

〈特別研究課題〉 陰陽イオンの同時移動・反応を利用する  
安全・安価・高速充放電可能な蓄電池  
助成研究者 名古屋工業大学 川崎 晋司



## 陰陽イオンの同時移動・反応を利用する 安全・安価・高速充放電可能な蓄電池

川崎 晋司  
(名古屋工業大学)

Safe, low cost, fast-charging secondary batteries using  
simultaneous moving and redox reactions of cations and anions

Shinji Kawasaki  
(Nagoya Institute of Technology)

### Abstract :

We report the electrochemical properties of zinc-iodine batteries with single-walled carbon nanotube (SWCNT) electrodes in pH 4-12 aqueous electrolytes. It was found by Raman scattering experiments that iodine encapsulation in SWCNTs by electro-oxidation of iodide ions is possible in both acid and basic aqueous solution. The observed cyclic voltammograms related to redox reactions of iodine at SWCNT electrode in both acid and basic aqueous electrolyte were almost the same regardless of the pH values of the electrolytes. It indicates that the insertion and extraction of iodine molecules to/from SWCNTs had reversibly occurred in the same manner independently of the electrolyte pH. It was revealed by charge-discharge experiments of full-cell zinc-iodine batteries with zinc metal anode and SWCNT cathode, that the batteries can work well even in basic electrolytes and that the electro-motive force of the battery increases with increasing the pH value. However, it was also found that the charge-discharge potential hysteresis of the zinc electrode becomes larger in basic electrolytes probably due to the limited recharge-ability of zinc ion complexes in the basic electrolytes.

### 1. はじめに

環境・エネルギー問題の根本的な解決策は化石燃料社会からクリーンな再生可能(自然)エネルギー

ギー社会への移行である。それを実現するには単にエネルギー源を化石燃料から自然エネルギーにシフトするだけではなく、自然エネルギーの不安定な出力を安定化させる蓄電池が必要である。この蓄電池としてリチウムイオン電池(LIB)が取り上げられることが多いが、「安全性」「充放電速度」「コスト」の観点から依然として課題が残っている。具体的には、LIBに可燃性の有機溶媒が使用され発火・爆発事故を起こしていることはよく知られている。この有機溶媒中のイオンの移動速度が小さいことと電極反応が遅いことから基本的にLIBは高速充放電できず、自然エネルギーの急速バックアップが困難である。さらに、LIBにはコバルトなどのレアメタルが使用され、コスト高になっている。

本論文ではLIBが抱える課題を解決し、自然エネルギーのバックアップに求められる安全、安価、高速充放電可能な大規模二次電池をこれまでの電池にない『陽イオンと陰イオンを同時に動かし、貯蔵する』という新しい二次電池について述べる。具体的には、正極反応として単層カーボンナノチューブ(SWCNT)内のヨウ素のレドックス反応( $2I^- / I_2$ )を、負極反応は金属亜鉛のレドックス反応( $Zn^{2+} / Zn$ )を利用する[1-5]。電解液は $ZnI_2$ の水溶液を用いることで安全性とイオンの移動度を高める。この電池を動かすうえでカギとなるのが正極のSWCNTの反応である。

SWCNTは1993年に発見されて以来、その特異な構造や優れた物理化学特性により注目され活発に研究が行われてきた[6, 7]。SWCNTの特性の中でもチューブ内にさまざまな分子を内包できることは他の材料にはない特異なものである。SWCNTの内包はスミスにより $C_{60}$ が内包されることが報告されて以来、他のフラーレン分子( $C_{70}$ などの高次フラーレン、金属内包フラーレンなど)、水分子、有機分子( $\beta$ カロテン、TCNQなど)、無機分子(硫黄、リンなど)と広範な分子の内包が可能であることがわかっている[8-13]。こうした分子の内包は多くの場合、ガス反応(内包分子を昇華させSWCNTチューブ内に析出)により行われる。しかし、私の研究室でSWCNTを電極とし、ヨウ化物イオンを含む水溶液中で電極電位をヨウ素の酸化還元平衡電位より正にするとヨウ化物イオンが酸化されてヨウ素2原子分子( $I_2$ )となったうえでチューブ内に内包されることを2013年に見出した[14]。この電解酸化法によるヨウ素内包は簡便であるだけでなく高速内包が可能、内包量の制御が容易であるという利点を有している[15-17]。

