

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：32692

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05692

研究課題名(和文)酸化金電池の放電特性

研究課題名(英文)Gold oxide battery

研究代表者

西尾 和之(Nishio, Kazuyuki)

東京工科大学・工学部・教授

研究者番号：00315756

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：はじめに金酸化物の生成量の再現性に優れた実験手法を検討した。その結果、金板を使用し、鏡面研磨後に電気化学的な酸化・還元サイクルを適切な電位で繰り返し、これを2電極の定電流でアノード酸化する方法が優れていた。金酸化物皮膜をカソード還元させた時の電気量が酸化金の生成量に一致するものとみなし、この酸化金の完全放電時間が1時間となる電流密度(0.15 mAcm<sup>-2</sup>)で放電測定を行ったところ、0.92 V vs. SHEを維持し、完全放電の直前で急激に電位が低下する挙動が得られた。放電速度を2倍および1/2に変化させても0.92 V vs. SHEの電位が放電完了直前まで維持されることが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで未報告であった、金酸化物の定電流放電挙動を得ることができた。その時の電位は0.9 V vs. SHEと非常に高く、完全放電直前まで維持することが判明した。現在および今後のエネルギー問題に対処するために、様々な目的に応じた多様な電池の開発が必要であるため、本研究課題で得られた成果は、新しい電池の材料としてエネルギー問題の解決の一石となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：First, we investigated an experimental method with excellent reproducibility of the amount of gold oxide. As a result, combination of metal plate, repeated electrochemical oxidation/reduction cycles at an appropriate potential, and anodization with a constant current using two electrodes enabled a good reproducibility.

Assuming that the amount of electricity for prepared gold oxide film is determined by measurement of electricity during cathodic potential sweep of the gold oxide film, the discharge is measured at a current density (0.15 mAcm<sup>-2</sup>) at which the time for complete discharge of this gold oxide is 1 hour. As a result, 0.92 V vs. SHE was maintained and the potential dropped sharply just before the complete discharge. It was confirmed that the potential of 0.92 V vs. SHE was maintained until just before the completion of discharge even when the discharge rate was doubled and halved.

研究分野：材料化学

キーワード：電池 一次電池 水系電池 貴金属酸化物 金酸化物 放電特性

### 1. 研究開始当初の背景

現在、化学電池の市場はリチウムイオン二次電池が主流となっており、2018年の生産数は二次電池の70%を占めている。その一方で、安全性が問題とされている鉛を大量に使用する鉛蓄電池が、現在も全ての自動車に搭載されている。この事実が示す様に、あらゆる使用目的や経済条件に適合させるために、多種多様な電池が生産されている。その中で、貴金属を正極に用いた酸化銀電池も重要な電池であり大量に使用されている。(社)電池工業界によると、2018年の酸化銀電池の国内生産数は全ての電池の18%、一次電池の31%を占めており、我々の生活に欠かせない小型電池となっている。酸化銀電池の酸化銀(AgO)は正極活物質として使用されているが、銀の標準電極電位が0.80 Vと高い特長が活かされている。しかし、本研究課題の対象金属である、金の標準電極電位は金属の中で最も高い1.50 Vであり、銀の標準電極電位に対して0.7 Vも超越している。更に、銀イオンが1価であるのに対して金イオンは3価であることから、金1原子あたりの放出電子は銀の3倍となる。酸化銀と酸化金の理論容量を質量で比較すると、Ag<sub>2</sub>Oが231 mAh/g、Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は363 mAh/gである。容積で比較するとAg<sub>2</sub>Oが1652 mAh/cm<sup>3</sup>、Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は4118 mAh/cm<sup>3</sup>であり、その差が約2.5倍となる。この様に、酸化金は起電力に加えて、放電容量も酸化銀を超える能力を保有しており、電池の正極としての潜在能力が非常に高い。しかし、酸化金の製法の困難さから、これまで着目・着手されることがなかった。

研究代表者は、金を陽極とした電気化学的な酸化反応(アノード酸化)によって、金あるいは金酸化物の多孔質皮膜が容易に得られることを見出している。金酸化物皮膜については、その還元反応を含めた応用を探索している。

### 2. 研究の目的

本研究課題の研究目的は、研究代表者が世界に先駆けて研究してきた金のアノード酸化皮膜に関する研究を進展させ、酸化金電池(Gold oxide battery)としての可能性を探ることにある。

