

研究成果報告書

所属機関
信州大学 工学部

職名
助教

氏名
清水 雅裕

研究テーマ

亜鉛の析出形態制御に基づく高性能空気電池の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

Zn金属空気電池は、正極活物質に相当する酸素を電池内に予めもたず、電池内部の大半を負極活物質で占有することができるため、従来のLIBの5倍に相当するエネルギー密度 (1300 Wh kg^{-1}) を示す。また、電解質が水溶液系であり不燃性であるため、安全性の高い蓄電池を構成できることは極めて重要な点である。しかしながら、負極の充電反応において、電流分布の不均一性が原因となり、図1に示すようにZnは低電流密度下ではスポンジ状に、高電流密度下ではデンドライト状に成長してしまう。この望ましくない成長が一度起きると電極内の電流分布がさらに偏るため、充放電サイクルにともないその形状は一層発達し、最終的には原型をとどめないまでに形状変化が進行する。この場合、一様にZnの溶解（放電）が進行せず、デッドZnの生成、すなわちZnが電気的に孤立し、容量劣化を招くこととなる。最悪の場合、針状に成長したZnがセパレータを突き破ることで内部短絡が起き、電池の熱暴走を引き起こしかねない。従って、第1回目のZnの析出形態の制御が極めて重要となる。そこで本申請課題では、これまで産業界で培われてきた「めっき技術」を活用し、界面活性剤や添加剤の併用によるZnの平滑化析出の実現とその作用機構の解明に取り組み、Zn空気電池の高性能化に挑戦することとした。

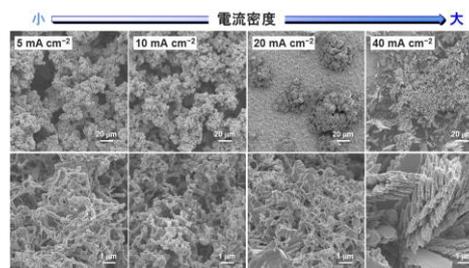


図1 0.25 M ZnO/4 M KOH 水溶液において、種々の電流密度で1回目に析出させたZnの電子顕微鏡像。倍率/上段: $\times 100$ 倍, 下段: $\times 10000$ 倍。

2. 研究成果および考察

Znめっきは産業界において代表的な防錆技術の1つとして活用されている。その電着均一性を高めるために界面活性剤や有機添加剤がしばしば使用されているが、平滑化に関する学術的研究例は極めて少ない。これは、“めっき処理技術（めっき浴構成成分/処理条件）”がとりわけ産業界を中心に“ブラックボックス化”されていることに起因する。膨大なデータベースから種々添加剤を検討した予備的な研究において、カチオン系界面活性剤であるトリメチルステアリンアンモニウムクロリド（STAC）を1 mM以上添加した電解質において、Zn析出の劇的な平滑化を達成した。電解質への界面活性剤の添加がZnの析出形態制御において極めて有効であるが、その作用機構は大きな謎であり、これを明らかにすることはZn空気電池の高性能化への指針につながる。そこで本研究では、①イオン性、②分子サイズ、③各結晶面への吸着特性の観点から、Znの平滑化における界面活性剤の作用機構の解明を試みた。①はじめに、アルカリ電解質溶液（0.25 M ZnO/4 M KOH）をベースとし、カチオン・ノニオン・アニオン系界面活性剤を加えた。これを用いて定電流析出させたZnの形状を電子顕微鏡により観察した。②次いで、極めて高い平滑性をもたらした電解質溶液において、Znの結晶成長と電流密度との関係解明を試みた。③界面活性剤の吸着現象が析出形態制御に有効であることを明らかにした後、それらの電離したカチオン・アニオンの擬似的なイオン性をゼータ電位測定により測定した。④最も高い平滑性をもたらした電解質溶液を用いて、ハーフセル試験においてZnの析出-溶解のサイクル試験およびZn/Zn対称セルを用いた電解質の安定性を評価した。

電流密度： 10 mA cm^{-2} の条件で 10 mA h cm^{-2} の電流容量分だけZnを析出させた際の電位プロファイルを図2に示す。添加を一切含まないものでは、約 $-50 \text{ mV vs. Zn/Zn}^{2+}$ においてZnが析出し、 2 mA h cm^{-2} に至るまで一定の電位を示した後、わずかに電位が上昇した。これは、反応場の増大（表面積の増大）すなわち、Znが苔状成長したことを示唆するものである。SDS, PAAを含むもの電解質では、添加剤フリーと同様の挙動となった。これに対し、四級アンモニウムを含むものでは、 -90 mV におい