本研究ではこのヨウ素の電解酸化内包をより積極的に利用し、新しい水溶液二次電池を開発しようというものである。上記したヨウ素-亜鉛電池を実現するうえで問題となるのは電解液のpHである。私たちの研究室でこれまで実施してきたヨウ素の電解酸化内包はいずれもアルカリ金属ハライド(具体的にはLiI, NaI, KI)水溶液であり中性である。一方、上記した $ZnI_2$ の水溶液は弱酸性である。また、金属亜鉛電極を使用するにはアルカリ性水溶液のほうが電極電位を下げ電池の起電力を高めることができるので有利である。しかし、すでに述べたようにpH制御した溶液でのヨウ素の電解酸化内包についてはこれまで実験されていない。そこで、まず、pH 4-12でSWCNTにヨウ素の電解酸化内包が可能であるかどうかを調べ、続いてヨウ素-亜鉛電池の基本特性について研究を行った。

## 2. 試料および実験方法

実験に使用したSWCNTは平均直径約2.5 nmのものである。SWCNT試料は適切な精製処理を行い不純物金属を取り除いた。SWCNT試料のキャラクタリゼーションはTEM (JEOL JEM-z2500),

Raman (JASCO NRS- 3300), XRD (BL- 18C at the Photon Factory in High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba, Japan) などにより行った。

ヨウ素の電解酸化内包実験およびCV実験はSWCNT作用極、Pt対極、Ag/AgCl参照極を用いた3電極式セルにより行った。電解液はKI水溶液にKOHあるいはHClを加えることによりpH制御した。SWCNTのヨウ素内包はRaman、XRDなどにより行った。

次に、ヨウ素亜鉛電池の充放電実験をSWCNT正極と亜鉛箔負極の2電極式セルにより行った。電解液はZnI<sub>2</sub>溶液にKI溶液を加えたものにKOHでpH制御したものを使用した。

### 3. 実験結果

図1はSWCNT電極のヨウ素の電解酸化内包実験前後のラマンスペクトルである。電解酸化前には低波数側にはピークは観測されていない。これはこのSWCNTの直径が約2.5 nm と大きいため、Radial Breathing Mode (RBM) のピーク位置が測定範囲外(100 cm<sup>-1</sup>以下)になっているためである。一方、電解酸化を行うとpHに関わらずポリヨウ化物イオンのピークが観測された。これはSWCNTのヨウ素内包がpHによらずに可能であることを示すものである。すなわち、pH 4-10の電解液中のヨウ化物イオンを酸化して中性のI<sub>2</sub>分子としたのち、SWCNTのチューブ内に取り込むことができるということである。