研究代表者は、アノード酸化により、材料としての酸化金を電気化学的に容易に作製することができる。更に、酸化金が集電体(金地金)の表面に多孔質皮膜として得られる事から、電極活物質のみからなる“monolithicな正極”として利用する事ができる。これは、導電助剤やバインダー不要の軽量な正極材料となるほか、内部抵抗の軽減に寄与できる可能性が高い。本研究課題では、アノード酸化によって作製した金酸化物を正極活物質とする酸化金電池の作製を目的とし、酸化銀電池などの既存の水系電池に対して、起電力や出力密度などに秀でた新型電池としての可能性を探る。

### 3. 研究の方法

購入した金箔の表面を研磨剤を用いて鏡面研磨して再現性のある表面状態とし、硫酸水溶液中でアノード酸化を行って金酸化物の多孔質皮膜を形成する。金酸化物の放電特性を評価するためには、金酸化物の生成量を厳密に制御する必要があることから、はじめに安定した量の金酸化物を得るためのアノード酸化条件を探る。続いて、得られた金酸化物の定電流放電特性について、電位特性と放電容量に着目して評価を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 金酸化物生成量の定量手法の検討

0.2Mの硫酸水溶液を電解液とした。はじめにアノード酸化条件を+1.8 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とし、電流値および電気量をモニタして、電気量が50 C/cm<sup>2</sup>に到達したところでアノード酸化を停止した。この時に得られた金酸化物皮膜の生成量を、アノード酸化で使用した電解液中で電位をカソード掃引した際に流れる電気量での定量を試みた。アノード酸化後の金酸化物の電位安定性を確認したところ、+0.3~+1.2 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>あたりが酸化還元電流が流れず安定な電位である一方、0 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に維持すると還元反応が完了することがわかった。そこで、カソード還元条件を、+0.6 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>から0 mV/sで掃引し、還元電流が流れなくなるまで0 Vを維持する方法とした。

#### (2) 安定なアノード酸化条件の検討

上記(1)で得られたカソード還元による金酸化物の定量方法をもとに、50 C/cm<sup>2</sup>でアノード酸化を停止して得られた金酸化物皮膜をカソード還元したところ、アノード酸化時の電気量に対して1%程度の約0.5 C/cm<sup>2</sup>の還元電気量となることがわかった。しかし、同じ条件でアノード酸化しても、還元時の電気量が10%ほど変動することがわかった。同じ条件でアノード酸化を8回行い、カソード還元を行った際の電位-電流曲線を図1に示す。還元電流が流れ始める電位は+0.3 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>あたりで8回共ほぼ同じであるが、その後の挙動が大きく異なる結果となった。はじめに電解液の劣化が疑われたが、電流挙動の

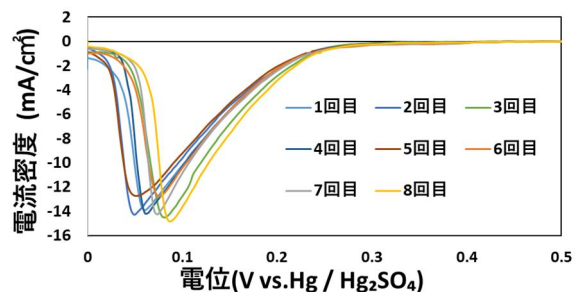


図1 電気量50C/cm<sup>2</sup>で作製した金アノード酸化皮膜のカソード還元時の電位-電流曲線

シフト方向とアノード酸化回数に相関がみられないことから、電解液の劣化ではないと判断した。電解液の攪拌条件、参照極の位置、対極の位置などを厳密に調整しても、カソード還元の電気量の変動を抑制することはできなかった。そこで、参照電極を使用しない2電極系とし、更に、定電流でアノード酸化する方法で検討を行った。電流密度を変えてアノード酸化を行い、得られた酸化皮膜をカソード還元して電気量を測定したところ、電流密度を60 mA/cm<sup>2</sup>とすることで、還元電気量の変動を6%ほどに抑えられることがわかった。しかし、放電特性を正確に評価するためには、変動を1%ほどに抑える必要があると判断された。

### (3)アノード酸化以外の実験条件の検討による酸化金皮膜生成量の安定性の向上

上記(2)のアノード酸化条件の詳細な検討により、2電極系の定電流(60mA/cm<sup>2</sup>)とすることで皮膜生成量の安定性(再現性)が向上した。しかし、まだ安定性が不足していたため、アノード酸化以外の実験条件を見直した。

