

生分解性イオン液体と MXene による 亜鉛イオン二次電池の研究

東北大学 大学院工学研究科 ロボティクス専攻

山田駿介*

1. はじめに

最先端エレクトロニクスの将来像として、フィジカル空間の情報を無線センサ端末により収集し、ビッグデータ解析することで、豊かな社会を目指す Society 5.0 が注目を集めている。[1-3]フィジカル空間から膨大なデータを抽出するため多くのセンサが必要であり、消費されるセンサの数は 2020 年には年間 10 兆個のセンサが消費されると試算されている。そのため、設置後のセンサは回収できず、電子部品のごみ (e-waste) は年間 7400 万トンと試算されている。無線センサ端末は環境中に廃棄されるものと想定され、経年劣化により有害物質が漏洩して深刻な環境汚染を引き起こす恐れがある。そこで、図 1 に示すように、センサが設置後に環境中で分解・吸収されれば、地球上で循環するエレクトロニクスのエコシステムを構築でき、SDGs 実現に向けたインパクトは計り知れないのではと考えた。[4-6]しかしながら、既存のエレクトロニクスの多くの材料は生分解性を有しておらず、無線センサ端末の蓄電素子の電解質は有毒・有害なものが多い。[7]そこで、生分解性を示す電解質を用いて、使用後に環境中に吸収され

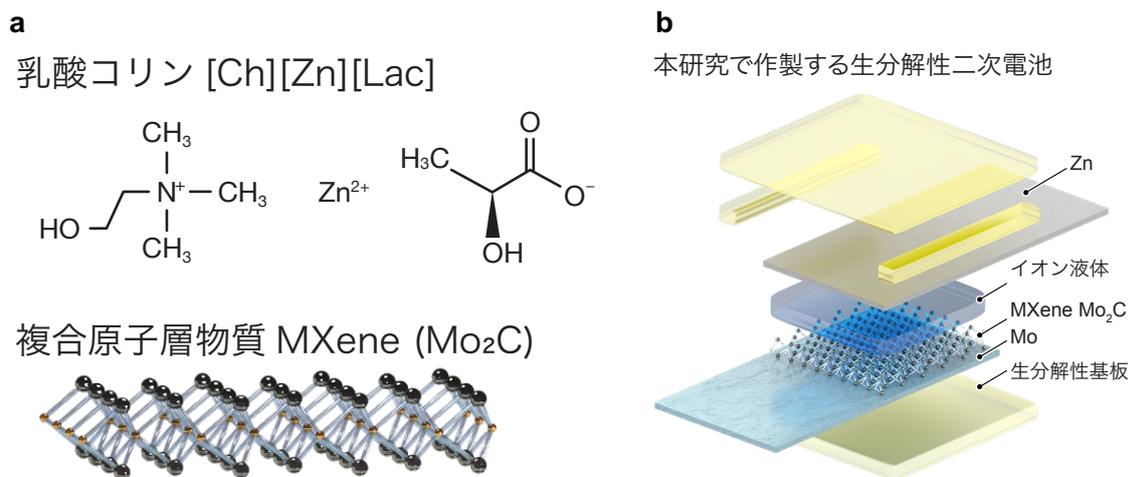


図 1. (a) 本研究で使用する Zn イオンをドープしたイオン液体と複合原子層物質。
(b) 本研究で実現する亜鉛イオン二次電池

る亜鉛イオン二次電池を提案する。本研究の核となる電解質に関しては、従来の水系溶媒や有機溶媒を使用するのではなく、図 1a に示すように、生体物質であるコリン([Ch])と乳酸([Lac])と、その塩である乳酸亜鉛[Zn][Lac]を用いたイオン液体[Ch][Lac][Zn]を使用することを提案する。図 1b に示す、[Ch][Lac][Zn]と亜鉛電極により環境調和性をもつ亜鉛イオン電池を実現して、e-waste の問題を解決し、持続可能なエレクトロニクスの実現を目指したいと考えている。