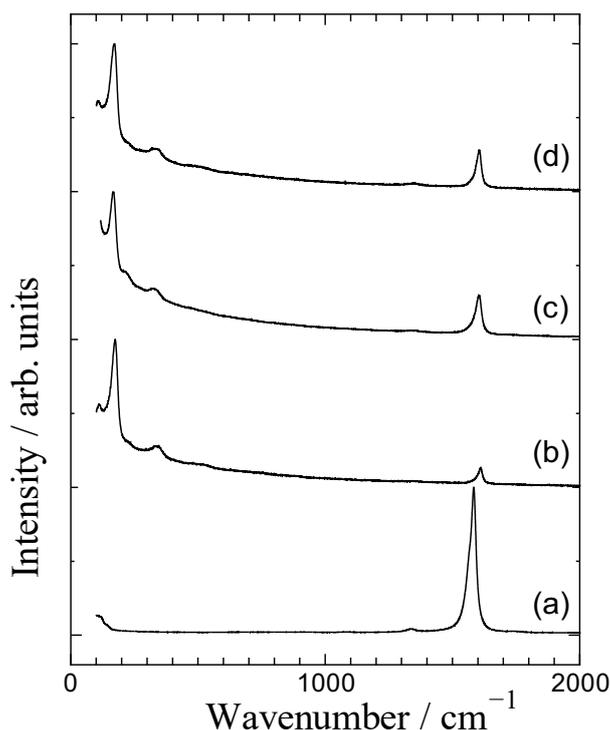


図1. (a) 未反応SWCNTs と (b) pH 4, (c) pH 7, (d) pH12の電解液中でヨウ素の電解酸化内包処理を行ったSWCNT試料のラマンスペクトル。

次に、いったん取り込んだI<sub>2</sub>分子をヨウ化物イオンに還元してSWCNTから吐き出すことができるかどうかを検討した。この検討はCV実験で行った。図2に示すようにpHによらず、ほぼ同じ形状の可逆反応を示すCVが観測された。つまり、いったん正電位付与でSWCNTに取り込まれたヨウ素分子は負電位印加により還元されヨウ化物イオンとなることが確認された。

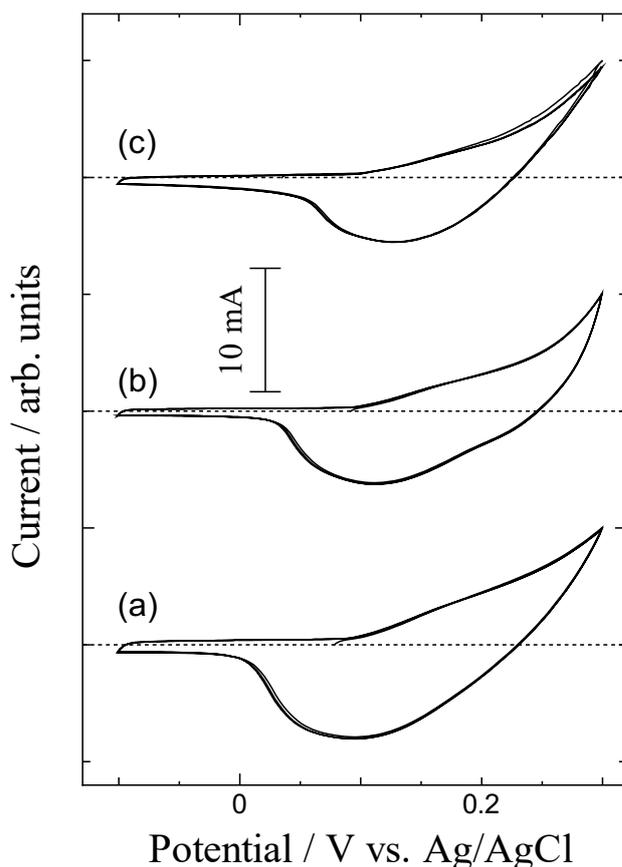


図2. (a) pH 4, (b) pH 7, and (c) pH 12 電解液中で測定したSWCNT電極のCV図。ヨウ素のレドックス反応に対応する酸化電流、還元電流が可逆的に観測されている。

