

黒鉛正極へのアニオン挿入脱離反応を利用した新規 2 V 級 亜鉛二次電池の開発

静岡大学 工学部

嵯峨根史洋

1. 緒言

亜鉛金属は理論容量が $5853 \text{ mA h cm}^{-3}$ と大きいだけでなく、標準電極電位も -0.76 V (vs.NHE) と、水溶液中で析出可能な金属としては最も低い
ため電池の負極材料として魅力的であり、一次電池用負極として古くから
実用化されている。一方、二次電池への適応は達成されていない。これは
充電反応、すなわち、亜鉛の析出反応が不均一であり、針状の形態とな
ることが主な要因である。針状結晶は繰り返し充放電によって内部短絡
の原因となるほか、先端部が電極から滑落して電気的接触を失うため、可
逆性が著しく低下する。亜鉛金属の二次電池への適応は、空気-亜鉛二次
電池を指向した電解液や添加剤の開発がおこなわれているが、実用レベルには至っていない。また、空気
-亜鉛二次電池は正極が大気開放系となるため、電解液の揮発や大気中の CO_2 を吸収することによる性
能劣化といった問題がある。

そこで本研究では、正極に黒鉛電極へのアニオンの挿入脱離反応を利用した亜鉛-アニオン二次電池
を提案した(図 1)。黒鉛正極へのアニオン挿入脱離は概ね 1.5 V (vs.NHE) 以上で起こるため、亜鉛負極と組
み合わせることで 2 V 級の起電力が得られるだけでなく、密閉系の電池となるため上述のような大気成
分による悪影響を受けない。

亜鉛-アニオン二次電池の実現には電解液の開発が不可欠である。アニオンの挿入電位は水の酸化分
解電位よりも高いため、耐酸化性を広げるために酸性溶液を用いることが専らである。一方、亜鉛金属は
酸性溶液中で溶解するため、亜鉛負極用電解液はアルカリ溶液が主流であり、黒鉛正極に適した電解液系
とは pH が大きく異なる。そこで本研究では 2 V 級亜鉛-アニオン二次電池の開発を目的とし、(1)黒鉛正
極に挿入脱離させるアニオン種の検討および正極反応の速度論的解析、(2)アニオン挿入脱離反応と亜鉛
の針状結晶抑制を同時達成可能な濃厚電解液の開発、(3)亜鉛-アニオン二次電池の試作評価を実施した。

2. 実験

2-1. 黒鉛電極へのアニオン挿入脱離反応

2-1-1. 挿入アニオン種の検討

現行のリチウムイオン二次電池は正負極ともに Li^+ の挿入脱離反応を利用するため、電解液中の Li^+ 濃
度は一定を保つ。これに対して亜鉛-アニオン二次電池では反応を担うイオン種が正負極で異なるため、
正極へアニオン種が挿入されると電解液中の塩濃度は低下し、内部抵抗増大の要因となる。従って反応過

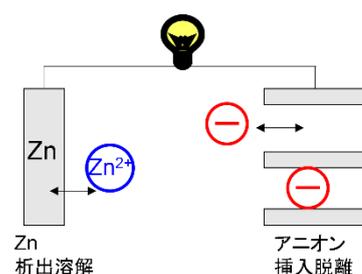


図 1 亜鉛-アニオン
二次電池の概要

程で溶液抵抗の増大を防ぐためには多量の塩を溶解させることが求められる。本研究では水への溶解性とコスト面を考慮し、候補となるアニオン種を ClO_4^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} (HSO_4^-) とし、それぞれの黒鉛挿入脱離反応について調べた。

作用極に高配向性熱分解黒鉛(HOPG)、対極に Pt、参照極に Ag/AgCl からなる三電極セルを構築し、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4(\text{aq})$ 、 $\text{HNO}_3(\text{aq})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ それぞれを電解液としてサイクリックボルタメトリーを行った。結果を図 2 に示す。 $\text{HClO}_4(\text{aq})$ の場合、 1.55 V 付近より酸化電流が、また、対応する還元電流が 1.5 V 付近にピークを持つ電流として確認された。このことより、黒鉛電極への可逆的な ClO_4^- の挿入脱離が確認された。 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ においても 1.75 V 付近に酸化還元対が確認された。硫酸はプロトンを 2 つ放出しうるが、一般的には $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ の平衡が支配的であるため、挿入脱離しているアニオン種は HSO_4^- であると考えられる。これに対し $\text{HNO}_3(\text{aq})$ では明確な酸化還元電流が確認されなかったことより、 NO_3^- の挿入脱離は困難であることが示唆された。以上の結果を踏まえ、黒鉛正極に挿入させるアニオン種として ClO_4^- および HSO_4^- を候補とし、以後の研究に用いた。

