

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14712

研究課題名（和文）二次電池用亜鉛極の長寿命化を目的とした充放電反応速度論および電解液設計指針の構築

研究課題名（英文）Improvement in cyclability of zinc secondary electrodes based on kinetic analyses

研究代表者

池澤 篤憲 (Ikezawa, Atsunori)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：80824953

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：亜鉛溶解速度が遅い場合、電極外への亜鉛酸イオン輸送が支配的となり、電極中への酸化亜鉛の析出が抑制され、寿命特性の低下が生じることが明らかとなった。これを抑制するためには、亜鉛酸イオン輸送の抑制が重要であり、その一つの手段として電極のアイオノマー修飾が有効であることが明らかとなった。亜鉛析出を均一化するためには、電極上での亜鉛析出過電圧を低減することが重要であることが明らかとなり、その一つの手段として電極へのテルル修飾が有効であることが明らかとなった。また、亜鉛析出の均一化により、銅集電体上での亜鉛析出が抑制され、mossy析出が抑制されることで、寿命特性の向上につながるということが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放電レートはユーザーが決定する因子であるため、低レート放電が亜鉛極の劣化につながることを明らかにした点は、特に実用の観点で意義深い発見である。また、それを抑制するための指針を提示した点も同様に重要な発見である。亜鉛析出の均一化において、電解液中の亜鉛酸イオン輸送の速度論だけでなく、電極上の亜鉛析出の速度論が影響する点を明確化したのは本研究が初めてであり、学術および実用の両観点で意義深いものである。本研究では新たなその場測定系の開発や、モデル電極を基軸とした実用電極開発の方法論構築を達成している。これらは今後の亜鉛極の研究開発において、学術および実用の両観点で意義深いものである。

研究成果の概要（英文）：It was found that when the zinc dissolution rate is slow, zincate ion transport to the outside of the electrode becomes dominant, suppressing the deposition of zinc oxide into the electrode. Suppressing zincate ion transport facilitated zinc oxide deposition in the electrode effectively. It was also found that reducing the zinc deposition overvoltage on the electrode is crucial to achieving uniform zinc deposition, and tellurium modification of the electrode effectively reduced the overvoltage. It was also found that uniform zinc deposition on the copper current collector suppresses mossy zinc deposition, improving cyclability

研究分野：電気化学

キーワード：亜鉛極 亜鉛空気二次電池 その場測定 水系二次電池

1. 研究開始当初の背景

亜鉛極は亜鉛 | 酸化亜鉛の酸化還元対を利用する電池負極である。安価、高容量かつ比較的低電位でアルカリ水溶液において作動可能なため、アルカリ乾電池をはじめとした多くの一次電池系に用いられており、次世代の二次電池負極として期待されている。しかし、充放電を繰り返すことで電極形状変化、不動態化が生じ、容量劣化が進行するため、二次電池としての実用化に至っておらず、長寿命化が喫緊の課題となっている。亜鉛極の充放電反応は、電気化学反応である亜鉛の溶解析出反応 (過程 1)、電解液中の亜鉛酸イオン ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$) の輸送 (過程 2)、化学反応である酸化亜鉛の溶解析出反応 (過程 3) の 3 つの過程で構成される (図 1)。亜鉛極の長寿命化を実現するためには、これらの過程が相互に及ぼす影響を明らかにし、その結果に基づいて、長寿命化のための電極設計指針を構築することが必要である。

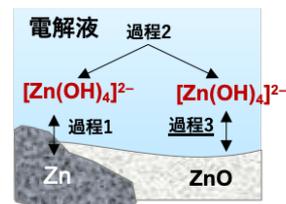


図 1: 亜鉛極の反応過程

2. 研究の目的

本研究では、亜鉛極の反応過程が相互に与える影響を解析し、その結果に基づいて、長寿命化のための電極系設計指針を打ち出すことを目的とする。その実現のため、

- ① 平板モデル電極系を用いた反応過程の解析と長寿命化が可能な電極系の探索
- ② 実用電極系である多孔質合剤電極系を用いた長寿命化手法の実証を行う。

3. 研究の方法

① 平板モデル電極系を用いた反応過程の解析と長寿命化が可能な電極系の探索

平板モデル電極として、亜鉛極の集電体として広く用いられている銅ディスク電極を選定した。モデル電極における溶解・析出物の定量と反応均一性の評価を同時に行うため、コンフォーカル光学系と水晶振動子マイクロバランス (EQCM) を組み合わせたその場測定系を構築した。

