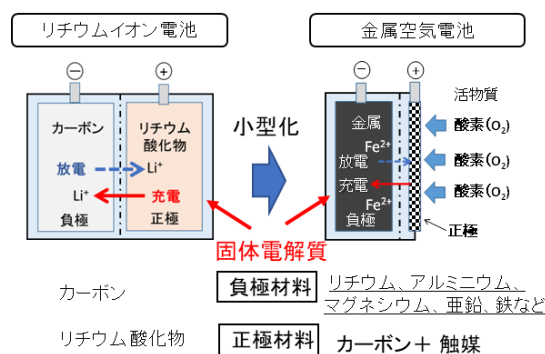


図1 金属空気電池の概要

\*化学食品部 \*\*石川県商工労働部

になる。このような利点から、補聴器用のボタン型電池などの使い捨ての一次電池では金属空気電池が市販されているが、繰り返し利用可能な二次電池では実用化には至っていない。また、充電時に電解液を分解して水素を発生することによるエネルギー効率の低下、電解液の蒸発による劣化といった課題がある<sup>2)</sup>。

鉄空気電池はリチウムイオン電池の理論エネルギー密度662 Wh/kgに比べて2倍以上の1584 Wh/kgであるが、注目が集まるリチウム(11140 Wh/kg)やマグネシウム(6462 Wh/kg)の空気電池に劣るため幅広い検討は行われてこなかった<sup>3)-6)</sup>。一方で、鉄空気電池は取り扱いが安全であり、資源的に豊富であることから安価で持続可能な二次電池が実現できる<sup>7)</sup>。本研究では、金属空気電池の課題である電解液の固体電解質化と環境調和型材料の鉄を利用した経済的な次世代二次電池の実現を目指し、鉄空気電池へ利用可能な固体電解質の開発を実施した。

## 2. 実 験

### 2. 1 固体電解質の合成と評価

本研究では遷移金属酸化物を主成分とするバナジン酸塩の非晶質ガラス材料に注目した<sup>7),8)</sup>。本材料は、ガラス転移点( $T_g$ )が265~290 °Cで結晶化温度( $T_c$ )が331~371 °Cの鉄を含むバナジン酸塩の非晶質ガラスであり、 $T_g$ 以上の温度で熱処理を加えることで高い電子伝導を発現する<sup>8),9)</sup>。一方、 $T_g$ 以下の温度域では電子伝導は凍結される。また、本材料は水溶液中に浸漬すると、構成元素のうち鉄を選択的に溶出することから、固体中における鉄イオンの結合性が弱くイオン電導性が高いことが示唆されている<sup>10)</sup>。そこで、鉄を含むバナジン酸塩ガラスを合成し、イオン電導性の評価を行うこ

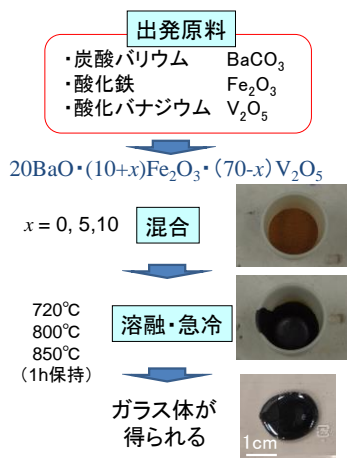


図2 固体電解質の合成手順

ととした。

試料の合成手順を図2に示す。出発原料は、酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、炭酸バリウム(BaCO<sub>3</sub>)、および酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とした。次に出発原料を所定の混合比となるように秤量・混合し、アルミナルツボに入れて720 °C~850 °Cの範囲で1時間保持することで溶融した。このときの混合比は、非晶質状態でのFeの固溶上限値やイオン電導性を検証するため、20BaO · (10+x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (70-x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を基本組成としてx=0~20の範囲で試料を合成した。溶融後の試料はグラファイトルツボ中に流し込み急冷することでガラス化処理を行った。得られた試料は乳鉢などを使い粉碎して各種評価用の試料とした。

結晶構造評価にはX線回折装置(D8 ADVANCE・ブルカーAXS)を用い、ガラス試料の非晶質構造の検証を行った。また、 $T_g$ と $T_c$ は示差熱分析装置(DIL402・ネッチ・ジャパン(株))を用いて評価した。イオン導電性は、JIS R 1661:2004「ファインセラミックスイオン伝導体の導電率測定方法」に従い、ガラス粉末を4×3×40 mmにプレス成型して銀ペーストにて電極を形成することで評価試料とした。交流4端子法測定にはインピーダンスメータ(4294A・アジレントテクノロジー(株))を用いた。