ここまでの実験から電解液のpHによらずヨウ素のレドックス反応をSWCNT内で行うことが可能であることが確認できた。次に亜鉛負極と組み合わせて充放電実験を実施した。まず、酸性条件下では可逆な充放電を繰り返すことが困難であることがわかった。これは、酸性溶液中で金属亜鉛が不安定であるためと考えられる。一方、pH 7 と pH 12 の電解液の場合には可逆な充放電曲線が観測された(図3)。図3に示すようにSWCNT電極のヨウ素のレドックス反応はpH 7 と pH 12 のいずれの電解液でも可逆性のよい充放電曲線が観測されている。一方、亜鉛負極側の充放電曲線はpH 7 と pH 12 で大きく異なる。まず、充放電電位がpH 7 より pH 12 の場合が低くなっていることが図3からわかる。これは亜鉛のプルベ図から容易に予測されるようにpH 7 と pH 12 で充放電電位を支配する電気化学反応が変化するためである。エネルギー密度の観点からは電池の起電力が高くなるpH 12が優位ということになる。一方、放電電位と充電電位の差をみるとpH 7 より pH 12のほうが大きくなっている。この充放電ヒステリシスはエネルギーロスとなるので小さいほうが望ましく、この点ではpH 7 のほうが好ましいということになる。どうしてこのようにpHが高くなると充放電ヒステリシスが高くなるのかということについては次のように説明できる。亜鉛金属電極では放電時に金属亜鉛から亜鉛イオン( $Zn^{2+}$ )を生成する。水酸化物イオンが多数存在するアルカリ水溶液中では亜鉛イオン( $Zn^{2+}$ )は $Zn(OH)_4^{2-}$ の形で存在することとなる[18]。この $Zn(OH)_4^{2-}$ は移動度が大きく電極から遠く離れてしまう。これによって電極近傍に活物質が不足するということが起こる。また、電気化学的な亜鉛イオン( $Zn^{2+}$ )の生成後に $Zn(OH)_4^{2-}$ を経て酸化亜鉛( $ZnO$ )を形成してしまった場合は大きく電極反応の可逆性に影響をおよぼす。このようなことによりpH 12の

場合に充放電ヒステリシスが大きくなったと考えられる。

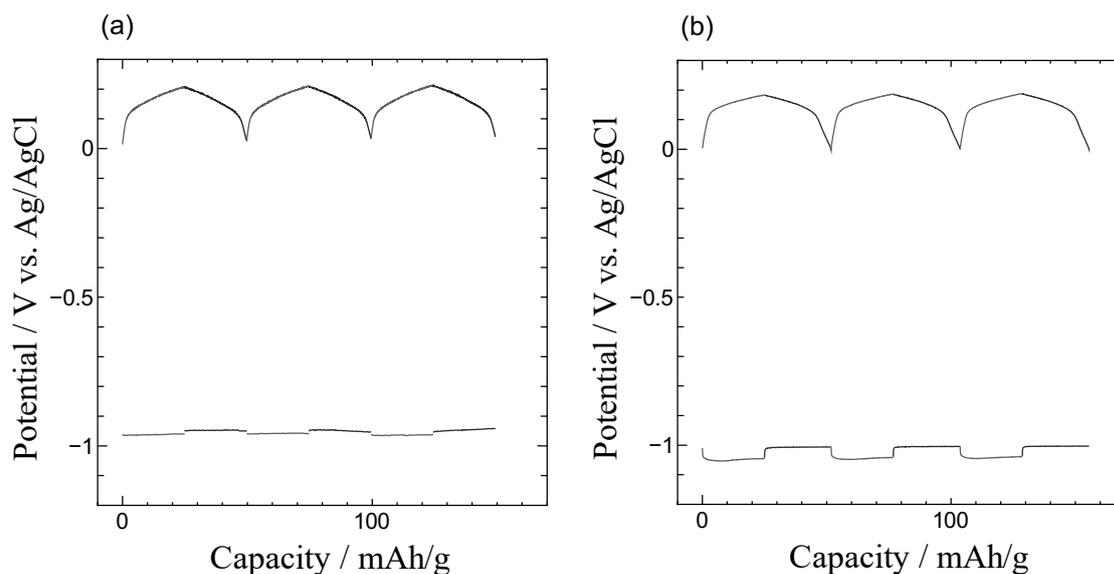


図3. (a) pH 7, (b) pH 12電解液中で測定した充電曲線(赤色)と放電曲線(青色)。いずれの実験においてもテストセルを30分間電流密度 50 mA/gで充電したのち放電試験を実施した結果である。容量は正極のSWCNT重量当たりで示している。