② 実用電極系である多孔質合剤電極系を用いた長寿命化手法の実証

酸化亜鉛、結着剤のポリフッ化ビニリデン、導電助剤のカーボンブラック、水素発生抑制剤の酸化鉛を発泡銅集電体に充填させた酸化亜鉛合剤電極を作製した。亜鉛極の寿命特性を評価するため、対極に水酸化ニッケル合剤電極、参照極に水銀 | 酸化水銀電極を用いた 3 極式フルセルを構築し、充電深度 50% で充放電サイクル試験を行った。また、充放電時に電極の物理的変化と化学的変化を同時に評価するために、コンフォーカル光学系と X 線回折 (XRD) が同一セルで測定可能なその場測定系を構築した。

4. 研究成果

① 平板モデル電極系を用いた反応過程の解析と長寿命化が可能な電極系の探索

研究代表者はこれまで、電解液中の亜鉛酸イオン ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$) 輸送 (過程 2) を抑制することで、過程 1 および過程 3 を近い領域で進行させ、亜鉛析出 (過程 1) および酸化亜鉛析出 (過程 3) の均一化が可能であることを明らかにしている (*J. Power Sources*, **507**, 230291 (2021).)。そこで本研究では、過程 1 の速度が与える影響の検討を中心に行った。

亜鉛溶解 (過程 1) 速度が放電過程に与える影響を明らかにするため、銅上へ異なる量の亜鉛を析出させ、その溶解過程をコンフォーカル光学系と EQCM を組み合わせたその場測定系を用いて解析した。図 2 に亜鉛を析出させた銅電極のリニアスイープボルタモグラムおよびコンフォーカル光学像を示す。電解液には酸化亜鉛を飽和させた 4.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液を用い、電位走査速度は 5 mV sec^{-1} とした。亜鉛析出量のより大きい電極 (図 2 上) では、亜鉛溶解時の電流値がより大きくなった。また、酸化ピークに至るまでに酸化亜鉛と思われる暗色の析出物が認められ、QCM の結果から算出した質量電荷比が亜鉛溶解反応の理論値と比較して小さな値となったことから、亜鉛の溶解により生じた $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ の一部が、酸化亜鉛として析出していることが明らかとなった。

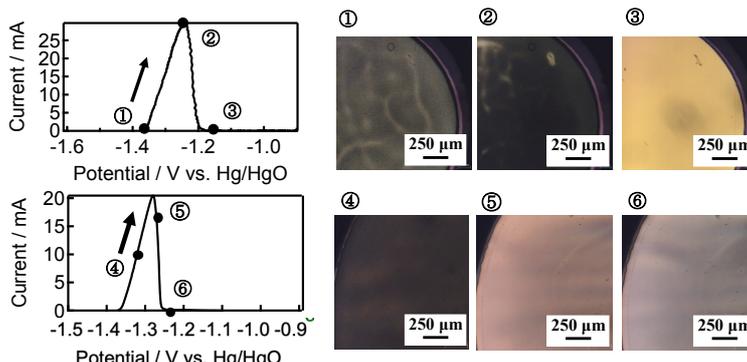


図 2: 亜鉛析出量がリニアスイープボルタモグラムおよびコンフォーカル光学像に与える影響

一方、亜鉛析出量のより小さな電極（図2下）では、亜鉛溶解時の電流値がより小さくなった。また、亜鉛と思われる析出物の連続的な溶解が観察され、質量電荷比が亜鉛の溶解反応の理論値とほぼ同程度となったことから、亜鉛の溶解により生じた $[Zn(OH)_4]^{2-}$ が、酸化亜鉛として析出せず、バルク電解液へ輸送されていることが明らかとなった。以上の結果より、亜鉛の溶解（過程1）速度が遅い場合、バルク電解液への $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 輸送（過程2）が支配的となり、酸化亜鉛の析出（過程3）が抑制されることが明らかとなった。

亜鉛析出（過程1）速度が充電過程に与える影響を検討するため、まずは亜鉛析出速度の早い電極基板の探索を行った。複数の金属を修飾した銅電極に対して、コンフォーカル光学系とEQCMを組み合わせたその場測定を適用した結果、テルル上では銅上と比較して、亜鉛析出の過電圧が30 mV程度小さく、亜鉛析出（過程1）が速度論的に有利であることが明らかとなった。