2-1-2. 黒鉛正極へのアニオン挿入脱離反応の速度論的解析

リチウムイオン二次電池の電極反応は、電解液中の溶媒と相互作用した Li^+ が電極に挿入する際の脱溶媒和過程に活性化障壁があることが知られている¹。これに対し報告者は、有機電解液中の黒鉛電極へのアニオン挿入脱離反応について調べ、挿入脱離に起因する活性化エネルギーが Li^+ よりも著しく小さいこと、また活性化障壁は電解液の塩濃度によって変化し、1 モル濃度程度では活性化障壁が電極側にある一方、濃厚溶液では溶液側に变化し、活性化エネルギーも増大することを明らかとしてきた^{2,3}。上述の通り、本電池系では電解質に濃厚溶液を用いる必要があるが、活性化エネルギーの増大は出力特性の低下要因となる。そこで水系電解液におけるアニオン挿入脱離反応について、速度論的な解析を行った。

$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4(\text{aq})$ 溶液における HOPG 電極の交流インピーダンス測定の結果を図 3 に示す。特性周波数が 1 kHz 程度の円弧成分および低周波数側に 45° の立ち上がりが認められた。これは電極反応に典型的な Randles 型の挙動であることより、得られた円弧成分が黒鉛/水溶液界面における ClO_4^- の電荷移動抵抗(R_{ct})に起因するものと帰属した。電荷移動抵抗の温度依存性を調べた結果を図 4 に示す。アレニウス型の温度依存性を示し、直線の傾きから界面イオン移動の活性化エネルギーを算出したところ、 19 kJ mol^{-1} となった。この値は Li^+ が黒鉛電極へ挿入される際の活性化エネルギー($50 \sim 60 \text{ kJ mol}^{-1}$)と比較して著しく小さい。従って、アニオン挿入脱離反応を利用する亜鉛-アニオン二次電池は、現行のリチウムイオン二次電池よりも出力特性に優れることが示唆された。また、有機電解液中における ClO_4^- の活性化

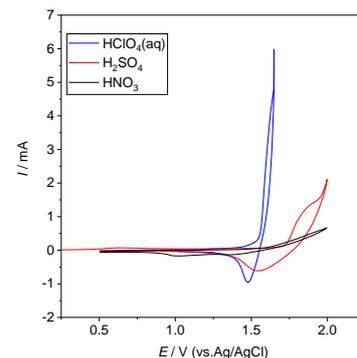


図 2 各電解液におけるサイクリックボルタモグラム

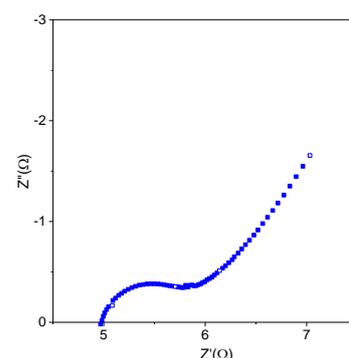


図 3 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4(\text{aq})$ における HOPG の交流インピーダンスプロット

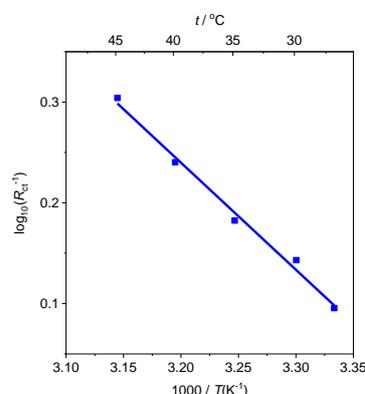


図 4 R_{ct} の温度依存性

エネルギー(24 kJ mol⁻¹)と良い一致を示した。二次電池に用いられる炭酸プロピレンなどの有機溶媒は、Li⁺などのカチオンとの相互作用は強い一方、正電荷は分子内で非局在化しているため、アニオンとの相互作用は弱い。従って黒鉛電極に挿入する際の脱溶媒和過程に起因する活性化エネルギーは小さくなる。実際、上述の通り有機電解液を用いた際の活性化障壁は脱溶媒和過程によるものではなく、黒鉛電極側、すなわち溶媒和過程にあることを明らかとしている。これに対して水分子はカチオン・アニオンどちらとも強く相互作用するため、脱溶媒和過程の活性化エネルギーは増大することが予想されたが、本研究の結果、有機電解液と同程度の値となった。この要因として、水溶液を用いた際の脱溶媒和過程も活性化エネルギーは小さく、有機電解液と同様に黒鉛電極側に活性化障壁がある、あるいは水分子が脱溶媒和せず、アニオンと共挿入することが考えられる。

