

Increased Redox Property of Fe Powders and Application to Reversible Solid Oxide Fe-Air Batteries

金, 学鎬

<https://hdl.handle.net/2324/1806996>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



氏 名 : 金 学 鎬

論 文 名 : Increased Redox Property of Fe Powders and Application to
Reversible Solid Oxide Fe-Air Batteries
(鉄粉末の酸化還元反応特性向上と固体酸化物鉄—空気 2 次電池への
応用)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

現在、再生可能エネルギーやスマートグリッドの高性能の蓄電デバイスとして大型蓄電池が求められており、種々の 2 次電池の検討が行われているが、これらの大型蓄電池の中でも金属—空気電池は単位重量あたりでは最も理論容量が大きくなる電池システムである。しかし、金属—空気電池では負極金属の利用による繰り返し特性の低下が課題である。本研究では、 H_2/H_2O をレドックスメディエータとする新しい固体酸化物 Fe—空気電池について、低温での Fe 粉末の繰り返し酸化・還元特性の向上と調製法の影響、および可逆作動型セルの繰り返し特性の向上を検討した。

第一章では、序論として、本研究の背景、及び高容量な固定大型蓄電池に関する従来の研究についてまとめるとともに、固体酸化物 Fe—空気電池の従来の研究をまとめ、本研究の目的、意義、位置づけを明確にした。

第二章では、固体電解質型 Fe—空気電池の高容量化や高サイクル安定性を実現するために、鉄粉末の酸化還元反応特性向上について検討した。一般的な鉄粉末は酸化還元を繰り返すことで粒子が成長し、表面積が減少するとともに、低温での酸化還元は行えない。従来の研究で $Ce_{0.6}Mn_{0.3}Fe_{0.1}O_2$ (CMF) を鉄粉末に添加すると酸化反応速度が速くなり、電池のサイクル安定性が向上することが見出されている。そこで、本研究では Fe と CMF の最適な組成を検討し、 Fe_2O_3 と CMF は重量比で 9 : 5 が最適であることを示した。最適化された CMF 添加 Fe の酸化・還元特性を検討したところ、理論容量の 40% で安定に 50 サイクル酸化・還元を繰り返せることを見出した。また、実際に電池に適用し、 $400^\circ C$ において 420 mAh g^{-1} の高容量で、85% のエネルギー効率を 20 cycles にわたり得ることができた。しかし、理論容量の 33% の放電容量しか示さないことから、低温での放電容量と繰り返し特性の向上を目的に、 Cr_2O_3 と $PrBaMn_2O_5$ を同時に添加した Fe が良好な酸化・還元特性を示すことを新たに見出した。 Cr_2O_3 による繰り返し特性の向上は Fe と Cr が反応し、 $Fe_xCr_{2-x}O_4$ を作ることによる粒子の凝縮の抑制によるものであり、 Fe_2O_3 と Cr_2O_3 は重量比で 9 : 5 が最適であり、鉄の全酸化量の 88% で安定に 30 サイクルの酸化還元を繰り返すことを見出した。一方、低温固体酸化物燃料電池の燃料極として使用される $PrBaMn_2O_5$ (PBMO) の混合効果は、酸素の解離活性の向上による反応速度の向上効果であることを明らかにした。 Fe_2O_3 、PBMO と Cr_2O_3 は重量比で 94 : 3 : 3 混合比が、最適であり、この粉末を使用することで、 $350^\circ C$ において 770 mAh g^{-1} の高容量を 50 cycles 安定に維持できることを示した。

第三章では、噴霧熱分解法を用いて、 Fe_2O_3 粒子の粒径を制御し、酸化・還元特性への影響を検討した。その結果、噴霧熱分解法でナノスケールで触媒と鉄が混合し、 $1\mu\text{m}$ 程度の粒径のそろった球形の Fe_2O_3 -CMF 粉末を合成することに成功し、安定に繰り返し酸化・還元することを見出した。 Fe_2O_3 、CMF と Cr_2O_3 の混合比は $94:3:3$ が最適であり、この粉末を使用したセルでは、 600°C において 1060 mAh g^{-1} 以上の高容量を 5 サイクルにわたり安定に示した。

第四章では、固体酸化物 Fe-空気電池の可逆特性の向上と繰り返し特性の向上を目的に、アノード極の劣化機構と耐久性の向上を検討した。Fe 粉体の酸化・還元の繰り返し特性は向上できたものの、固体酸化物 Fe-空気電池では繰り返し特性が大きく向上しなかったので、繰り返し劣化の機構をインピーダンス法で検討した。その結果、アノード極の過電圧の増加によることが示された。そこで、アノード極の充放電における性能低下を検討したところ、Ni に添加する Fe の充電時の酸化と凝縮によることが分かった。そこで、Ni-CMF 系にアノードについて燃料電池の可逆動作特性における劣化を検討したところ、混合する CMF 量を増加すると繰り返し特性が向上でき、 $40\text{ wt}\%$ では初期性能に劣るものの、繰り返し特性が大きく向上できた。一方、同じ Ni-CMF においても電解時の水蒸気利用率を抑制することで、Ni の凝縮が抑制でき、繰り返し安定性が向上できた。そこで、充電時の水蒸気分圧を高く保つことが、全固体 Fe-空気電池での繰り返し特性の向上に有効であることが分かった。

第五章では、本研究の成果をまとめるとともに、今後の展望について示した。