### 2. 2 固体電解質のシート化

全固体電池の開発において、固体電解質と電極が形成する界面抵抗(固体電解質/電極)の低減化は極めて重要であり、低い界面抵抗を設計する技術の確立が重要な課題となっている<sup>11)</sup>。また、溶融急冷法にて作製したガラス粉末単体ではシート化が困難である。そこで、Feを含むバナジン酸塩ガラスの粉末と高分子ヒドロゲルとを混合した固体電解質シートの作製を試みた。本研究で利用する高分子ヒドロゲルは、高吸水性高分子である架橋型ポリアクリル酸とKOH水溶液で構成され、電解質/電極界面での電荷移動反応が円滑に進むことが報告されている<sup>12),13)</sup>。固体電解質のシート化には以下の手順にて行った。まず、4~10 Mの濃度の水酸化カリウム(KOH)水溶液10 ml中にポリアクリル酸1 gの投入量となるようにして高分子ヒドロゲルを作製した。得られた高分子ヒドロゲルを密閉容器内にて72時間保持した。次に、この高分子ヒドロゲルへ20BaO · (10+x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · (70-x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (x=5)で850 °C処理したガラス電解質の粉末を適量投入し、自転公転ミキサー(AR-250・シンキー(株))にて混合・脱泡処理を行った。シ

ート成形の厚さ調整は得られた混合体をテフロンシート上に塗布してロールプレス機を用いて行い、大気中にて24時間保持することで乾燥処理を行った。

### 2. 3 鉄空気電池の作製と電池性能評価

充放電評価用の電池の電極構成は、負極に鉄メッシュを用い、正極(空気極)には1.0 mg/cm<sup>2</sup>の白金担持の撥水性カーボンペーパー(GP-H-060・(株)ケミックス)を用いた。それぞれの電極および固体電解質シートを電極打ち抜き機(HS0S-01・宝泉(株))にて所定の径に切出し、CR2032型の全固体電池を作製した。電池性能評価には、直流電圧・電流源/モニター(6242・(株)エーディーシー)を用いた。充放電試験は、充電電流密度10m A/cm<sup>2</sup>、放電電流密度0.2 mA/cm<sup>2</sup>の条件かつ大気中にて測定を行った。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 固体電解質の合成と評価

図3に720 °C処理と850 °C処理で合成した合成試料のX線回折パターンを示す。720 °C処理の場合、x=0の試料ではピークは観察されず非晶質状態だが、x=5以上ではいずれも回折ピークが検出された。回折ピークの同定を行ったところ、x=5,10ではFeVO<sub>4</sub>が、x=20ではFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が検出された。FeVO<sub>4</sub>は熔融の過程で生成されたものであり、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は出発原料の未溶融物が原因と考えられる。Feのイオン伝導性を考慮した場合、試料中のFeは非晶質中に存在することで隣接原子との結合性が弱まりイオン伝導性に寄与すると考えられる。800 °Cと850 °C処理のx=5,10では、720 °C処理では存在したFeVO<sub>4</sub>のピークが消滅し、非晶質で均質なガラスが得られた。また、x=15の試料はいずれもFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がわずかながら残存することが確認できた。これらの結果より、Feの固溶の上限値はx=15であることが示唆される。

図4に示差熱分析(DTA)の結果を示す。x=5~15のいずれも約270 °C付近から500 °Cにかけて相変化に伴う発熱や吸熱のピークが観察された。x=5ではT<sub>g</sub>=272 °Cであり、x=10, 15ではそれぞれT<sub>g</sub>=296 °C, 297 °Cと上昇した。電子伝導性が発現するT<sub>c</sub>はx=5の330 °Cに対して、x=10, 15ではそれぞれT<sub>c</sub>=405 °C, 404 °Cと上昇幅が広がった。なお、720 °C, 850 °C処理の合成試料の熱分析測定からも明瞭なT<sub>g</sub>とT<sub>c</sub>が観察された。これらの結果より、合成した試料はいずれも非晶質状態が保たれ、T<sub>g</sub>以下ではイオン伝導が支配的な固体電解質として利用

