

Na 含有二元塩水溶液中における Zn の析出形態制御と水系二次電池への応用

(信大工) ○土金 滉希・清水 雅裕・新井 進

Morphology Control of Zn deposition by Binary Na-Zn Aqueous Electrolytes and Its Application to Secondary Batteries (*Department of Materials Chemistry, Shinshu University*)

○Koki Tsuchikane, Masahiro Shimizu, Susumu Arai

Zn as a negative electrode for rechargeable batteries is attractive because of its high theoretical capacity. There is, however, critical issue about deposition morphologies; Zn grows like mossy or dendritic structures at low or high current densities, respectively. In this study, we tried to improve the morphology by coexistence of Na ions and to operate a positive electrode material of Na-ion batteries for the realization of low cost and high safety batteries. Zn ions in 1 m ZnCl₂ are mainly stabilized as [Zn(H₂O)₆]²⁺ with positive charges while Zn ions 1 m ZnCl₂ with 6 m NaCl behave as anionic [Zn(Cl)_n(H₂O)_{6-n}]²⁻ⁿ complex. The electrostatic repulsion between the [Zn(Cl)_n(H₂O)_{6-n}]²⁻ⁿ and a working electrode with a negative charge is considered to be responsible for the large overpotential. We plant to discuss the deposition morphologies obtained from the electrolytes. *Keywords* : Zinc; Deposition Morphology

資源制約を受けない Zn は、水系で析出-溶解可能かつ体積および重量当たりの理論容量が比較的大きく、魅力的な蓄電池負極材料の 1 つである。しかしながら、低電流密度下では苔状に、高電流密度域ではデンドライト状に成長する。これが寿命低下の原因となるため、Zn を取り扱ううえでその析出形態の制御は必要不可欠である。我々は、これと Na イオン電池正極材料とを組み合わせた低コストかつ高い安全性を兼ね備えた蓄電池を検討している。本研究では、NaTFSA または NaCl を添加した二元塩型水系電解質溶液を用いて、Zn 析出形態の改善と同時に Zn イオン存在下における正極動作の検討を行った。Zn(TFSA)₂ または ZnCl₂ を 1 mol kg⁻¹ (m) 溶解した系に同種のアニオンを有する Na 塩を 6 m 添加した系における Zn 析出挙動を Fig. 1 に示す。Na 塩を含まない系では、Zn 塩の対アニオンに依存せず、Zn の析出電位は同程度であった。これは、対アニオンに関わらず、いずれの系でも Zn²⁺ が主に [Zn(H₂O)₆]²⁺ として存在することに起因する。他方、NaTFSA 共存下では析出電位が正側にシフトしたのに対し、ZnCl₂ を含む系では負側にシフトした。ZnCl₂ 共存下では、[ZnCl₄]²⁻ の状態で存在することをラマン分光解析により確認しており、負に帯電する Pt 電極との静電的な反発により正電荷として存在する他の系と比較して最も負側で析出反応が進行したものと推察される。当日は、析出形態に与える効果についても議論する。

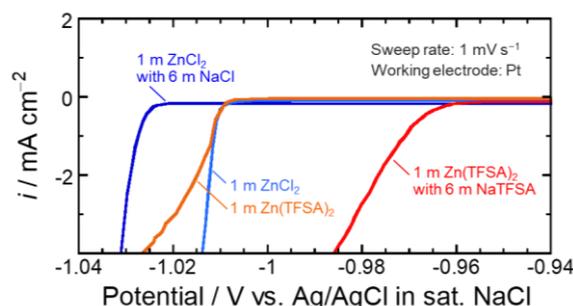


Fig. 1 Linear sweep voltammograms for Zn-deposition on a Pt electrode in aqueous electrolytes with and without Na-salt (NaCl or NaTFSA).