

## 水系電解質を用いた金属亜鉛を負極とする二次電池の魅力

亜鉛金属を負極とする安価で安全な高容量二次電池への応用を目的とした水系電解質をベースとする新たな二次電池系は、電力貯蔵など再生可能エネルギーの有効利用を目的とした据え置き型二次電池としての応用が期待される。(右図)

### 研究成果

広範な濃度領域における炭酸系( $K_2CO_3$ ,  $KOH + K_2CO_3$ )水溶液電解液の諸物性と同系中での電解液組成が亜鉛の酸化還元挙動に及ぼす影響に関する知見を得る中、**亜鉛を水溶液電解質中で二次電池用負極として利用可能な系を見いだした。**

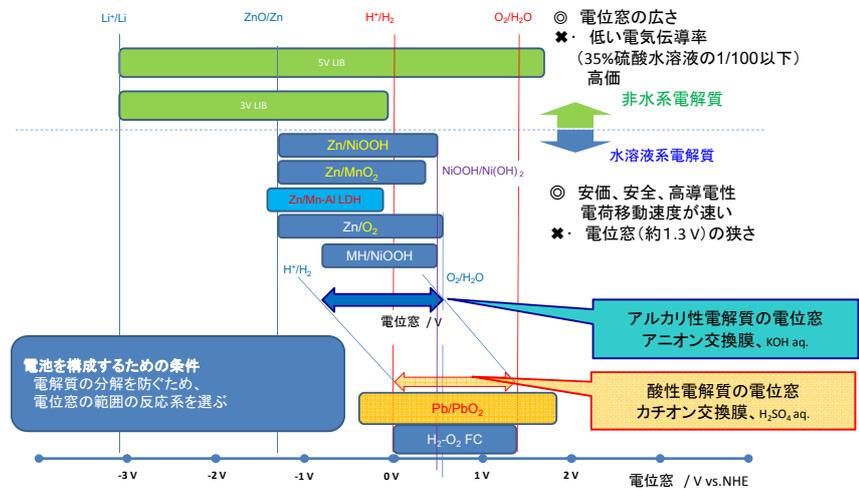


図 水溶液と非水溶液電解質を用いた様々な二次電池の電位窓

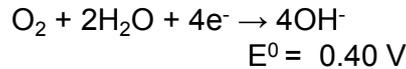
## 水系電解質で使える二次電池用金属負極とZn-Air 二次電池

### Zinc-Air Battery

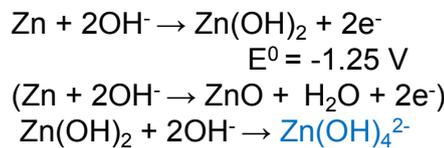
- 資源が豊富で安価
- 高容量・高エネルギー密度
- 水系電解質で作動可能

### Zinc – Air Battery

Cathode :



Anode :



Overall cell reaction :

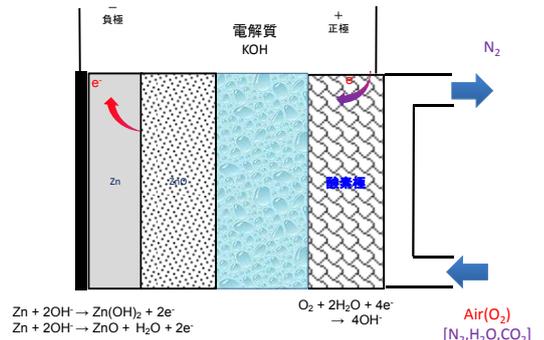
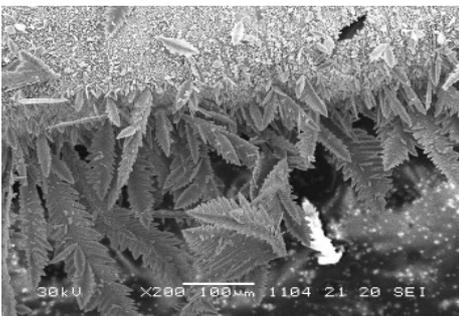