#### 4. おわりに

ラマン散乱実験などによりpH 4-14 の範囲でSWCNTに電解酸化によりヨウ素を内包できることを確認した。また、いったん内包したヨウ素を電気化学的に還元してヨウ化物イオンとできることをCV測定により明らかにした。これらの実験から液性によらず水溶液電解液を使用した亜鉛ヨウ素電池の正極材料としてSWCNTが使用可能であることがわかった。実際に金属亜鉛負極とSWCNT正極を組み合わせて充放電試験を行ったところ、酸性電解液では可逆性に問題がみられたが、pH 7 および pH 12 では可逆性の良い充放電曲線が観測された。より詳細に充放電特性をみると金属亜鉛側の酸化還元電位がpH 7 と pH 12 では異なるため充放電電位に違いがみられ、pH 12 のほうがより高い起電力が得られることがわかった。一方、pH 12 では電極反応の後続反応のため充放電ヒステリシスが大きいことが明らかとなった。さらに、pH 7 でのレートおよびサイクル特性を調べたところいずれもおおむね良好であることが確認された。以上のことから、アニオンとカチオンを同時移動させ同時レドックス反応させる新しい水溶液二次電池が期待通り動作することを実験的に確かめた。今後はエネルギー密度の最適化などの新しい課題に取り組んでいきたい。

#### 参考文献

1. C. Xie, Y. Liu, W. Lu, and H. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 1834, (2019).
2. Y. Li, L. Liu, H. Li, and F. Cheng, *Chem. Commun.*, **54**, 6792, (2018).
3. B. Li, Z. Nie, M. Vijayakumar, G. Li, J. Liu, V. Sprenkle, and W. Wang, *Nature Commun.*, **6**, 6303, (2015).
4. H. Pan, B. Li, D. Mei, Z. Nie, Y. Shao, G. Li, X. S. Li, K. S. Han, K. T. Mueller, V. Sprenkle, and J. Liu, *ACS Energy Lett.*, **2**, 2674, (2017).

5. F. Wang, J. Tseng, Z. Liu, P. Zhang, G. Wang, G. Chen, W. Wu, M. Yu, Y. Wu, and X. Feng, *Adv. Mater.*, **32**, 2000287, (2020).
6. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56, (1991).
7. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603, (1993).
8. B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, *Nature*, **396**, 323, (1998).
9. K. Hirahara, S. Bandow, K. Suenaga, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, and S. Iijima, *Phys. Rev. B*, **64**, 115420, (2001).
10. J. Lee, H. Kim, S.-J. Kahng, G. Kim, Y.-W. Son, J. Ihm, H. Kato, Z. W. Wang, T. Okazaki, H. Shinohara, and Y. Kuk, *Nature*, **415**, 1005, (2002).
11. Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, and K. Matsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2863, (2002).
12. K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 437.
13. M. Shiraishi, S. Swaraj, T. Takenobu, Y. Iwasa, M. Ata, and W. E. S. Unger, *Phys. Rev. B*, **71**, 125419, (2005).
14. H. Song, Y. Ishii, A. Al-zubaidi, T. Sakai, and S. Kawasaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 5767, (2013).
15. Y. Taniguchi, Y. Ishii, A. Al-zubaidi, and S. Kawasaki, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17**, 1901, (2017).
16. N. Kato, Y. Ishii, Y. Yoshida, Y. Sakamoto, K. Matsushita, M. Takahashi, R. Date, and S. Kawasaki, *ACS Omega*, **4**, 22547, (2019).
17. Y. Yoshida, Y. Ishii, N. Kato, C. Li, and S. Kawasaki, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 20454, (2016).
18. J. Shin, J. Lee, Y. Park, and J. W. Choi, *Chem. Sci.*, **11**, 2028, (2020).