2. 実験結果・考察

「Zn イオンをふくむイオン液体の合成と評価」

アニオンとカチオンからなるイオン液体は、大きな電位窓と不揮発性という特徴をもち、電解質として有望である。しかしながら、イオン液体は亜鉛イオンをもたないため、亜鉛イオン二次電池の電解質としては使用できない。そこで、イオン液体に Zn イオンをドーピングして、イオンを Zn 電極に析出・溶解することで、亜鉛イオン二次電池を実現する。生分解性イオン液体[Ch][Lac]に、塩 ([Zn][Lac]) を溶解することで、Zn イオンをドーピングした。[Ch][Lac]の合成に関しては、炭酸コリンと乳酸をモル比 1:1 で混合し、さらにスターラーで 24 時間攪拌した。溶液からの泡の発生が停止し、炭酸コリンと乳酸の反応が完全に終了したことを確認し、溶液をナスフラスコに移した。[8,9]その後、ロータリーエバポレータで溶液を 50°C に加熱しながら 5 時間、圧力 5 kPa で水分を蒸発させた。さらに、圧力 10 Pa、温度 50°C の真空乾燥機で加熱し、残存する水分を揮発させイオン液体を得た。このイオン液体に乳酸亜鉛をモル比 [Ch][Lac]:[Zn][Lac]=95:5 で溶解して、亜鉛をドーピングした。

「複合原子層物質 Mo₂C の合成と評価」

生分解性をもつ材料 Mo₂C から MXene (Mo₂C) を合成して、電極として使用した。はじめに MXene 前駆体であるバルク Mo₂C と Ga を混合して、温度 850°C、48 時間加熱することで、合金 Mo₂Ga₂C を作製した。得られた合金を塩酸に浸漬することで、未反応 Ga を溶解した。Mo₂Ga₂C は二次元ナノシート構造 (Mo₂C) が、Ga を介して積層しており、Ga を除去することで MXene-Mo₂C を得ることができる。そこで、50%フッ酸 (HF) と Mo₂Ga₂C を容器に入れて Ga をエッチングした。HF エッチング後の合金 (Mo₂CT_x) を超純水に入れ、超音波処理して MXene-Mo₂C を剥離し、図 2a に示す、ナノシートをふくむ水溶液を遠心分離で回収した。この水溶液をバキュームフィルタリングすることで、ポリプロピレンメンブレンフィルター上に MXene-Mo₂C を堆積させ、真空乾燥することで MXene-Mo₂C 膜を得た。図 2b に MXene-Mo₂C の断面を電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、無数のナノシートが積層した構造を持つことが判明した。さらに、その断面をエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により原子マッピングを得たところ、その大部分が Mo と C であることが判明した。部分的に Ga が検出されたが、遠心分離時に Mo₂Ga₂C が混入し、コンタミネーションしたと考えられる。透過型電子顕微鏡(TEM)をもちいて、単層 MXene-Mo₂C の構造を観察した。その結果、図 2c に示す高角度散乱暗視野法 High-angle annular dark field -scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) 画像から、単層 MXene-Mo₂C は Mo のハニカム構造を持つことが判明した。さらに、環状明視野法 Annular bright-field scanning transmission electron microscopy (ABF-STEM)画像から、Mo が形成