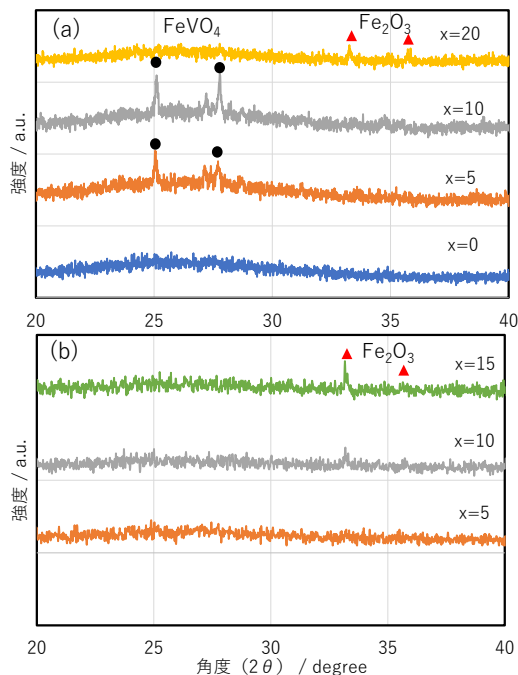


図3 合成試料のX線回折パターン  
(a)720 °C処理, (b)850 °C処理

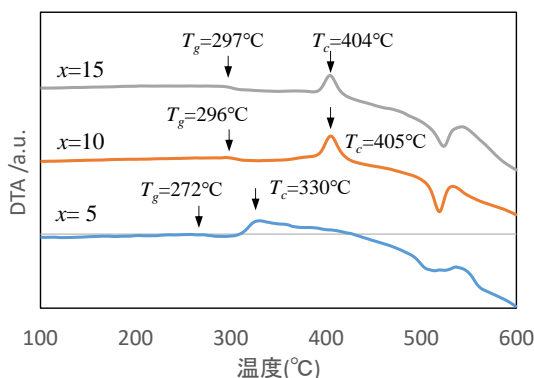


図4 合成試料(800 °C処理)の熱分析結果

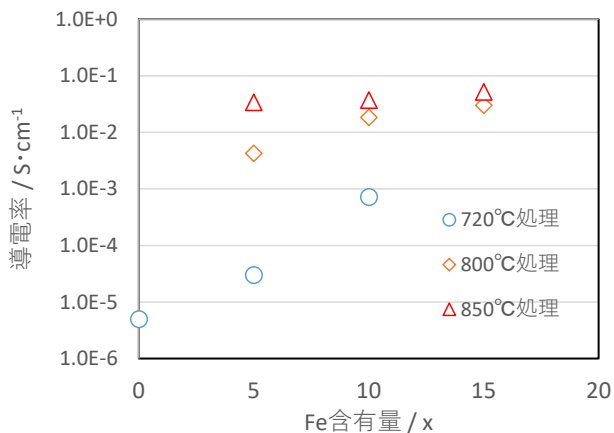


図5 合成試料のイオン伝導率  
20BaO・(10+x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・(70-x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

できることが明らかとなった。

図5に各試料の100 kHzでの交流インピーダンス測定結果を示す。720 °C処理の試料では、Feの含有量に比例して $10^{-6}$ ~ $10^{-3}$ の範囲で2桁の導電率の上昇を示しており、導電率がFeのイオン電導性に由来していることが示唆された。一方、800 °Cおよび850 °Cの熱処理試料はFeの含有量の依存性は低く、いずれも $10^{-2}$ のオーダーと高いイオン導電率を示した。

以上の結果から、Feを含むバナジン酸塩ガラスは非晶質の結晶構造を保持し、その導電率はFeによるイオン伝導性が支配的であることが示された。また、850°Cの熔融温度では、Feの含有量に依存せず $10^{-2}$  S/cmオーダーと固体電解質としては高い導電率を示すことが明らかとなった。

### 3. 2 固体電解質のシート化

バナジン酸塩ガラス(ガラス電解質)の粉体を用いたシート成形に当たっては、各種条件の最適化のパラメータが多いことから、実験とベイズ推定に基づく機械学習を併用して実施した。本研究では、電解質の界面抵抗を目的変数とし、界面抵抗がもっとも小さくなるガラス電解質、ポリアクリル酸とKOH水溶液の混合比に加えKOH濃度を変数とし、ベイズ最適化ツールであるCOMBO<sup>14)</sup>にて変数の最適化を実施した。図6にベイズ最適化を活用したシート化工程の概要を示す。まず、第2.2節の手順にてシートに割れが発生しないガラス電解質と高分子ヒドロゲルの混合比率を求め、その接触抵抗を評価した。この条件と既往の高分子ヒドロゲル電解質の研究結果<sup>12)</sup>を学習データとし、次候補の条件をベイズ最適化ツールより導き出した。この工程を数回繰り返すことで、接触抵抗が最も低くなる電解質シートの条件を得た。その結果、最適化前の界面抵抗値 $1200 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ に対し最適化後には $0.5 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ と接触抵抗値