②実用電極系である多孔質合剤電極系を用いた長寿命化手法の実証

平板モデル電極系を用いた検討(①)により、亜鉛の溶解（過程1）速度が遅い場合、バルク電解液への $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 輸送（過程2）が支配的となり、酸化亜鉛の析出（過程3）が抑制されることが明らかとなった。この現象が実用電極系に与える影響を検証するため、充電レートを0.5Cに固定し、放電レートを0.05-0.5Cに変化させて充放電サイクル試験を行った。電解液には酸化亜鉛を飽和させた 4.0 mol dm^{-3} KOH水溶液を用いた。図3に各放電レートにおける放電容量の推移を示す。0.1C以下の放電レートでは、0.25C以下の放電レートと比較して、放電容量が減衰するまでのサイクル数が小さくなることが明らかとなった。この結果は、低レートでの放電が亜鉛極寿命特性の低下につながることを示している。

このメカニズムを調べるため、その場測定および解体解析を行った。その場XRDおよび解体電極のX線コンピュータ断層撮影、エネルギー分散型X線分析装置搭載走査電子顕微鏡観察（SEM/EDS）の結果、低レート放電を行うと電極内でのZnO析出が抑制されることが明らかとなった。また、解体したセルから取り出した構成材料の高周波誘導結合プラズマ発光分析の結果、電極から消失した亜鉛種が、電解液および対極中に移動していることが明らかとなった。これらの結果から、実用電極系においても、亜鉛の溶解（過程1）速度が遅い場合は、電極外への $[Zn(OH)_4]^{2-}$ の輸送が支配的となり、電極中への酸化亜鉛の析出（過程3）が抑制され、寿命特性の低下につながることを明らかとなった。この抑制手法としては、バルク電解液への $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 輸送（過程2）を遅くすることが有効であると考えられる。そこで、酸化亜鉛合剤電極を、 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 輸送特性の低いアニオン交換アイオノマーで修飾した。図4にアイオノマー修飾電極および未修飾電極の放電容量推移を示す。充電レートは0.5C、放電レートは0.05である。アイオノマー修飾電極は未修飾電極と比較して高い容量維持率を示した。この結果から、低レート放電による寿命特性低下を抑制するためには、 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 輸送（過程2）の抑制が重要であり、その一つの手段として、電極のアイオノマー修飾が有効であることが明らかとなった。

平板モデル電極系を用いた検討(①)により、テルル上では亜鉛の析出反応（過程1）速度がCuと比較して大きくなることが明らかとなった。この現象が実用電極系に与える影響を検証するため、テルルを電解修飾した酸化亜鉛合剤電極を用いて、充放電サイクル試験を行った。テルルを修飾した合剤電極のその場XRDおよび解体SEM/EDSの結果、合剤電極には金属テルルが均一に修飾されていることが明らかとなった。図5にテルル修飾電極および未修飾電極の放電容量推移を示す。電解液には酸化亜鉛を飽和させた 4.0 mol dm^{-3} KOH水溶液を用いており、充放電レートは0.5Cに設定している。テルル修飾電極は未修飾電極と比較して容量が減衰するまでのサイクル数が6倍近く増大しており、テルル修飾が亜鉛極の寿命向上に有効であることが明らかとなった。このメカニズムを明らかにするため、その場測定および解体解析を行った。その場共焦点顕微鏡観察の結果、テルル未修飾電極では亜鉛の析出がCu集電体上に集中する一方で、