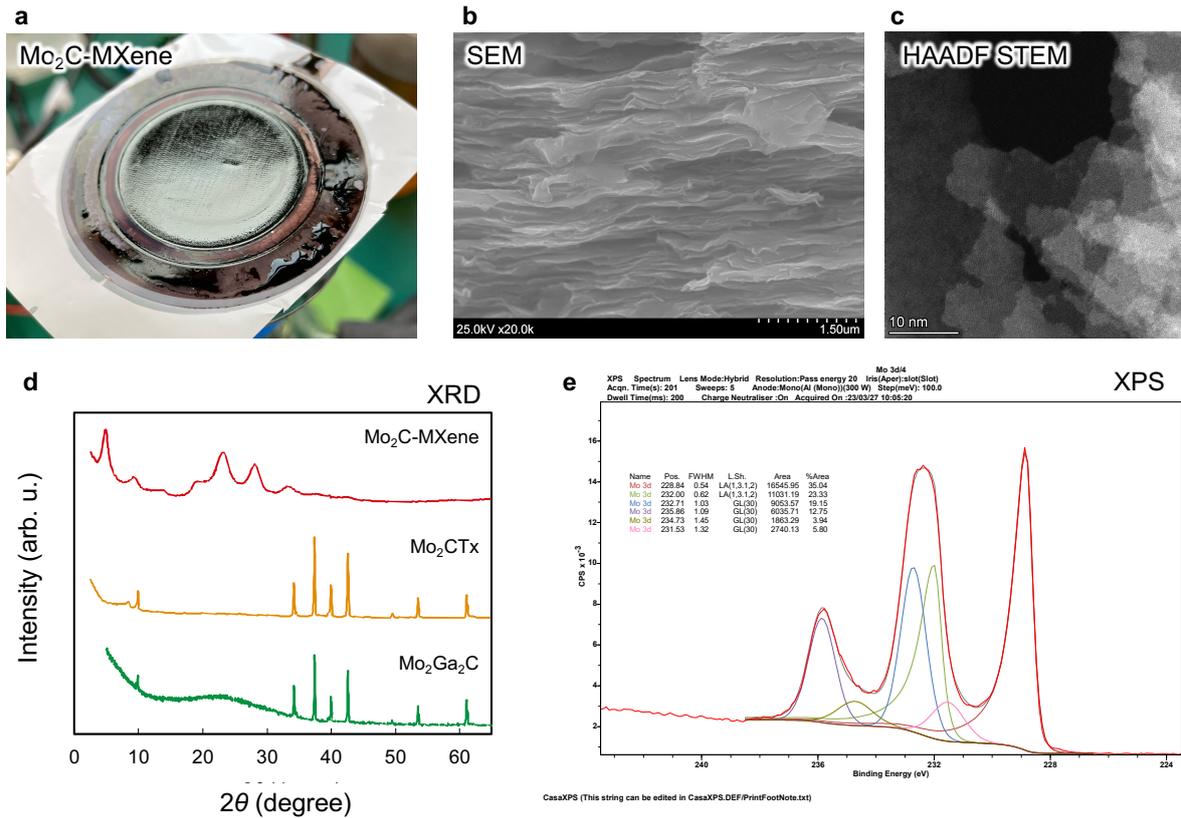


図 2. (a)合成した複合原子層物質 MXene-Mo₂C とその (b) SEM と (c) STEM 画像。MXene-Mo₂C の (d) XRD パターンと (e) XPS スペクトル

するハニカム構造の中央に炭素原子が存在することが判明した。図 2d に、Mo₂Ga₂C、Mo₂CT_x、MXene-Mo₂C の X 線回折 (XRD) パターンを示す。Mo₂Ga₂C は層構造由来のピークを $2\theta = 9.9^\circ$ に示した。さらに、Mo₂Ga₂C を HF でエッチングすることで、Mo₂CT_x は $2\theta = 9.9^\circ$ に加えて $2\theta = 8.5^\circ$ にピークを示した。これは Ga 層がエッチングされたことで、その隙間に水の単分子 (ファンデルワールス半径 2.8Å) が入り込み新たな結晶ピークが出現したと考えられる。MXene-Mo₂C は $2\theta = 4.9^\circ$ にピークを持ち、d スペーシングは 36.1 Å であることが判明した。MXene-Mo₂C の表面状態を、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて評価した。図 2e に示す Mo のコアレベルスペクトルより、228.8 および 232.0 eV の急峻なピークは、Mo-C 3d_{5/2} と Mo-C 3d_{3/2} に由来するものと考えられる。さらに、MXene-Mo₂C の分解スペクトルは、232.7 および 235.9 eV のピークは酸化状態 (Mo⁶⁺) の Mo 3d_{5/2} と Mo 3d のスピン軌道成分に由来するものと考えられる。231.5 および 234.7 eV の小さなピークは、それぞれ酸化状態 (Mo⁵⁺) の Mo 3d_{5/2} と Mo 3d_{3/2} に対応すると考えられる。MXene-Mo₂C は大気中で保管していたため、その表面が酸化したと考えられる。MXene-Mo₂C のコアレベル C 1s XPS スペクトルは、282.7、284.6、286.0、287.6、および 288.6 eV に deconvolute でき、C-Mo-T_x、C-C、C-H_x、C-O、および COO にそれぞれ対応するピークと考えられる。MXene-Mo₂C の XPS スペクトルでは、Mo-C ピーク以外のピークは、保管中の大気露出による水の吸着などによるものと考えられる。さらに、MXene-Mo₂C の O 1s XPS スペクトルを観察したところ 529.7 eV の deconvolute したピークは、Mo 3d と同様に Mo 酸化物の存在を示すことが判明した。そのほかの 530.4、531.8、および 533.5 eV のピークは、それぞれ C-Mo-O_x (O 終端)、C-Mo-(OH)_x (OH 終端)、および C-Mo-(OH)_x-