報告者はこれまで、有機電解液中のアニオン挿入脱離の活性化エネルギーが濃度と共に増大することを見出してきた。この要因として、濃厚化することで溶媒だけでなく周囲のカチオン種からも相互作用を受けることが考えられる。また、ClO₄⁻は濃厚化することで黒鉛電極に挿入されなくなった。これは周囲からの相互作用が著しく増大したものと考えられる。水溶液は有機電解液と比べ塩の溶解性が高いため、塩濃度がアニオン挿入脱離反応に及ぼす影響も大きくなると予想される。そこで濃厚水溶液中におけるアニオン挿入脱離反応について詳細に調べた。なお、濃厚化する塩としては亜鉛負極への適応を想定し、HClO₄に代わり NaClO₄を用いた。また、Na₂SO₄溶液ではアニオン挿入脱離が確認されなかったこと、NaHSO₄溶液は強酸性であり、亜鉛負極が溶解するため、濃厚溶液の検討は ClO₄⁻のみとした。

濃厚化によるアニオンの配位状態の変化を調べるため、溶液のラマン分光測定を行った。結果を図5に示す。940 cm⁻¹付近に認められるピークは ClO₄⁻の対称伸縮振動に起因するものである。1 mol dm⁻³溶液では934 cm⁻¹にピークを持つ一方、飽和 NaClO₄溶液では940 cm⁻¹へのシフトが認められた。これは低濃度では ClO₄⁻がフリーアニオンとして存在しているのに対し、飽和溶液では Na⁺と相互作用し接触イオン対を形成していることを示している(図6)。また、

次に示す電気化学測定には耐酸化性向上のために、60% HClO₄溶液を数滴追加した電解液を用いている。この溶液のラマンスペクトルを飽和溶液と比較すると、ピーク位置に変化がないことより、HClO₄溶液の追加によってアニオンの配位状態は影響されていないことが確認された。

飽和 NaClO₄溶液における HOPG 電極の CV を図7に示す。1 mol dm⁻³ HClO₄溶液と同様、ClO₄⁻の挿入脱離に起因する酸化還元電流が確認された。また、1.63 V で定電位保持した後の電極をエックス線回折測

