

称号及び氏名	博士（工学） 甄 誠
学位授与の日付	2025年3月31日
論文名	「Research on Performance Improvement of Rechargeable Alkaline Zinc Battery (アルカリ亜鉛負極二次電池の性能向上に関する研究)」
論文審査委員	主査 井上 博史 副査 椎木 弘 副査 安田 昌弘

## 論文要旨

世界人口の増加や発展途上国の経済成長などにより世界のエネルギー消費量は今後ますます増加すると見込まれているが、エネルギー資源は化石燃料に依存している。石油、天然ガスなどの化石資源には限りがあり、今後世界規模でエネルギーの需給関係が逼迫すると予想されている。また、環境問題への意識の高まりから、CO<sub>2</sub>などの温室効果ガスの排出を削減することが必須になっている。エネルギー需給関係の緩和およびCO<sub>2</sub>の削減には化石燃料から持続可能なグリーンエネルギーへの転換が必要である。この目的を達成するための方策の一つとして、リチウムイオン電池などの二次電池をエネルギー貯蔵・変換デバイスとして使用することが活発に検討されている。しかしながら、脱化石燃料を進めるためには、化石燃料のもつエネルギー密度に近い、リチウムイオン電池より遥かに高いエネルギー密度をもつ革新的二次電池が必要とされ、様々な新型二次電池が開発されている。Mg、Al、Znのように酸化されて多価イオンを生成する多価金属負極二次電池は、リチウムイオン電池より遥かに高エネルギー密度が期待される革新的二次電池の一つである。多価金属負極二次電池の中で、Znを負極に使用した亜鉛負極二次電池（RZB）は、体積エネルギー密度が高い、高イオン伝導率をもつアルカリ水溶液を電解液として使用できる、Znが資源的に豊富で安価であるなどの利点を持つため、有望な二次電池である。しかしながら、RZBの実用化を妨げている問題としては、Znの不可逆的な溶解・析出に基づく形状変化や充電中の針状結晶（デンドライト）の成長による電池の短絡、ならびにZnの析出反応の副反応で

ある水素発生反応 (HER) による充放電容量やクーロン効率の低下などが挙げられる。RZB の性能を向上させるため、これまでに 1) Zn デンドライトが形成しにくい結晶面の制御、2) Zn 電極の表面修飾によるデンドライト形成や HER の抑制、3) 電解液への添加剤の添加による  $\text{Zn}^{2+}$  の拡散速度の制御および電極近傍の水の活量の低下、4) ヒドロゲル電解質の使用によるデンドライト成長による電池の短絡の抑制、などのような検討が行われてきた。しかしながら、これらの対策は中性あるいは弱酸性電解液を対象としたものが主であり、強アルカリ電解液中での電池性能の改善に関する研究報告は少ない。

本論文では、強アルカリ電解液中での Zn 析出・溶解挙動の改善ならびに強アルカリ電解液を用いる RZB の性能向上の指針を示すことを目的として、まず KOH 水溶液の濃度が Zn 析出・溶解挙動に及ぼす影響について調べた。次に、KOH 水溶液への添加剤の影響について調べるため、天然高分子化合物の一つであり強アルカリ水溶液中でも比較的強い安定性をもつデンプンを添加剤として用いたときの Zn 析出・溶解挙動ならびに Zn/Zn 対称セルの充放電特性を調べ、デンプン添加剤の効果を明らかにした。さらに、デンプンを水中で加熱するとゲル化することに着目し、デンプンと KOH 水溶液からヒドロゲル電解質を作製することを検討した結果、ヒドロゲル電解質膜の作製に成功した。このヒドロゲル電解質膜中での Zn 析出・溶解挙動を調べるとともに、ヒドロゲル電解質膜を用いた擬固体 Zn/MnO<sub>2</sub> 二次電池を構築し、充放電特性を明らかにした。

本論文は 5 章からなり、各章の内容は以下のとおりである。

第 1 章は、本論文の緒言であり、研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、まず、異なる濃度の ZnO を溶解させた 1~13.5 M KOH 水溶液の密度、粘度、イオン伝導率を測定し、密度と粘度は KOH 濃度および ZnO 濃度の増加とともに増加したのに対し、イオン伝導率は ZnO 濃度の増加とともに低下し、KOH 濃度が 7 M のときに極大値をもつことを明らかにした。また、ラマンスペクトル測定において、亜鉛酸イオンに帰属される 470 cm<sup>-1</sup> のピーク強度は、KOH 濃度によらず、ZnO 濃度と直線関係を示すことを明らかにした。(13.5 M KOH + 1.7 M ZnO) 水溶液、(13.5 M KOH + 0.6 M ZnO) 水溶液、(7 M KOH + 0.6 M ZnO) 水溶液中での電流走査測定より限界拡散電流を求めたところ、ZnO 濃度の最も高かった (13.5 M KOH + 1.7 M ZnO) 水溶液中で最も高い限界拡散電流値をもつことが分かった。また、クロノアンペロメトリーより求めた亜鉛酸イオンの拡散係数も (13.5 M KOH + 1.7 M ZnO) 水溶液の場合に最も高い値を示すことを見出した。Cu/Zn セルの充放電サイクル試験において、(7 M KOH + 0.6 M ZnO) 水溶液を用いた場合には 86 時間で短絡が発生したが、(13.5 M KOH + 1.7 M ZnO) 水溶液を用いた場合には 200 時間以上安定な充放電挙動を示し、高いクーロン効率すなわち可逆的な Zn 析出・溶解反応を維持することを明らかにした。