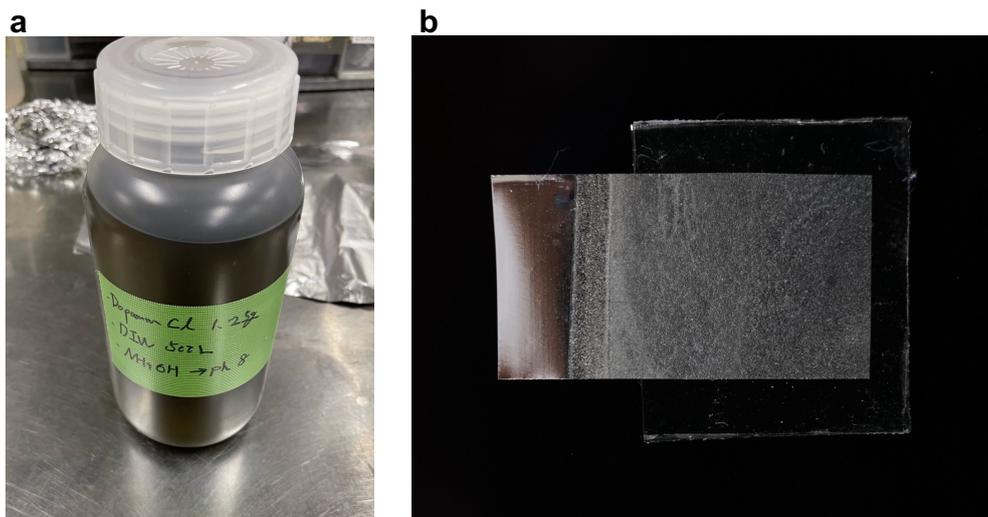


図 3. (a)合成したポリドーパミン。(b) Mo 箔上に成膜した MXene-Mo₂C と PDA 電極

H₂O_{ads}（強く吸着した水を伴う OH 終端）に由来するものと考えられる。電子顕微鏡による観察、X 線分光法から MXene-Mo₂C の合成に成功した。Zn イオンと電気化学反応をしめす材料としてポリドーパミン（PDA）を合成した。塩化ドーパミンを超純水に溶かし質量濃度 2.5 g L⁻¹ 含む水溶液を準備した。そして、アンモニア水（28%）を微量添加し、pH を約 8.0 に調整し、その後小型のポンプで 3 日間バブリングした。その結果、図 3a に示すように水溶液中に PDA が合成し、焦げ茶色の水溶液が得られた。この水溶液を、ポリプロピレンフィルタを用いてバキュームフィルタリングし、フィルタに堆積した物質を真空乾燥したところ、茶色の PDA 粉末が得られた。