て電析反応が進行しており、これがZnの成長を抑制する方に作用していることが分かった。析出物の電子顕微鏡像を観ると、SDS添加の電解質では添加剤フリー電解質と同様に苔状析出となり、添加の効果は認められなかった。PAAを加えたものでは、粒子が連なった形状をとったものの最終的に苔状成長となった。他方、STAC（カチオン系界面活性剤）を添加したものでは、他と比較して極めて高い平滑性を有する析出形態が得られた。それらの断面像を比較すると、STAC以外の3つの系では、理論厚17 μm に対して100 μm 以上の嵩高い析出物が形成されたものの、STACを用いたものでは極めて高い平滑性が得られた（図3）。

ゼータ電位測定および速度論的解析から、STACの電離カチオンがZn表面に吸着し、過度な電析反応を抑制することで沿面成長を促していることを確認した（図4）。このカチオン性界面活性剤がもたらす平滑化効果についてより詳しく調査するために、その鎖長が異なる種々の四級アンモニウム塩を1 mM 添加した電解質を調製し、同様の実験を実施した。四級アンモニウムカチオンの析出形態に対するアルキル鎖長依存性を調査した。C1およびC8においては、添加剤フリー電解質と同様に苔状形態を示した。鎖長が10以上のものでは、平滑化析出が達成された（図5）。また、交流インピーダンス測定の結果、鎖長にともない電荷移動抵抗が増大していることを確認した（図6）。これは、表面に吸着した四級アンモニウムがZnの電析反応を抑制していることを意味するものである。また、アルキル鎖長が増大すなわち、カチオンの嵩高さが増すと共にその電析反応速度が小さくなることが分かった。以上のことから、静電吸着に基づくカチオンの吸着とその立体障害性によりZnの析出形態を制御可能であることが分かった。上記のなかで最も高い平滑性を示したSTACを用いて長期サイクル試験を実施した結果、300サイクルまでの間で一切の容量低下なく安定した性能を得ることができた。

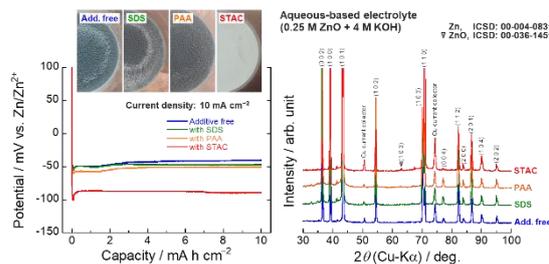


図2 種々の添加剤を含むアルカリ電解質溶液（0.25 M ZnO/4 M KOH）からZnを定電流条件下で析出させた際の電位プロファイルと析出物のXRDパターン。

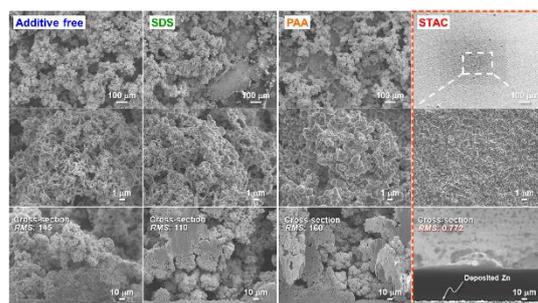


図3 種々の添加剤を含むアルカリ電解質溶液（0.25 M ZnO/4 M KOH）から析出させたZnの電子顕微鏡像。

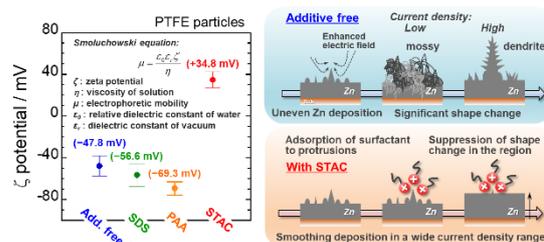


図4 ゼータ電位測定結果：添加剤を含む種々の電解質溶液にPTFE粒子を加え、ゼータ電位測定を行った。

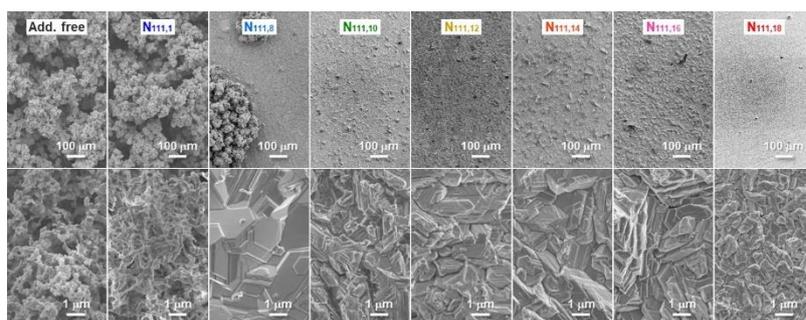


図5 0.25 M ZnO/4 M KOH with 1 mM additive 水溶液において、電流密度：10 mA cm^{-2} 、電流量：10 mA h cm^{-2} の条件下で電析したZnの電子顕微鏡像。倍率/上段： $\times 100$ 倍、下段： $\times 10000$ 倍。

