

陽極酸化皮膜を用いた鉄/空気電池の作製と特性評価

(豊橋技科大) ○鈴木翼・河村剛・武藤浩行・松田厚範、(神戸製鋼所) 坂本尚敏・林和志

1) 緒言

金属/空気電池は正極活物質に空気中の酸素、負極活物質に金属を用いる電池であり、正極活物質を充填する必要がなく大部分を負極活物質に充填することができることから、単位重量当たりのエネルギー密度が高い電池の一つとして注目されている。鉄は資源的に豊富で安価であり、また3価まで酸化還元反応ができ、負極材料としてリチウムやアルミニウムには及ばないが大きな放電容量が期待できる。また、鉄を負極活物質に用いる鉄/空気電池では、デンドライトが形成されず、2次電池として期待されている。鉄の陽極酸化は最近、 NH_4F と H_2O を含んだエチレングリコールまたはグリコールなどの電解液本研究では、鉄の表面積の増加による利用効率の向上を目的に、陽極酸化処理により酸化鉄多孔質皮膜を作製し、充放電特性評価を行った。

2) 実験方法

鉄の陽極酸化処理では、総量 100ml のエチレングリコール(EG)と H_2O を、0.1 M NH_4F と混合した溶液を室温で1時間攪拌した電解液、白金棒(ニラコ, $\phi 0.1 \times 100$ mm)を負極、鉄板(ニラコ, $0.2 \times 10 \times 10$ mm)を正極に用いた。印加電圧 50 V で陽極酸化処理後、 450°C で3時間アニールを行った。陽極酸化皮膜のナノチューブの比較をするために H_2O 含有量(0.9 ml, 1.8 ml)と電圧印加時間(5~60 分)による表面と断面の構造を SEM で観測し、水酸化カリウム水溶液中でサイクリックボルタメトリー法により酸化還元挙動を評価した。負極に陽極酸化皮膜、電解液に 8 M KOH 水溶液、空気極に酸化還元触媒である二酸化マンガ (MnO_2) を塗布し、触媒層を形成したカーボンペーパーを用いて鉄/空気電池を構築した。充電レート、放電レートはそれぞれ 3mA cm^{-2} 、 0.2mA cm^{-2} で充放電試験を行った。

3) 実験結果・考察

陽極酸化処理した試料の表面 SEM 像を Fig.1 に示す。表面では、ポーラス状の陽極酸化皮膜が形成されていることが確認できる。また、鉄の陽極酸化皮膜の気孔の平均内径は 45 nm であった。陽極酸化皮膜の断面 SEM 像で確認すると電圧印加時間が長くなるに従い、ナノチューブが長くなっており、 H_2O 含有量が 1.8 ml において電圧印加時間 30 分から $3.3\ \mu\text{m}$ 程度、0.9 ml において電圧印加時間 60 分から $5.5\ \mu\text{m}$ 程度で飽和した。(Fig.2) H_2O は NH_4F と鉄が反応して生成されたフッ化鉄と反応してフッ化鉄が溶解するため、 H_2O 含有量が多いほうが膜内のフッ化鉄が多く残り、ナノチューブが長くなったと考えられる。充放電試験の結果では、陽極酸化処理前では最大放電時間 5 分であったが、処理後のナノチューブの長さ $3.3\ \mu\text{m}$ の充放電特性では最大放電時間 225 分となり、ナノチューブ内に電解液が浸透し、鉄との反応面積が増加したため放電容量が向上したものと考えられる。また、充放電試験においてナノチューブの長さの比較した結果、ナノチューブの長さ $5.5\ \mu\text{m}$ の充放電特性では最大放電時間 330 分となり、ナノチューブが長くすることで放電特性の向上が見られた。このことから、ナノチューブの長さに応じてより深い部分に電解液が浸透できると考えられる。

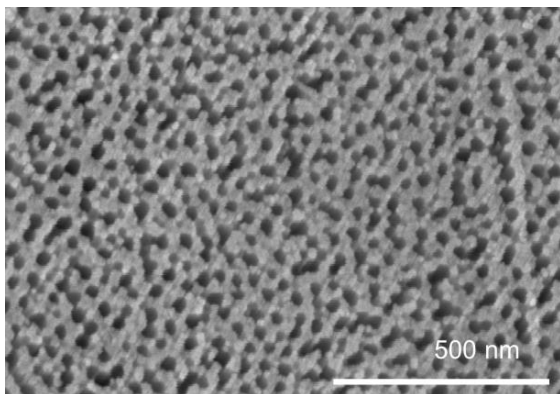


Fig.1. Surface scanning electron micrograph of the anodic films formed.

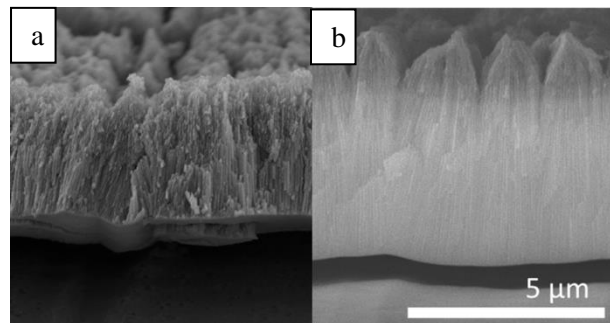


Fig.2. Cross section scanning electron micrograph of the anodic films formed with (a) 1.8ml H_2O (b) 0.9ml H_2O .