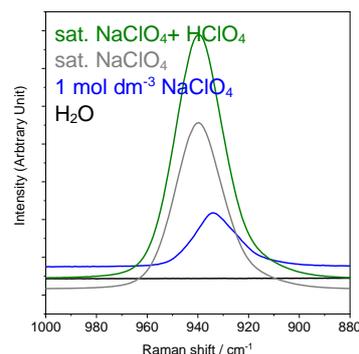


図5 各溶液のラマンスペクトル

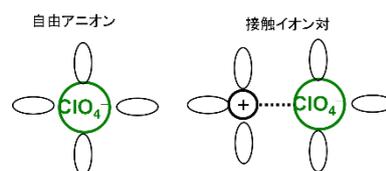


図6 濃厚溶液におけるアニオンの配位状態の変化

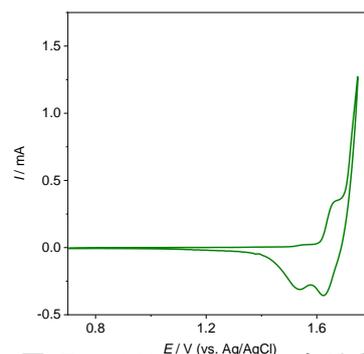


図7 sat. NaClO₄(aq)における HOPG の CV

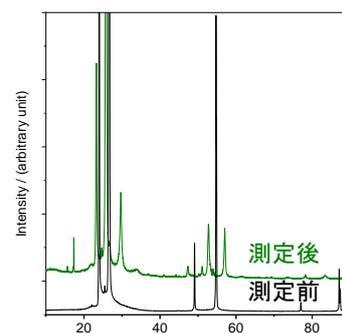


図8 ClO₄⁻を挿入させた HOPG の X 線回折パターン

定により調べた結果を図 8 に示す。電位保持によって元のピークがシフトしているとともに、多数の新たなパターンが認められたことより、 ClO_4^- が挿入された黒鉛層間化合物の形成が示唆された。一般的にイオン種が黒鉛に挿入される際は、黒鉛層間に規則を持つことが知られている。 ClO_4^- のイオン半径(0.480 nm)を用いて図 8 のパターンを解析すると、8 層ごとに ClO_4^- が挿入されたステージ 8 を形成していることが確認された。先述の通り、有機電解液における濃厚溶液では ClO_4^- の挿入は困難であった。この際の濃度は 3 mol dm^{-3} 程度であったのに対し、本研究で用いた NaClO_4 飽和水溶液の濃度は約 17 mol dm^{-3} と飛躍的に高いにもかかわらず、可逆的な挿入脱離が確認された。これは ClO_4^- が周囲から受ける相互作用が有機電解液と比べ小さいことを示唆している。実際、電荷移動抵抗の温度依存性から界面イオン移動の活性化エネルギーを求めたところ、 29 kJ mol^{-1} となり、 1 mol dm^{-3} HClO_4 溶液と比較すると増大しているものの、依然として Li^+ より著しく小さな値となった。

表 1 1 mol dm^{-3} 電解液の pH およびイオン伝導率 σ / S cm^{-1}

電解液	pH	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	4.70	0.05
ZnSO_4	5.08	0.11
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	3.80	0.12

以上の結果より、亜鉛-アニオン二次電池の正極反応である、黒鉛電極へのアニオン挿入脱離反応は濃厚水溶液を用いても本質的に速い反応であり、入出力特性に優れた電池系となることが明らかとなった。

2-2. 可逆性に優れた亜鉛負極系を達成可能な電解液系の開発

緒言に述べたとおり、亜鉛電極を二次電池に適応するためには dendrite 成長せず、電極表面で均一な析出溶解を達成する必要がある。亜鉛金属負極の析出溶解に関する報告は数多いが、そのほとんどが強塩基性溶液を用いたものである。一方、本研究の対象である亜鉛-アニオン二次電池の正極反応は、水の酸化分解抑制のため酸性溶液の利用が好ましい。そこで本研究では弱酸性溶液における亜鉛の析出溶解挙動について調べた。電解質塩は前項で用いた $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ および ZnSO_4 とし、特にアニオン挿入脱離が確認された $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ と ZnSO_4 溶液については電解質塩の濃度が電気可逆挙動および析出形態に及ぼす影響について詳細に調べた。なお、これらの塩を用いた溶液の pH は表 1 に示す通り、いずれも弱酸性である。

電流密度 0.5 mA cm^{-2} 、電気量 1 mA h cm^{-2} の条件を用い、各電解液中で析出させた Zn 金属の電子顕微鏡(SEM)画像、比較として塩基性条件である 4 mol dm^{-3} $\text{KOH} + 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ ZnO の結果を図 9 に示す。塩基性条件の場合、図 9(a)に示すように樹枝状の結晶形態となることが確認された。これはアルカリ溶液における亜鉛の典型的な挙動である。これに対し $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液では図 9(b)に示すように、巨視的には粒子状の析出形態であるものの、各々の粒子は微細な針状結晶で構成されており、アルカリ溶液と同じく可逆性に乏しいことが予想される。 ZnSO_4 水溶液も同様に巨視的には粒子状の形態が確認される(図 9(c))が、微視的な形態は二次元的な広がりを持つ鱗片状であることが確認された。一方、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液における析出形態はこれらと異なり、全体的に繊維状の形状となった。