金箔を研磨剤で鏡面研磨した際の表面をXPS測定したところ、有機成分が相当量附着していることが確認された。これがアノード酸化時の安定な皮膜形成を阻害していると推定し、アノード酸化前の金の表面を清浄にする手法について検討した。その結果、25℃、0.5Mの硫酸水溶液中で+1.50 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で1秒保持し、続いて-0.64 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で1秒保持するサイクルを1000回繰り返すことにより表面の有機物が除去されることがわかった。また、上限電位を+1.50 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>以上にすると酸化皮膜の形成と還元が繰り返されて表面にナノスケールの荒れが発生すること、+1.20 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>以下にすると有機成分の除去が不完全になることも確認された。

これまでのアノード酸化では、厚さ50μmの金箔を使用していたが、薄いために非常に変形しやすく、基板としているスライドガラスに接着剤で固定する際に表面が歪み、試料ごとに金箔表面のうねりの形態が異なっていた。そこで、金試料を厚さ0.3mmの板に変更することで、表面のうねりの影響を無くした。この改良により、アノード酸化後の皮膜の均一性が目視で向上した。これらの改良を行って得られた金酸化物皮膜を4回作製し、カソード還元を行った際の制御電位と電流挙動を図2に示す。電流曲線が4回でほぼ一致し、優れた安定性を示すことがわかった。このときの還元電気量の変動幅は3%程度であった。

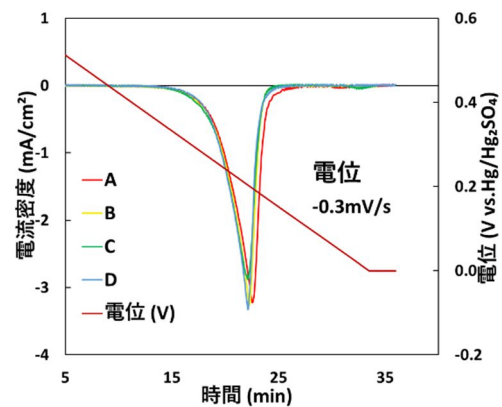


図2 金板表面を電気化学的に清浄化して電気量50C/cm<sup>2</sup>で作製した金アノード酸化皮膜のカソード還元時の電位-電流曲線

### (4)金アノード酸化皮膜の定電流放電特性

上記(2)および(3)の検討によって安定した金酸化物皮膜の作製方法が得られたため、定電流放電特性の評価を行った。

金酸化物皮膜の生成量は、数多くの実験結果に基づき、アノード酸化電気量の1.096%、つまり0.548 C/cm<sup>2</sup>とした。この電気量をAu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の質量に換算すると、単位面積あたりで0.418 mg/cm<sup>2</sup>となる。この皮膜を1時間で放電させる際の電流密度は、0.150 mA/cm<sup>2</sup>となる。

図3に、完全放電時間を1時間(1C)と推定して0.150 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で放電させたときの電位の変化を示す。電位は、Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>参照電極の値(+0.64 V vs. SHE)を対SHEに変換したものである。図3は、アノード酸化とその直後の定電流放電測定を同条件で3回実施した結果であるが、3回共にほぼ同じ挙動となった。電位は0.9V vs. SHE以上の値を維持し、0.9時間を超えたあたりで急激に低下する優れた挙動を示した。放電中に電位が僅かながら上昇するのは、ナノスケールの多孔質皮膜の底部から還元反応が進行し、皮膜内部の液抵抗が低下したためと推測される。図4は放電速度を1/2および2倍にした結果を比較した結果であり、この検討範囲では放電容量の低下は見られなかった。

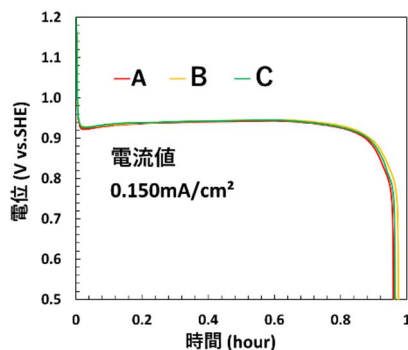


図3 放電時間1時間を想定したときの定電流放電挙動

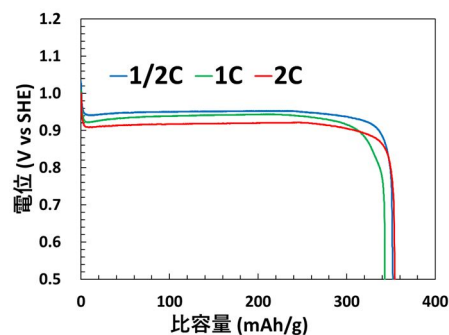


図4 放電速度を変化させたときの定電流放電挙動

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------