図 空気亜鉛二次電池の反応と構造

### 問題点

- 充放電時における  
亜鉛のデンドライト形成  
亜鉛の幾何形状変化



## デンドライト抑制に関する報告例

### 1. 低亜鉛溶解性電解質の利用

0.5~5 M  $K_2CO_3$ , 0.05~2 M  $KOH + 5 \text{ M } K_2CO_3$

T. ISHIDA, and K. KATAKURA,

Electrochemistry, 83(10), 864–866 (2015)

### 2. 亜鉛電極の表面処理

AEI-coated ZnO in 4M KOH

K. Miyazaki et. al, Electrochemistry, pp725-727, 80 (2012)

### 3. 多孔質電極の利用

Porous silicon, 0.1 M  $ZnSO_4 + 0.5 \text{ M } Na_2SO_4$

R. Koda et. al, ECS Electrochemistry Letters, 2 (2) D9-D11 (2013)

- 電解質中への $CO_2$ 溶解、炭酸塩の析出
- 低い亜鉛負極の充放電効率

安価で電気伝導性の高い  
新規な低亜鉛溶解性電解質の開発



## 濃厚炭酸系展開質

### 亜鉛の溶解度

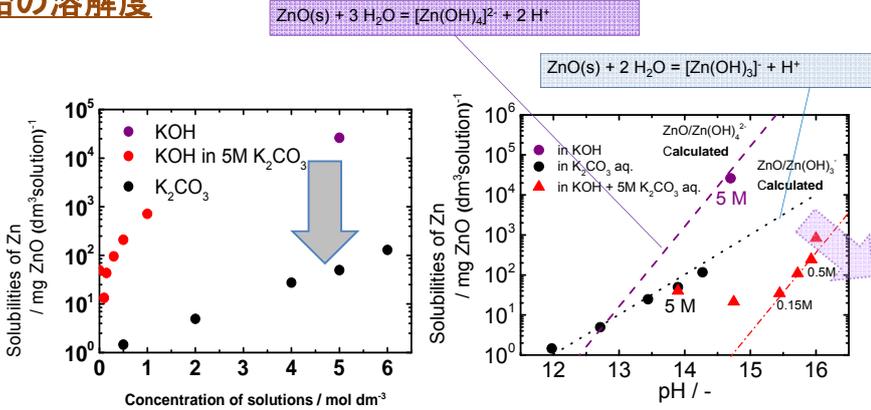


Fig. Solubility of ZnO in alkaline solutions at 25°C.

#### 炭酸系

亜鉛溶解度が同濃度のKOHの1/500以下  
pHに対して傾き1の直線関係  
⇒ Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>として溶解

#### 濃厚炭酸+KOH系

亜鉛溶解度が同pHのKOH系の1/1000以下  
pHに対して傾き2の直線関係  
⇒ Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>として溶解

**濃厚炭酸系水溶液が、  
新規低亜鉛溶解性電解質として期待できる**

### 亜鉛負極に適した新規電解質組成

—低濃度KOH—濃厚K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液系での亜鉛の充放電挙動—

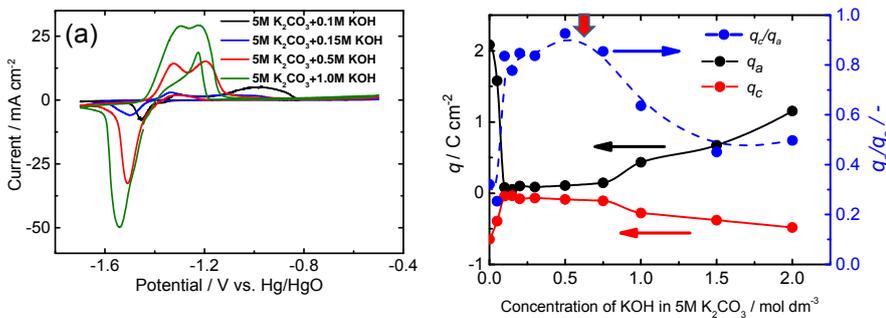


Fig. The second cycle of the cyclic voltammograms of Zn in (a) 0.1-1M KOH+ 5M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and (b) 0-1.5 M KOH + 5M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at the scan rate of 20 mV s<sup>-1</sup>; (c) the dependence of oxidation and reduction electricity (q<sub>a</sub>, q<sub>o</sub>) and the ratio of q<sub>o</sub>/q<sub>a</sub> on KOH conc. in 5 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