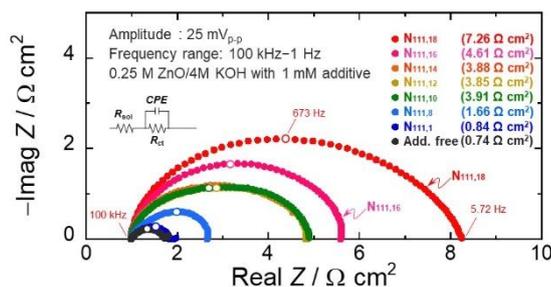


図6 Zn/Zn 対称セルの交流インピーダンス測定結果。電解質溶液：0.25 M ZnO/4 M KOH with 1 mM additive

3. 将来展望

充放電（Zn析出－溶解）時における電解質の電気化学的分解（ H_2 発生）を抑制するためには、塩基性水溶液を用いて H^+/H_2 の平衡電位をより卑にシフトさせる必要があるため、本研究ではアルカリ水溶液電解質を用いた。この場合では、 Zn^{2+} は溶液中で $[Zn(OH)_4]^{2-}$ の状態で存在する。放電（Zn溶解）時における電極－電解質界面近傍では $[Zn(OH)_4]^{2-}$ の濃度が飽和溶解度を超えるため、 $Zn(OH)_2$ や ZnO となってZn電極上に沈殿する可能性がある。これらは、次サイクル以降のZn析出において、針状や苔状などの不均一な析出形態を招く原因にもなる得る。このため、副反応の発生条件の検討と詳細な現象理解が極めて重要である。現在は、水晶振動子マイクロバランス（QCM）を用いた微小な重量変化の検出に基づいて、塩基性水溶液中におけるZn負極の充放電反応中の副反応について調査しているところであり、第1サイクル目のみでなく充放電サイクルを繰り返しても安定に動作させるためにはその劣化機構の詳細の理解が必要であると考えている。今年度中に研究成果をまとめて論文を投稿する予定である。

4. 研究発表

発表論文

- (1) M. Shimizu, K. Yamaguchi, H. Usui, N. Ieuji, T. Yamashita, T. Komura, Y. Domi, T. Nokami, T. Itoh, H. Sakaguchi, *Journal of The Electrochemical Society*, **167** (2020) 070516.
Piperidinium-based Ionic Liquids as an Electrolyte Solvent for Li-Ion Batteries: Effect of Number and Position of Oxygen Atom in Cation Side Chain on Electrolyte Property
- (2) M. Shimizu, T. Ogasawara, T. Ohnuki, S. Arai, *Materials Letters*, **261** (2020) 126993.
Multi-layered copper foil reinforced by co-deposition of single-walled carbon nanotube based on electroplating technique
- (3) M. Shimizu, K. Hirahara, Y. Ishida, S. Arai, *Journal of The Electrochemical Society*, **166** (2019) A2242–A2244.
Alkyl-Chain-Length Dependence of Quaternary Ammonium Cation on Zn Deposition Morphology in Alkaline-based Electrolytes
- (4) M. Shimizu, K. Hirahara, S. Arai, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21** (2019) 7045–7052.
Morphology control of zinc electrodeposition by surfactant addition for alkaline-based rechargeable batteries

学会発表

- (1) M. Shimizu, K. Hirahara, Y. Ishida, S. Arai, Influence of Alkyl-Chain-Length of Quaternary Ammonium Cation on Zn Deposition Morphology in Alkaline-Based Electrolyte, The Electrochemical Conference on Energy and the Environment (ECEE 2019), Scottish Events Campus (SEC), Glasgow, Scotland (2019年)
- (2) M. Shimizu, K. Hirahara, S. Arai, Morphology Control of Zinc Electrodeposition By Surfactant Addition for Alkaline-Based Rechargeable Batteries, The Electrochemical Conference on Energy and the Environment (ECEE 2019), Scottish Events Campus (SEC), Glasgow, Scotland (2019年)
- (3) 石田有希, 清水雅裕, 平原弘一, 新井 進, アルカリ電解液中への四級アンモニウム塩添加がZnの析出形態にあたる影響, 2019年電気化学秋季大会 (2019年)
- (4) 平原弘一, 清水雅裕, 新井 進, 金属空気電池を指向した亜鉛の析出形態制御, 日本化学会秋季事業第8回CSJ化学フェスタ2018 (2018年)