第 3 章では、安価、無毒で環境にやさしい天然高分子化合物であるデンプンのアルカリ電解液の添加剤としての効果を調べた。0.1 g mL<sup>-1</sup> のデンプンを含む (4 M KOH + 0.3 M ZnO) 懸濁液 (Starch-1) 中でサイクリックボルタモグラム (CV) 測定を行ったところ、Zn の析

出・溶解に基づく一対の酸化還元ピークが観察され、還元波と酸化波の電気量の比較から、Starch-1 中の方が (4 M KOH + 0.3 M ZnO) 水溶液中より Zn の析出・溶解反応の可逆性が高いことを見出した。また、Zn 析出後の X 線回折測定および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察より、Starch-1 中での Zn 析出は Cu 基板により平行な方向に成長していることを明らかにした。Zn/Zn 対称セルを用いた充放電サイクル試験において、Starch-1 を用いた場合には 90 時間以上短絡せずに安定な充放電挙動を示すことを見出した。さらに、Ag/Pt セルを用いた in-situ 電気化学ラマンスペクトル測定の結果から、デンプンが電極表面に吸着して亜鉛酸イオンの吸着を抑えることならびに Zn 析出時に電極近傍の水の活量が低下することを見出した。以上の結果から、アルカリ電解液に添加されたデンプンは Zn の析出形態を制御し、水の活量を低下させることにより HER を抑える効果があることを明らかにした。

第 4 章では、 $0.2 \text{ g mL}^{-1}$  のデンプンを含む (4 M KOH + 0.3 M ZnO) 懸濁液を適量シャーレに入れ、 $50^\circ\text{C}$  で 20 時間乾燥するという簡便な方法で柔軟かつ機械的強度の強いヒドロゲル電解質膜が生成することを見出した。また、この膜の電気伝導率は水溶液に近い値を示すことを見出した。乾燥したデンプンヒドロゲル電解質膜 (SHEM) の SEM 観察とエネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析より、SHEM は多孔質構造を有し、カリウムや亜鉛などの電解質成分元素が膜中に均一に分布することを明らかにした。また、SHEM を用いた Cu/Zn セルの CV 測定より、Zn の析出・溶解反応は可逆的に進行したが、膜中の亜鉛酸イオンの拡散が遅いために酸化還元電流は小さくなることを見出した。さらに、SHEM を用いた Zn/MnO<sub>2</sub> セルを組み立て、2 C レート ( $= 616 \text{ mA g}^{-1}$ ) の比電流で充放電サイクル試験を行った結果、1 サイクル目に  $184 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電容量を示し、40 サイクル後においても 50% 以上の放電容量を保持し、95% 以上のクーロン効率を維持することを明らかにした。以上の結果より、SHEM はアルカリ亜鉛負極二次電池用の新しい固体電解質として応用可能であることを明らかにした。

第 5 章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

## 審査結果の要旨

本論文は、アルカリ亜鉛負極二次電池の性能向上において不可欠である負極での亜鉛の析出溶解特性向上のための電解質材料設計に関する研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

(1) 異なる濃度の ZnO を溶解させた 1~13.5 M KOH 溶液のラマンスペクトルの解析から、亜鉛酸イオンによる  $470 \text{ cm}^{-1}$  のピーク強度が、KOH 濃度によらず ZnO 濃度と直線関係を示すことを見出した。また、(13.5 M KOH + 1.7 M ZnO) 溶液中ではより高電流密度でもデンドライト成長が抑えられることを見出した。この電解液を用いた Zn/NiOOH セルの充放電試験では 100 サイクル以上安定に作動することを明らかにした。

(2) デンプンを  $0.1 \text{ g mL}^{-1}$  含む ( $4 \text{ M KOH} + 0.3 \text{ M ZnO}$ ) 溶液 (Starch-1) 中で測定されたサイクリックボルタモグラムの解析から、デンプンを含まない場合より Zn 析出溶解反応の可逆性が高いことを見出した。また、Starch-1 中で Cu 基板上に析出した Zn の X 線回折測定および走査型電子顕微鏡観察から、Cu 基板により平行な方向に Zn が析出することを明らかにした。Starch-1 を用いた Zn/Zn 対称セルの充放電試験では 90 時間以上短絡せずに安定に作動することを見出した。Starch-1 中での in-situ 電気化学ラマンスペクトル解析から、デンプンは Zn の析出形態の制御以外に水の活量を低下させて水素発生を抑える効果があることを見出した。

(3) デンプンを含む ( $4 \text{ M KOH} + 0.3 \text{ M ZnO}$ ) 溶液を  $50^\circ\text{C}$  でゆっくり乾燥させる方法で柔軟かつ機械的強度の高いヒドロゲル電解質膜 (SHEM) を作製することに成功した。SHEM は水溶液に近い電気伝導率を示し、乾燥後の SHEM は多孔質構造をもち電解質成分元素が膜中に均一に分布していることを明らかにした。また、SHEM を用いた Zn/MnO<sub>2</sub> セルの充放電試験では 40 サイクル後でも初期放電容量の 50 % 以上の放電容量と 95% 以上のクーロン効率を維持することを明らかにした。

以上の研究成果は、アルカリ亜鉛負極二次電池の耐久性向上にきわめて有益な知見を与えるものであり、電気化学分野の学術的な発展のみならず電池工業の発展にも貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。