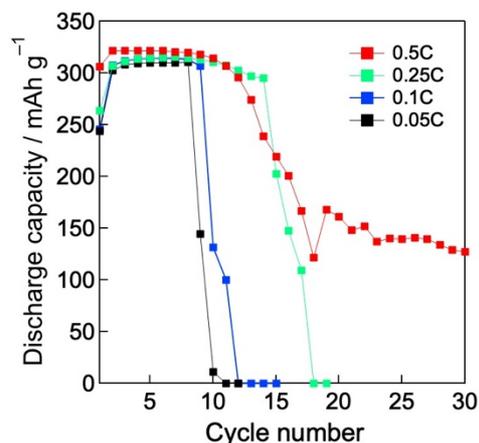


図3：放電レートが放電容量推移に与える影響

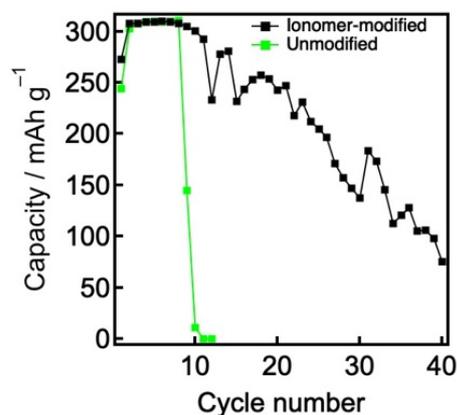


図4：アイオノマー修飾が放電容量推移に与える影響

テルル修飾電極では合剤領域に比較的均一に亜鉛が析出することが明らかとなった(図6)。また、充電後に解体したセルから取り出した電極のSEM像観察の結果、テルル未修飾電極では mossy と呼ばれる脱落や腐食が生じやすい亜鉛が主に析出しているのに対し、テルル修飾電極では boulder と呼ばれる良好な形態の亜鉛が析出していることが明らかとなった。また、平板電極を用いた XRD 測定の結果、銅上ではテルルやカーボン上と比較して、mossy 析出が生じやすい 002 配向した亜鉛が析出することが明らかとなった。以上の結果から、亜鉛析出を均一化するためには過程1の速度を大きくすることが重要であることが明らかとなったほか、亜鉛析出の均一化により銅集電体上での亜鉛析出が抑制され、mossy 析出が抑制されることで、寿命特性の向上につながることを明らかとなった。また、過程1の速度を大きくする一つ的手段として、電極へのテルル修飾が有効であることが明らかとなった。

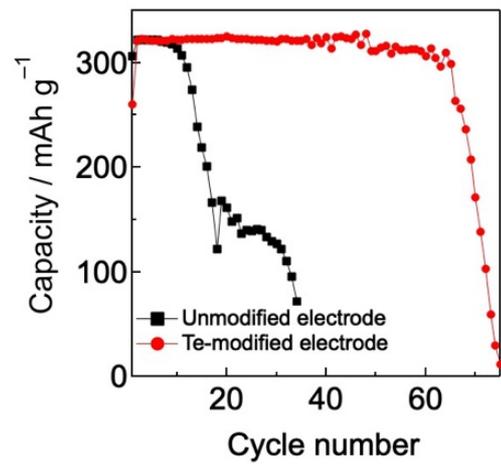


図5：テルル修飾が放電容量推移に与える影響

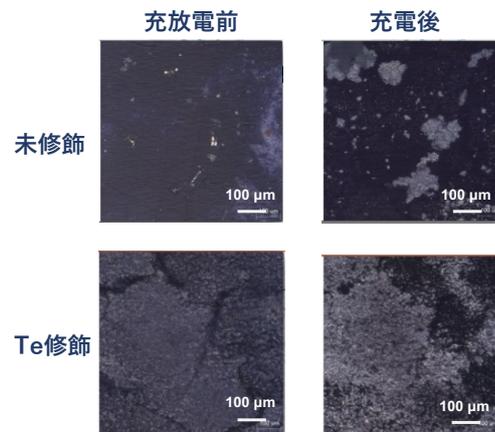


図6：未修飾電極およびテルル修飾電極のコンフォーカル光学像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 青野健人, 池澤篤憲, 兒玉学, 平井秀一郎, 荒井創
2. 発表標題 低レート放電時に生じる亜鉛極劣化挙動の解析
3. 学会等名 第11回 CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池澤 篤憲, 青野 健人, 荒井 創
2. 発表標題 亜鉛負極の充放電挙動に与えるテルル添加効果の検討
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青野健人, 池澤篤憲, 荒井創
2. 発表標題 亜鉛極の充放電挙動に与えるテルル添加効果の検討
3. 学会等名 2022年 電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

〔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
研究協力者	荒井 創 (Hajime Arai)	東京工業大学・物質理工学院・教授 (12608)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	平井 秀一郎 (Hirai Shuichiro)	東京工業大学・工学院・教授 (12608)	
研究協力者	兒玉 学 (Kodama Manabu)	東京工業大学・工学院・助教 (12608)	

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