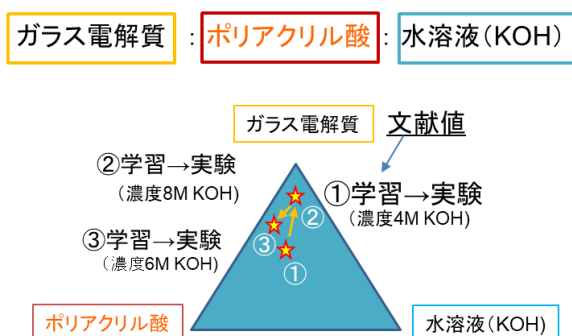


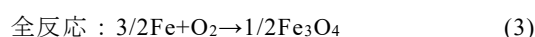
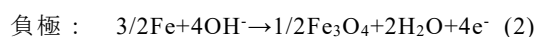
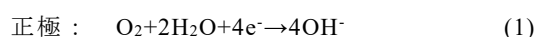
図6 ベイズ最適化を活用したシート化工程の概要

が4桁低減した。最適化において実験計画法といった既存の手法に比べて試行回数は少なくできたことから、開発効率の点において機械学習の活用が有効に機能したと考える。

### 3. 3 鉄空気電池の作製と電池性能評価

図7に試作した固体電解質シートとこれを $\phi 19 \text{ mm}$ に切り出して作製した全固体電池の外観を示す。試作した空気電池は組み立てた時点で充電状態である。したがって、放電試験を行った後に充放電試験を行った。その結果、充放電曲線が得られ、試作した電池が二次電池として機能することを確認した。また、充放電試験の結果、放電電流、放電時間と負極の鉄重量から見積もった初期放電容量は $50 \text{ mAh/g}$ であった。電解液として8 MのKOHの水溶液を用いた既往の鉄空気電池の初期容量 $200 \text{ mAh/g}$ <sup>5)</sup>と比較すると、全固体電池の放電容量は1/4であった。この主な要因としては、負極の鉄表面の不動態被膜による反応面積の低減や内部抵抗増による電力損失などが考えられる。

全固体電池の場合、負極では $\text{H}_2\text{O}$ を媒介にして電気化学反応していることから、一般的な固体電解質による電気化学反応は、加湿によってイオン電導度が增大する温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、湿度60 %程度が作動条件として必要とされる<sup>6)</sup>。鉄を負極材料とする空気電池、すなわち鉄空気電池の放電に伴う正極での反応を式(1)に、負極での反応を式(2)、また全反応を式(3)に示す。



これより、負極のFeは $\text{Fe}(\text{OH})_2$ への反応を経て $\text{Fe}_3\text{O}_4$ へと段階的に反応が進み、生成した $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が電解質中に析出することが分かる。これに対し、本研究で試作

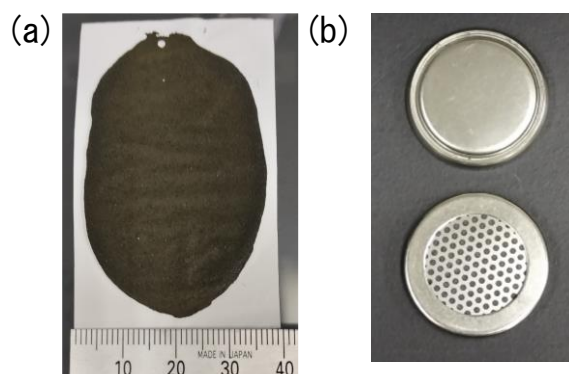


図7 試作した(a)固体電解質シートと(b)電池の外観

した固体電解質シートの電池は、室温環境で二次電池として作動することが可能であった。高分子ヒドロゲルはKOH水溶液に近い電気伝導率(約0.6 S/cm)や酸素透過速度、広い電位窓などの特性を有しており、ニッケル-水素電池の他に燃料電池など各種電池の電解質としての適用可能性が示されている<sup>13)</sup>。このことから、高吸水性の高分子ヒドロゲル中のKOH水溶液が式(1),(2)の反応に寄与していることが示唆される。