「Zn を含むイオン液体と Mo₂C を用いた亜鉛イオン二次電池の作製と評価」

集電体としては Mo 薄膜を使用し、その表面に MXene-Mo₂C と PDA をふくむ電極を成膜した。厚み 10 μm の Mo 箔を 40 mm×40 mm にカットし、その上に正方形 30 mm×30 mm の穴が空いたシリコンゴムをのせた。さらに、PTFE のジグを重ねてシリコンゴムを固定し、正方形 30 mm×30 mm の領域に Mo 箔を露出させた。この露出箇所に MXene-Mo₂C と PDA が分散した水溶液を流し込み、超純水を乾燥させることで図 3b に示すように Mo 表面上に MXene-Mo₂C と PDA を成膜した。最後にイオン液体とポリマー PVA を混合した水溶液を塗布して、電極の表面をイオンゲルでおおい、電極-電解質-電極構造を作製した。亜鉛イオン二次電池の特性評価には、サイクリックボルタンメトリー (CV)・ガルバノスタティックチャージ-ディスチャージ (GCD) を行い、電気化学的安定性、エネルギー容量、出力電力、充放電耐性の評価を行うことを考えている。

3. まとめ

本研究では、亜鉛イオン二次電池の実現に向けて、Zn イオンを含むイオン液体と、MXene-Mo₂C を用いた電極材料を合成し、その特性を評価した。はじめに、イオン液体 [Ch][Lac] に Zn イオ

ンをドーブし、Zn イオンの溶解特性を検討した。さらに、Mo₂Ga₂C 合金の Ga を HF を用いてエッチングして、MXene-Mo₂C を合成し、その結晶構造や表面結合状態を XRD や XPS で評価した。これらの材料を用いて、MXene-Mo₂C とポリドーパミンを Mo 集電体上に成膜し、イオン液体を電解質とする電池構造を作製した。今後の方針として、CV や GCD で電池特性を評価する予定である。

4. 謝辞

本研究は公益財団法人 天野工業技術研究所の助成を受けて遂行しました。ここに厚く感謝申し上げます。

5. 参考文献

- [1] J. K. Chang, H. Fang, C. A. Bower, E. M. Song, X. G. Yu, and J. A. Rogers, "Materials and processing approaches for foundry-compatible transient electronics," (in English), *P Natl Acad Sci USA*, vol. 114, no. 28, pp. E5522-E5529, Jul 11 2017, doi: 10.1073/pnas.1707849114.
- [2] S. W. Hwang *et al.*, "A Physically Transient Form of Silicon Electronics," (in English), *Science*, vol. 337, no. 6102, pp. 1640-1644, Sep 28 2012, doi: 10.1126/science.1226325.
- [3] D.-H. Kim *et al.*, "Silicon electronics on silk as a path to bioresorbable, implantable devices," *Applied physics letters*, vol. 95, no. 13, p. 133701, 2009.
- [4] M. Baumgartner *et al.*, "Resilient yet entirely degradable gelatin-based biogels for soft robots and electronics," *Nature Materials*, vol. 19, no. 10, pp. 1102-1109, 2020.
- [5] C. M. Boutry *et al.*, "A stretchable and biodegradable strain and pressure sensor for orthopaedic application," (in English), *Nature Electronics*, vol. 1, no. 5, pp. 314-321, May 2018, doi: 10.1038/s41928-018-0071-7.
- [6] S.-K. Kang *et al.*, "Bioresorbable silicon electronic sensors for the brain," *Nature*, vol. 530, no. 7588, pp. 71-76, 2016.
- [7] A. Nedjalkov *et al.*, "Toxic Gas Emissions from Damaged Lithium Ion Batteries—Analysis and Safety Enhancement Solution," *Batteries*, vol. 2, no. 1, p. 5, 2016. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2313-0105/2/1/5>.
- [8] S. Yamada, "Bioderived Ionic Liquids with Alkaline Metal Ions for Transient Ionics," *Small*, vol. 19, no. 36, p. 2302385, 2023/09/01 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/sml.202302385>.
- [9] S. Yamada, "A Transient Pseudo-Capacitor Using a Bioderived Ionic Liquid with Na Ions," *Small*, vol. 19, no. 15, p. 2205598, 2023.