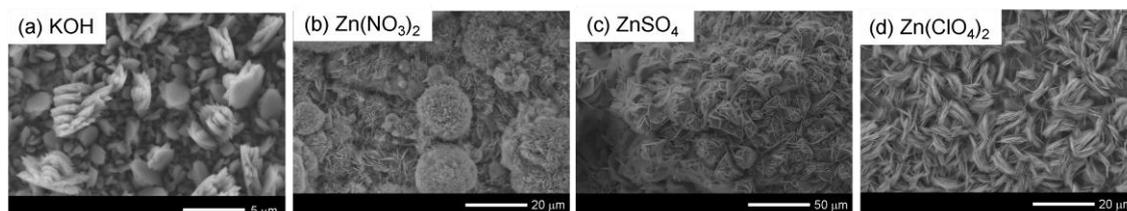


図 9 各電解液中で定電流析出させた Zn の SEM 像

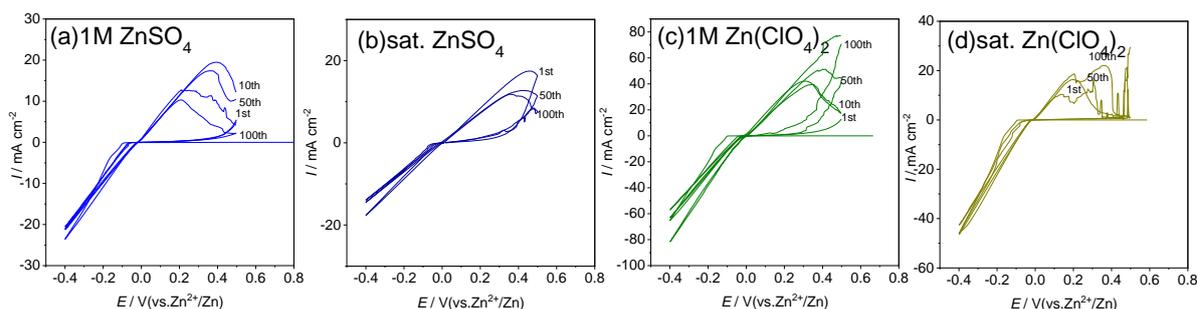


図 10 各電解液における Zn の析出溶解挙動

以上の結果より、水溶液中の亜鉛金属の析出形態は、用いる電解質塩の種類によって大きく影響を受けることが明らかとなった。一般的に析出形態に影響する要因として、反応の律速過程および副反応がある。各溶液のイオン伝導率を測定したところ、表 1 に示す通りいずれも $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であったことより、律速過程の影響は小さいものと考えられる。従って析出形態の違いは、アニオンの副反応による影響が大きいことが示唆された。

析出溶解を繰り返した際の亜鉛の形態は二次電池の性能に大きく影響する。そこでサイクリックボルタンメトリーで析出溶解を繰り返し、析出形態の変化を SEM 観察した。また、それぞれの飽和溶液においても同様の実験を行い、塩濃度が析出溶解の可逆性及び析出形態に及ぼす影響について調べた。なお、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ については、前項においてアニオン挿入脱離が確認されなかったことより、本実験には用いていない。

$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4 \text{ aq}$ および飽和 ZnSO_4 溶液における CV を図 10(a), (b) にそれぞれ示す。0 V を境として酸化還元電流が認められており、可逆的な亜鉛の析出溶解が確認された。還元電流は各サイクルで大きな変化が認められない一方、酸化電流はサイクルごとに電流値が大きく変化しており、 1 mol dm^{-3} 溶液においては 1 サイクル目よりも後続サイクルの方が大きな値を示した。これは前サイクル時に溶解しきれなかった亜鉛金属が次サイクル以降に溶解したのと考えられる。同様の挙動は図 10(c), (d) に示す $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液においても確認されており、特に 1 mol dm^{-3} 溶液において顕著となった。また、飽和 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液では酸化電流が二つのピークを有することが確認される。これは析出した亜鉛の一部が表面被膜によって覆われていることを示唆しており、高電位で被膜が分解され内部の亜鉛が溶解されているものと考えられる。実際、各電解液のクーロン効率を比較(図 11)すると、 ZnSO_4 溶液および $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液は、おおむね 80% 以上の高いクーロン効率を示す一方、飽和 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液は 40% 程度にとどまる結果となった。これは電解液の還元分解が主要因と考えられ、表面被膜の形成を支持するものである。

それぞれの電解液でサイクリックボルタンメトリーを 100 サイクル実施した後の電極の SEM 画像を図 12 に示す。 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4$ および $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液は定電流析出時と同様に、巨視的には粒子状の形態であることが確認される。一方、微細な針状結晶の成長は認められず、バルクの一部として確認されるのみであった。これは析出溶解を繰り返すことでバルク結晶が増大し、微細な針状結晶や鱗片状結晶を取り込んだものと考えられる。飽和 ZnSO_4 溶液中でも同様の挙動が得られており、数十～数百 μm サイズの粒子状析出が主であり、