以上の結果より、本研究で用いたガラス電解質と高分子ヒドロゲルを用いた固体電解質シートは空気電池用の電解質用途として機能することが明らかになった。

#### 4. 結 言

リチウムよりも安価で入手しやすい材料による金属空気電池の全固体電池の実現を目的とし、鉄空気電池にて利用可能な固体電解質の開発を実施した。その結果を以下に示す。

- (1)遷移金属酸化物を主成分とするバナジン酸塩の非晶質ガラス材料 $20\text{BaO} \cdot (10+x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (70-x)\text{V}_2\text{O}_5$ を基本組成として720 °C~850 °Cで1時間保持後に急冷処理することでガラス試料を合成した。イオン電導率の測定結果から、伝導率はFeのイオン電導性に由来し、850 °Cの熔融温度では、 $10^{-2}$  S/cmオーダーと固体電解質としては高い導電性を示すことが明らかとなった。
- (2)高分子ヒドロゲルとFeを含むガラス電解質の粉末を混合した低抵抗界面の固体電解質シートを作製した。ベイズ最適化ツールでガラス電解質、ポリアクリル酸とKOH水溶液の混合比とKOH濃度を最適化することで接触抵抗は $0.5 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ (4桁低減)となり、開発効率の点においても機械学習が有効に機能したと考える。
- (3)固体電解質シートを用いた鉄空気電池を作製して電池性能評価を実施した。その結果、初期容量は水溶液電解質と比較して1/4の容量となる50 mAh/gであった。また、放電後に充電を試みたところ、二次電池として機能することを確認した。

#### 参考文献

- 1) 林政彦, 正代尊. 金属-空気二次電池の現状と展望. *Electrochemistry*. 2010, vol.78, no. 6, p. 529-539.

- 2) 荒井創, 池澤篤憲. 金属空気電池の作動原理と研究動向. *成型加工*. 2020, vol.32, no.6, p. 206-209.
- 3) Lars Öjefors, Lars Carlsson. An iron-air vehicle battery. *J. Power Sources*. 1978. vol. 2, p. 287-296.
- 4) Bui Thi Hang, Doan Ha Thang, Nguyen Tuyet Nga, Phan Thi Le Minh and Eiji Kobayashi. Nanoparticle  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Loaded Carbon Nanofibers as Iron-Air Battery Anodes. *J. Electrochemical Society*. 2013, vol. 160, no. 9, p. A1442-A1445.
- 5) Taku Tsuneishi, Hisatoshi Sakamoto, Kazushi Hayashi, Go Kawamura, Hiroyuki Muto and Atsunori Matsuda. Preparation of hydroxide ion conductive KOH-layered double hydroxide electrolytes for an all-solid-state iron-air secondary battery. *J. Asian Ceramic Soc.* 2014, vol. 2, p. 165-168.
- 6) 林和志, 坂本尚敏, 松田厚範. ナノ構造負極を用いた鉄空気二次電池. *KOBE-STEEL ENG. REPORT*. 2015, vol. 65, no. 2, p. 82-86.
- 7) 吉田隆. リチウムに依存しない革新型二次電池. (株)エヌ・ディー・エス, 2013, 248 p.
- 8) Tetsuaki Nishida, Junichi Kubota, Yonezo Maeda, Fusao Ichikawa and Takafumi Aomine, Structural relaxation and crystallization of semiconducting vanadate glass accompanying a jump of the electrical conductivity. *J. Mater. Chem.* 1996, no. 6, p. 1889-1896.
- 9) 豊田丈紫, 嶋田一裕, 橘泰至, 加藤直孝. ナノ粒子複合インクを用いた熱電変換モジュールの開発. *石川県工業試験場研究報告*. 2012, no. 62, p. 5-8.
- 10) 学校法人近畿大学. 耐水性および化学耐久性に優れたバナジン酸塩-リン酸塩ガラス. 特開特開2011-251880. 2011.12.15.
- 11) 西尾和記, 一杉太郎. 全固体電池の固体電解質/電極界面抵抗に関わる研究の現状, 課題, 展望. 2020, vol.68, no.4, p. 36-38.
- 12) Chiaki Iwakura, Naoji Furukawa, Toshiyuki Ohnishi, Kouichi Sakamoto, Shinji Nohara and Hiroshi Inoue. 2001, vol. 69, no. 9, p. 659-663.
- 13) 岩倉千秋. 高分子ヒドロゲル電解質を用いる新奇なニッケル-水素電池の開発. *GS News Technical Report*. 2004, no. 63, p. 1-7.
- 14) Kei Terayama, Koji Tsuda, and R. Tamura. Efficient recommendation tool of materials by executable file based on machine learning, 2019 *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2019, vol. 58, no. 9, p. 098001.