

2V 以上の電圧を生じる酸・アルカリ水系電解質タンデムセルによる レアメタルフリー亜鉛空気電池

Over 2V-class rare-metal-free Zinc-air battery

comprised of acid-alkali aqueous electrolyte tandem cells

東北大学 AIMR¹, AZUL Energy 株式会社², 東北大学多元研³

○石橋孝介¹, 伊藤晃寿², 藪浩^{1,2,3}

WPI-AIMR, Tohoku Univ.¹, AZUL Energy, Inc.², IMRAM, Tohoku Univ.³

○Kosuke Ishibashi¹, Koju Ito², Hiroshi Yabu^{1,2,3}

E-mail: kosuke.ishibashi.b7@tohoku.ac.jp

背景 金属空気電池はリチウムイオン電池(Lithium-Ion Battery, LIB)に比べ大きな容量を有することから、次世代のエネルギーデバイスとして期待されている。しかしながら代表的な亜鉛空気電池の電圧は 1.4 V 程度であり、3.7 V の LIB に比べ駆動電圧が低く、出力が低いため、限られた用途にしか用いられていない。亜鉛空気電池の電圧は負極における亜鉛が電解液に溶解する電位と、正極における酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction, ORR)の電位差で決まる。そのため ORR 反応に対して高い触媒活性を有する白金族触媒が高い電圧を生じる正極触媒として知られていた。しかし資源制約があり、高価なため代替触媒が求められていた。一方、各電極における反応電位は、用いる電解質の pH に強く依存する。Fig1 に示す Pourbaix 図に示される通り、亜鉛の溶解電位はアルカリ条件下で最も低くなり、酸素の酸化還元電位は酸性条件下で最も高くなる。このことは、亜鉛負極側の電解液をアルカリ性に、正極側を酸性条件にすることが最も大きな電圧を与えることを示している。また、これまで我々は、レアメタルフリーで高い ORR 活性を示す AZaphthalocyanine Unimolecular Layer (AZUL)触媒の開発を報告している[1][2]。これらの背景から、正極に AZUL 触媒を使用し、正極側電解質、負極側電解質にそれぞれ酸性・アルカリ性を設置できるタンデム型セルを作製することにより、レアメタルフリーで高い出力電圧を持つ亜鉛空気電池の実現を試みた。

実験 AZUL 触媒と白金触媒をそれぞれ正極のカーボンシートに塗布し正極を作製した。Fig.2 に示す様に電解槽を 2 つ有し、その界面をアニオン交換膜で隔てたタンデム型セルを 3D プリンタを用いて作製した。作製したタンデム型セルに酸性電解質として 3.5 M 塩酸を、アルカリ性電解質として 6.0 M 水酸化カリウム水溶液を用いて、亜鉛空気電池としての出力特性を評価した。

結果と考察 Fig3 に示すように AZUL 触媒を用いたセルにおいて、開放電圧(OCV)2.25 V、最大出力 $P_{\max}=318 \text{ mW/cm}^2$ を達成し、Pt/C の場合(OCV=2.11 V, $P_{\max}=238 \text{ mW/cm}^2$)より高い性能であることが示された。負極の亜鉛重量あたりの最大容量は 1,139 mWh/g(Zn)であった。また、白金などの貴金属は強塩酸水溶液中で塩化物となり分解するため、十分な触媒活性が得られないのに対し、金属錯体系の触媒分子を用いた AZUL 触媒は強塩酸水溶液中でも安定であり、安定した放電特性を示すことを実証した[3]。

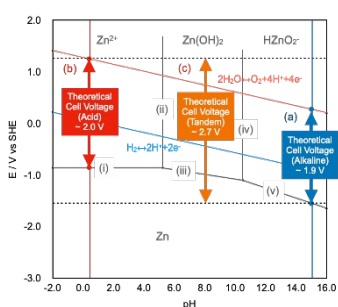


Fig.1 Pourbaix diagram of Zn and hydrogen and oxygen generation potentials from water. There are various Zn dissolution process depending on pH.

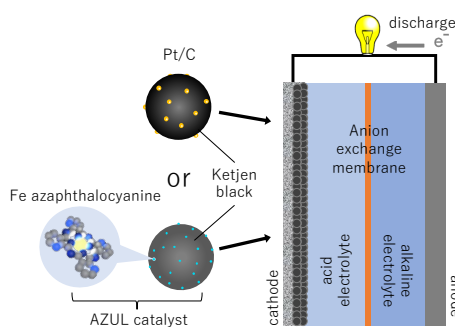


Fig.2 Schematic diagram of acid/alkali aqueous electrolyte tandem cell.

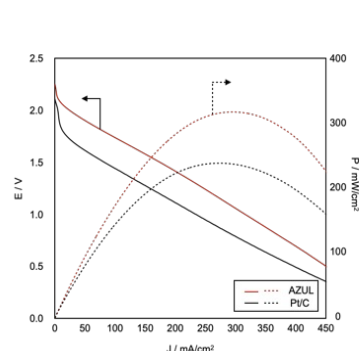


Fig.3 I-V-P polarization curves of tandem Aqueous Electrolyte Zn-air Cells

Ref. [1] H.Abe, et al., *NPG Asia Mater.* 11, (2019).[2] H.Yabu, et al., *ACS Applied Energy Materials.* 4(12), 14380-14389 (2021).[3] K.Ishibashi, et al., *APL Energy*. in press.