#### KOH添加の影響

>0.15M

酸化還元電流が急激に低下、還元効率も低い

>0.5M

酸化還元電流、還元効率は緩やかに増加

0.5 M

酸化還元電流は小さいが還元効率は最大

0.5M>

電流は緩やかに増加するが還元効率は低下

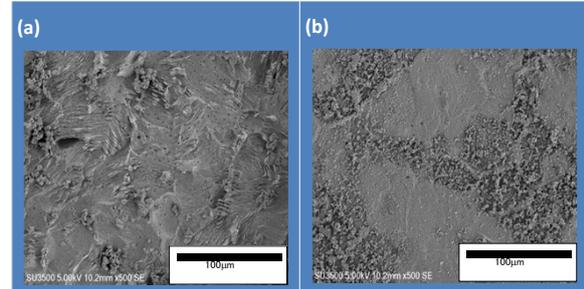
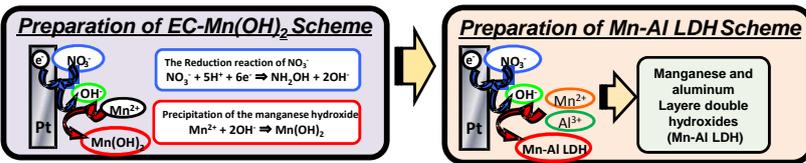


Fig. SEM images of Zn surfaces after 50 charge-discharge cycles in ZnO saturated (a) 5 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and (b) 0.5 M KOH + 5 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at the current density of 3.2 mA cm<sup>-2</sup> for 10 mins for each discharge/charge steps.

### 水系電解質で作動する金属負極を用いた二次電池展開<sup>2)</sup>



Electrochemical process was applied to prepare Layered Mn and Al Double Hydroxides (Mn-Al LDH) for cathode materials of a new aqueous battery.

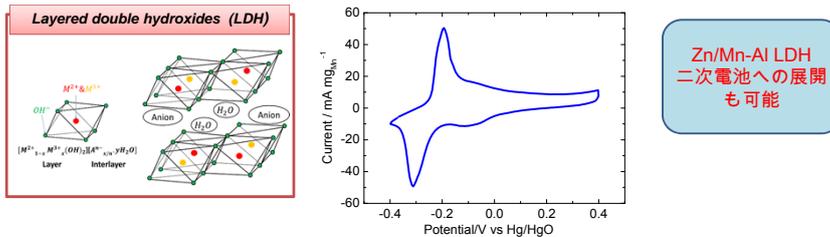


Fig. Cyclic voltammograms of the electrochemically coprecipitated Mn-Al LDH in 2 M KOH

#### 今後の展開

炭酸系水溶液の電解質としての利用研究は少ない

- 炭酸系での亜鉛の酸化還元挙動に関する基礎研究
- 出力電流密度の向上と長期的な安定性の評価
- 空気—亜鉛二次電池
- 空気極の開発
- 金属亜鉛—酸化物正極を用いた水溶液系新規二次電池
- 空気極以外の正極と組み合わせた新規二次電池展開
- 本系に適した粒子径を有する亜鉛粒子の開発
- 濃厚炭酸塩を電解質とする新規電解系の創出

#### 本技術に関するその他の情報

【発明の名称】 デンドライト形成を抑制した亜鉛負極電解系の構築法

【出願番号】 特願2013-177590 (平成25年8月29日)

【公開番号】 特開2015-046335 (平成27年3月12日)

【出願人】 独立行政法人国立高等専門学校機構

【発明者】 奈良工業高等専門学校 物質化学工学科 片倉 勝己

[katakura@chem.nara-k.ac.jp](mailto:katakura@chem.nara-k.ac.jp) / 0743-55-6160

【関連論文】 1) T.Ishida, S.Nakata, S.Tsujimoto, H.Yamada, and K.Katakura, *Electrochemistry*, 83(10), 864-866 (2015)

2) C.Obayashi, M.Ishizaka, T. Konishi, H. Yamada, and K. Katakura, *Electrochemistry*, 80(11), 1-4 (2012)