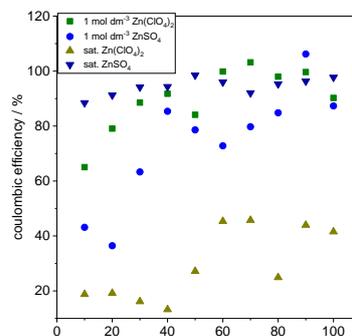


図 11 各溶液における Zn 析出溶解のクーロン効率

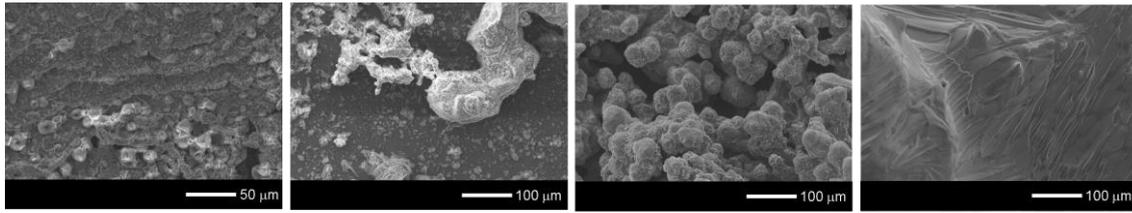


図 12 各溶液における 100 サイクル後の亜鉛の SEM 像

針状を維持したままの結晶成長は認められなかった。これら 3 つの電解液は定電流析出の形態と比較して大きな変化を示さなかったのに対し、飽和 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液は図 12(d)に示すように、粒子状の析出物ではなく、電極全体に平面の析出が得られた。一般的に平滑な析出形態は可逆性に優れるが、本実験では飽和 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液における析出溶解のクーロン効率、他電解液よりも低い。この結果は、繰り返し析出溶解において電解液由来の分解被膜が析出形態に有利に働く一方、被膜自身が安定でなく、析出時の形成と溶解時の酸化分解を繰り返すため、クーロン効率の低下を招いたものと考えられるが、詳細な検討には至っておらず、今後の課題である。

2-3. 亜鉛-アニオン二次電池の試作

これまでの知見を基に、 Zn /飽和 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液/HOPG からなる電池系を構築し、定電流充放電試験を行った。測定条件は充電を 1 mA で 1 時間、放電は電極の反応速度を考慮して 0.2 mA の電流値で 5 時間とし、カットオフ電圧 1.0~3.0 V とした。得られた充放電曲線を図 13 に示す。初回サイクルでは、充電途中でカットオフ電圧に到達しており、充放電の分極も大きい。サイクルを継続すると安定な挙動を示した。充電曲線は 2.5~2.7 V の電圧プラトーを示した。これは ClO_4^- の挿入が図 7 に示すように約 1.6 V(vs.Ag/AgCl)から起こること、亜鉛の標準電極電位を Ag/AgCl 基準に換算すると -0.95 V となることを考慮すると、妥当な電圧であると言える。また、放電曲線は 2.3 V 程度を示しており、本研究の目標である 2 V 級電池として作動可能であることが確認された。充電容量に対し放電容量が 50%程度となった理由は、これまで議論した通り亜鉛負極上での副反応、また、黒鉛電極の活性化障壁が固体側、すなわち、放電時のアニオンの脱離反応にあるためと考えられる。

3. 結言

負極に亜鉛の析出溶解、正極に黒鉛へのアニオン挿入脱離反応を利用した水溶液系 2 V 級亜鉛-アニオン二次電池の開発を目指し、電解液の組成が電極反応に及ぼす影響について詳細に調べた。その結果、正極反応の活性化障壁は従来のリチウムイオン二次電池とは異なり、黒鉛電極側に活性化障壁があること、濃厚水溶液を用いても有機電解液よりもはるかに小さな活性化エネルギーとなることを見出した。また、弱酸性を示す濃厚水溶液中で、亜鉛金属は繰り返し析出溶解を行ってもデンドライト成長を抑制可能であることが示唆された。これらの知見を踏まえ、飽和水溶液を用いた亜鉛-アニオン二次電池を試作し、2 V 以上の放電を達成した。

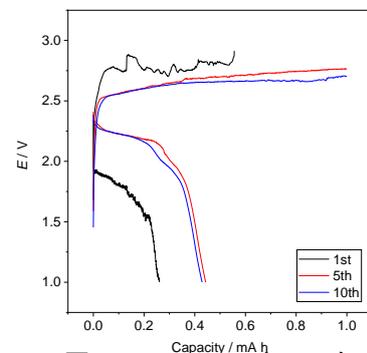


図 13 Zn-アニオン二次電池の充放電挙動

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援をいただきました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

1. T. Abe, F. Sagane, M. Ohtsuka, Y. Iriyama and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005).
2. F. Sagane, *Electrochemistry*, **90** (2022).
3. F. Sagane and T. Suzuki, *J. Electrochem. Soc.*, **169** (2022).